

Entwicklung neuer chiraler Ruthenium- Metathese(prä)katalysatoren

vorgelegt von
Diplom-Chemiker Axel Kannenberg
aus Berlin

Fakultät II – Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. –

genehmigte Dissertation

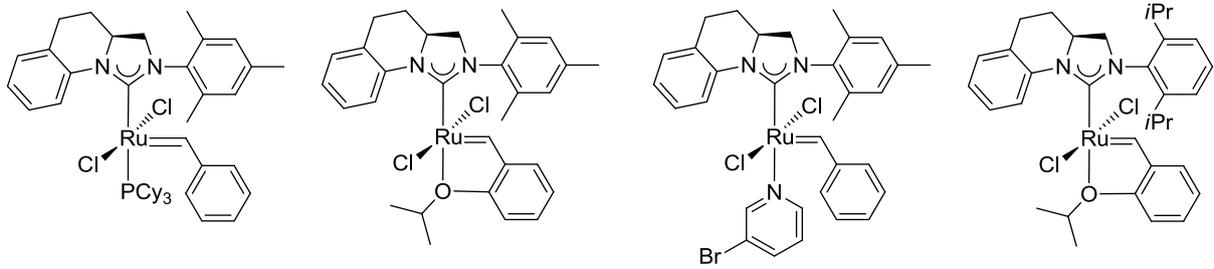
Promotionsausschuss:

Vorsitzender:	Prof. Dr. rer. nat. Thomas Friedrich
Berichter/Gutachter:	Prof. Dr. rer. nat. Siegfried Blechert
Berichter/Gutachter:	Prof. Dr. rer. nat. Bernd Schmidt

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 23.11.2012

Berlin 2012

D83



Ru-7

Ru-8

Ru-10

Ru-12

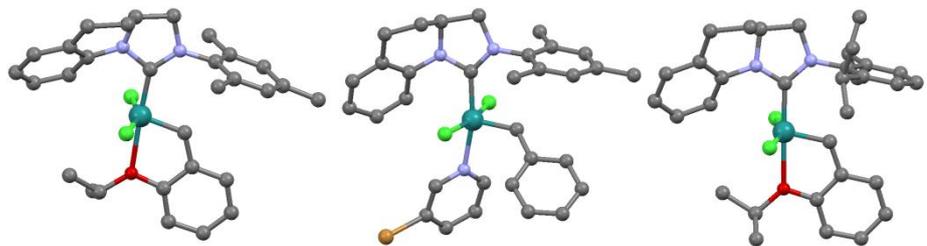


Abbildung 1. Im Rahmen dieser Arbeit synthetisierte enantiomerenreine Rutheniumkomplexe mit Strukturformeln und Kristallstrukturen.

Abstract:

In this work, an efficient approach for the synthesis of imidazolinium salts was developed, which serve as precursors for new types of enantiomerically pure *N*-heterocyclic carbene ligands (NHCs) based on a tetrahydroquinoline motif. This procedure has been successfully applied for the synthesis of four different NHC precursors. Moreover, two indoline-based imidazolinium salts have been synthesized under optimized conditions.

All ligand precursors have in common that the NHC backbone is monosubstituted and carries two different *N*-substituents, and this construction principle constitutes a new approach for the introduction of the chiral information. At least one of the *N*-substituents corresponds to an aryl group that is covalently bound to the ligand backbone. As a consequence of this particular arrangement the ligand is twisted, and a rotation around the C–N bond is prohibited.

Employing these NHCs, highly enantiomerically pure ruthenium complexes have been synthesized. Due to the particular structure of the ligand, the chirality transfer to the metal center is very efficient. Further, the degree of the twist of the backbone-bound *N*-aryl ligand is a measure for the efficiency of the chirality transfer to the metal center.

The (pre-)catalysts were employed for the asymmetric ring-opening cross metathesis (AROCM), and their efficiency for this reaction was investigated. When styrol and trimethylallylsilane (ATMS) were used as cross partners, good and excellent enantioselectivities of the corresponding AROCM products are observed. Moreover, this is the first example in which ATMS has been used as a cross partner in an asymmetric metathesis reaction. Further, the most active (pre-)catalyst was also employed for the asymmetric ring-closing metathesis (ARCM). When ATMS was used as an additive, a highly reactive ruthenium-alkylidene species was formed *in situ*, and the ARCM products were formed with high enantiomeric excess. However, in the asymmetric cross metathesis, the ruthenium complexes under investigation did not exhibit any reactivity.

The last part of this thesis deals with the question if ruthenium-hydride complexes can be synthesized using the chiral NHC ligands synthesized in this work. NMR studies indicate the formation of this kind of complexes, but the isolation and characterization was not possible. Nevertheless, the *in-situ* generated hydride species were investigated concerning their capability for racemic resolution concerning a double-bond isomerization reaction. However, considerable enantioinductions were not detected.

Zusammenfassung:

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein effizienter Zugang zu Imidazoliniumsalzen als Vorläufer für neuartige enantiomerenreine *N*-heterocyclische-Carben-Liganden (NHC) auf Tetrahydrochinolinbasis entwickelt. Das Verfahren wurde erfolgreich zur Synthese von vier NHC-Vorläufern angewendet. Des Weiteren wurden zwei Imidazoliniumsalze mit einem Indolingerüst unter optimierten Bedingungen dargestellt. Alle Ligandenvorläufer zeichnen sich durch ein neuartiges Konzept zur Installation der chiralen Information aus und besitzen ein monosubstituiertes Rückgrat, sowie zwei unterschiedliche *N*-Substituenten. Dabei ist mindestens einer dieser Substituenten eine Arylgruppe, die mit dem Rückgrat verbunden ist, wodurch eine Verdrillung erreicht und eine Rotation um die *C*-*N*-Bindung verhindert wird.

Unter Verwendung dieser NHCs wurden hoch enantiomerenreine Rutheniumkomplexe dargestellt; aufgrund der Struktur der Liganden wurde ein effizienter Chiralitätstransfer auf das Metall ermöglicht. Es zeigte sich, dass die Verdrillung des mit dem Rückgrat verbundenen *N*-Aryls ein Maß für die Effektivität des Chiralitätstransfers auf das Metallzentrum darstellt.

Die erhaltenen (Prä)katalysatoren wurden in der asymmetrischen Ringöffnungskreuzmetathese-Reaktion (AROCM) eingesetzt und ihre Effektivität untersucht. Unter Verwendung von Styrol und Trimethylallylsilan (ATMS) als Kreuzpartner wurden die entsprechenden AROCM-Produkte in guten bis exzellenten Enantioselektivitäten erhalten. Zudem wurde erstmals ATMS als Kreuzpartner in der asymmetrischen Metathesereaktion verwendet. Darüber hinaus wurde der (Prä)katalysator mit der höchsten Aktivität in der asymmetrischen Ringschlussmetathese-Reaktion (ARCM) untersucht. Mit ATMS als Additiv wurde *in situ* eine hoch reaktive Ruthenium-Alkyliden-Spezies gebildet, und das ARCM-Produkt wurde mit hohen Enantiomerenüberschüssen erhalten. In der asymmetrischen Kreuzmetathese zeigten die untersuchten Rutheniumkomplexe hingegen keine Aktivität.

Im letzten Teil der Arbeit wurde untersucht, ob die Darstellung eines Ruthenium-Hydrid-Komplexes mit einem der synthetisierten chiralen NHC-Liganden durchführbar ist. NMR-Studien deuten auf die Bildung eines solchen Komplexes hin, eine Isolierung und Charakterisierung war jedoch nicht möglich. Die *in situ* generierte Hydrid-Spezies wurde hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit für die kinetische Racematspaltungen bezüglich einer Doppelbindungsisomerisierungsreaktion untersucht. Es konnte dabei jedoch keine nennenswerte Enantioinduktion festgestellt werden.

Danksagung

Die Liste derer, denen ich danken möchte ist lang. Beginnen möchte ich bei Herrn Prof. Dr. Siegfried Blechert, dem ich für das Angebot danke, diese Arbeit unter seiner Leitung und unter optimalen Rahmenbedingungen anfertigen zu dürfen. Die stete Diskussionsbereitschaft, die Geduld, aber auch die konstruktive Kritik während der Forschungsarbeit und insbesondere beim Anfertigen der Publikationen rechne ich ihm besonders hoch an.

Herrn Prof. Dr. Bernd Schmidt danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens und Herrn Prof. Dr. Thomas Friedrich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Dem Räderwerk von technischen und wissenschaftlichen Mitarbeitern danke ich für die Entlastung durch das Diskutieren und Lösen vieler kleiner bzw. großer Probleme. Namentlich möchte ich insbesondere Monika Ullrich, Roswitha Hentschel, Juana Krone, Erik Neumann, Barbara Dunker, Marianne Lehmann, Paula Nixdorf, Marina Borowski, Dr. Elisabeth Irran, Christine Klose, Dr. Maria Schlangen und Dr. Reinhard Zeisberg erwähnen.

Für das Korrekturlesen dieser Arbeit und der vorangegangenen Veröffentlichungen bin ich meinen Kollegen Burkhard, Steffen, Johanna, Lennart, Anke, Lenny, Kim und Kristin zu tiefstem Dank verpflichtet.

Für die Unterstützung bei den ersten eigenständigen Schritten im Labor bedanke ich mich bei Marta, Daniel, Stefan, Marianna und Lukas.

Für Einblicke in die Gasphasenchemie danke ich Burkhard und Robert.

Nachhaltig geprägt hat mich insbesondere die großartige Laborgemeinschaft, die durch bedingungslosen Zusammenhalt gekennzeichnet war. Über die Fachgespräche und die Unterstützung im Arbeitsalltag hinaus entstanden so besondere Beziehungen. Lukas, Marta, Bubu, Johanna, Lennart, Lenny, Yue, Steffen, Huan, Jens, Moritz, Dominik, Anke und Kristin, es war und ist ein schöner Weg mit euch.

Folgende Menschen haben mir beim Schöpfen neuer Kräfte geholfen: Silke, Thomas, Sieglinde, Ralf, Tony, Elke, Josef und Nine.

Für die Führung, das Vertrauen, die Geduld, die Unterstützung und das Auffangen in allen Lebenslagen, vor allem dann, wenn es nicht bequem war, danke ich meinen Eltern.

Inhaltsverzeichnis

I. Einleitung	1
II. Allgemeiner Teil	5
1. Neue, chirale Ruthenium(prä)katalysatoren für Metathesereaktionen	5
1.1. Chirale Ruthenium(prä)katalysatoren in der asymmetrischen Metathesereaktion	5
1.2. Zielsetzung und Konzept für neue asymmetrische Metathese(prä)katalysatoren auf Rutheniumbasis	10
1.3. Darstellung der enantiomerenreinen Ligandenvorläufer auf Tetrahydrochinolinbasis.....	12
1.4. Darstellung der enantiomerenreinen Ligandenvorläufer auf Indolinbasis.....	30
1.5. Darstellung der Rutheniumkomplexe.....	34
1.6. Charakterisierung der Rutheniumkomplexe	41
1.7. Zusammenfassung.....	47
2. Anwendung der neuen (Prä)katalysatoren in asymmetrischen Metathesereaktionen.....	49
2.1. AROCM.....	49
2.2. ARCM.....	73
2.3. (A)CM.....	75
2.4. Zusammenfassung.....	76
3. Chirale Ruthenium-Hydrid-Komplexe	78
3.1. Darstellungsversuche von Ruthenium-Hydrid-Komplexen.....	78
3.2. Anwendung des in situ erzeugten Hydrid-Komplexes.....	83
3.3. Zusammenfassung.....	84

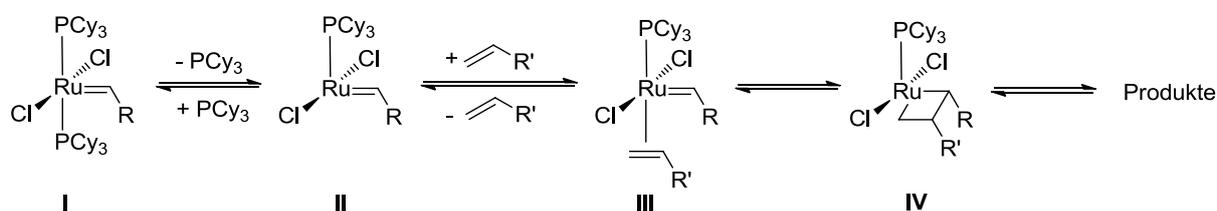
III. Experimenteller Teil	85
1. Allgemeines	85
2. Versuchsvorschriften und spektroskopische Daten	89
2.1. Vorschriften zu Kapitel 1.3: Ligandenvorläufer auf Tetrahydrochinolinbasis.....	89
2.2. Vorschriften zu Kapitel 1.4: Ligandenvorläufer auf Indolinbasis.....	110
2.3. Vorschriften zu Kapitel 1.5: Darstellung der Rutheniumkomplexe.....	118
2.4. Vorschriften zu Kapitel 2.1: AROCM.....	125
2.5. Vorschriften zu Kapitel 2.2: ARCM	147
2.6. Vorschriften zu Kapitel 3.1: Darstellungsversuche zum Ruthenium-Hydrid-Komplex	148
2.7. Vorschriften zu Kapitel 3.2: Isomerisierungsreaktionen	149
IV. Anhang	153
1. Abkürzungsverzeichnis	153
2. Kristallographische Daten.....	155
3. Literaturverzeichnis.....	203

I. Einleitung

Die Ursprünge der Olefinmetathese reichen bis in die fünfziger Jahre zurück, wo erstmalig ungesättigte Nebenprodukte bei der Ziegler-Natta-Polymerisation von Norbornen beobachtet wurden, deren Entstehung zunächst nicht erklärt werden konnte.^[1] Primär handelt es sich um den wechselseitigen Austausch der „Alkylideneinheiten“ an Olefinen, was sich in der Namensgebung dieses neuen Reaktionstypus, „Olefinmetathese“ (griechisch *meta*: Wechsel und *thesis*: Position), widerspiegelt.^[2] Der von Chauvin postulierte Reaktionsmechanismus wurde dadurch bestätigt, dass erste Metallalkylidenkomplexe dargestellt werden konnten und nachgewiesen wurde, dass diese metallorganischen Verbindungen im Katalysezyclus der Olefinmetathese auftreten.^[3] Der Mechanismus besteht aus einer Abfolge von [2+2]-Cycloadditions- und -reversionsschritten.^[4] Diese Erkenntnisse führten zu einer raschen Entwicklung wohldefinierter Metathese(prä)katalysatoren. Die bis dahin bekannten frühen Übergangsmetallkomplexe waren allerdings sehr empfindlich gegenüber Sauerstoff und Wasser, was sowohl die Handhabung als auch die Lagerung unter Inertbedingungen erforderte.^[5] Zudem weisen die lewissauren Metallzentren dieser Verbindungen eine hohe Affinität zu lewisbasischen funktionellen Gruppen auf, was oftmals zur Katalysatorinhibierung führt.^[6] Katalysatoren basierend auf Metallen der Gruppe VIII des Periodensystems (z.B. Ruthenium) sind hingegen sogar für die Olefinmetathese in protischen Lösungsmitteln geeignet.^[7] Verglichen mit den frühen Übergangsmetallen sind die späten Übergangsmetalle wie Ruthenium nach dem HSAB-Konzept eher weich und treten demnach bevorzugt mit weichen Lewisbasen in Wechselwirkungen. Dies erklärt, dass die Ruthenium(prä)katalysatoren eher mit Olefinen als mit harten lewisbasischen Funktionalitäten reagieren.^[6] Allerdings zeigen Rutheniumkomplexe gegenüber Olefinen eine geringere Reaktivität als Molybdänkatalysatoren. Ihre Beständigkeit in Gegenwart von Sauerstoff und Wasser, sowie die Toleranz gegenüber einer Vielzahl von funktionellen Gruppen begründen jedoch die Motivation, neue Metathese-Katalysatoren auf der Basis von Ruthenium zu entwickeln.^[8] In Folge dieser Entwicklung wurde 1995 die Darstellung des mittlerweile kommerziell erhältlichen *Grubbs*-Katalysators der ersten Generation, **G-I** (Abb. 5), publiziert^[9]

Mechanistische Untersuchungen zum Ablauf der Metathesereaktion belegen, dass die reversible Dissoziation eines der beiden Phosphanliganden (**I** → **II** + PCy₃ in Schema 2) den

bevorzugten initialen Schritt darstellt.^[10] Die so gebildete hochaktive 14-Valenzelektronen (VE)-Spezies **II** wird durch Assoziation eines Olefinmoleküls unter Ausbildung des π -Komplexes **III** stabilisiert. Durch die Komplexbildung wird das Olefin aktiviert und die Bildung des Metallacyclobutans **IV** ermöglicht. Die anschließende [2+2]-Cycloreversion und Dissoziation des Produktes (Olefin) regeneriert einen aktiven 14-VE-Metallkomplex.^[11] Die katalytischen Eigenschaften des 14-VE-Schlüsselintermediates sind im Wesentlichen durch die sterischen und elektronischen Eigenschaften der am Rutheniumzentrum verbleibenden Liganden (insbesondere auch des Phosphans) bestimmt.



Schema 2. Dissoziativer Mechanismus der Olefinmetathese unter Rutheniumkatalyse.

Durch Variation der Substituenten am Phosphan konnten Liganden unterschiedlicher Lewisbasizität erhalten werden, wobei sich zeigte, dass Phosphane mit größerer Lewisbasizität eine Erhöhung der Elektronendichte am Metall bewirken und so zu einer beschleunigten Initiierung und Steigerung der Reaktivität führen.^[8c,9a,12]

Während Phosphane gute Donorliganden sind, weisen *N*-heterocyclische Carbene (NHCs) weitaus bessere σ -Donoreigenschaften (Lewisbasizität) auf.^[13] Daher rückten NHCs mit der Zeit in den Fokus als Liganden für neue, aktivere Metathese(prä)katalysatoren.^[14] Die resultierenden Komplexe weisen äußerst stabile Metall-NHC-Bindungen auf, wodurch die entsprechenden 14-VE-Spezies (nach Dissoziation eines Phosphanliganden) besser stabilisiert sind.^[15] Die Verwendung hemilabiler Ligandensysteme, d.h. solcher, die einen schwächer koordinierenden Phosphanliganden und einen „fest“ gebundenen NHC-Liganden beinhalten, führte letztendlich zu Rutheniumkatalysatoren, die in ihrer Reaktivität mit den Molybdänkomplexen vergleichbar sind.^[16] Als prominentestes Beispiel ist hier der Komplex **G-II** (Abb. 5) zu nennen.

Neben den elektronischen Unterschieden ist auch der sterische Einfluss von Phosphanen und NHCs auf das aktive Metallzentrum grundsätzlich verschieden (siehe Abb. 4). Es existieren verschiedene Modelle zur Beschreibung der sterischen Effekte, die die

Unterschiede in der Katalysatoreffizienz erklären können. Die Substituenten an Phosphanliganden sind kegelförmig um das aktive Zentrum herum angeordnet, wobei der *Tolmansche Kegelminkel* θ ein Maß für den sterischen Anspruch des Liganden darstellt.^[17] Die an den Stickstoffatomen von NHCs gebundenen Substituenten hingegen zeigen in Richtung des Metalls und wirken daher „metallumgebend“. Der sterische Anspruch wird durch das sogenannte *Percent Buried Volume* $\%V_{Bur}$ gut beschrieben.^[18] Durch die unterschiedliche Ausrichtung und Flexibilität der Substituenten (Phosphan vs. NHC) wird das Metallzentrum verschiedenartig abgeschirmt, was z.B. den Substrateintritt und somit Reaktivität und Selektivität beeinflussen kann.

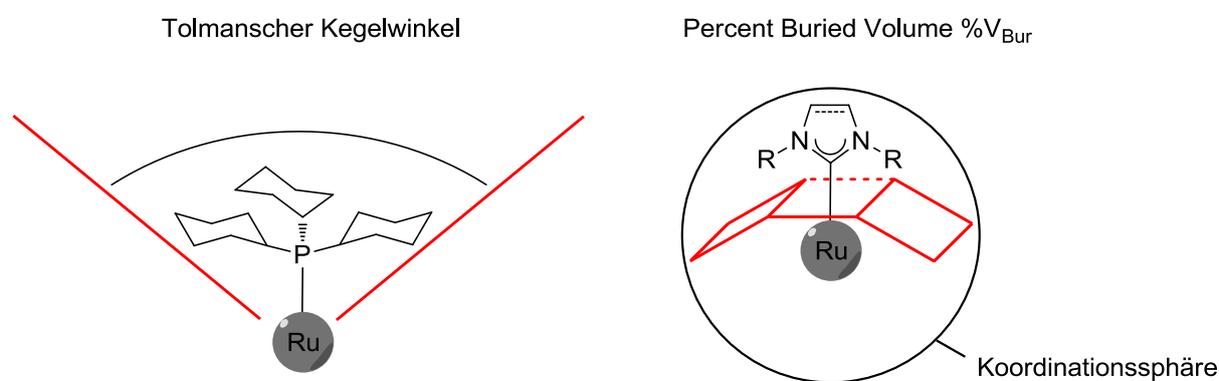


Abbildung 4. Sterische Beanspruchung der Koordinationssphäre von Ruthenium durch Phosphan- bzw. NHC-Liganden.

Weitere Ruthenium(prä)katalysatoren wurden durch Variation der Alkylideneinheit erhalten. Daraus resultierten bspw. die stabilen Indenylidenkomplexe der ersten (**F-I**) und zweiten Generation (**F-II**), die bei Metathesereaktionen bei hohen Temperaturen zum Einsatz kommen (Abb. 5).^[19] Der Katalysator **H-I** wurde durch Einführung einer bidentaten Alkylideneinheit erhalten (Abb. 5).^[20] Der letztere Katalysatortyp ermöglicht den Aufbau hochsubstituierter Doppelbindungen und die Verwendung von elektronenarmen Olefinen in der Metathesereaktion. Eine Weiterentwicklung stellt der Metallkomplex **H-II** (Abb. 5) dar, wobei der Phosphanligand durch einen NHC-Liganden ersetzt wurde.^[21]

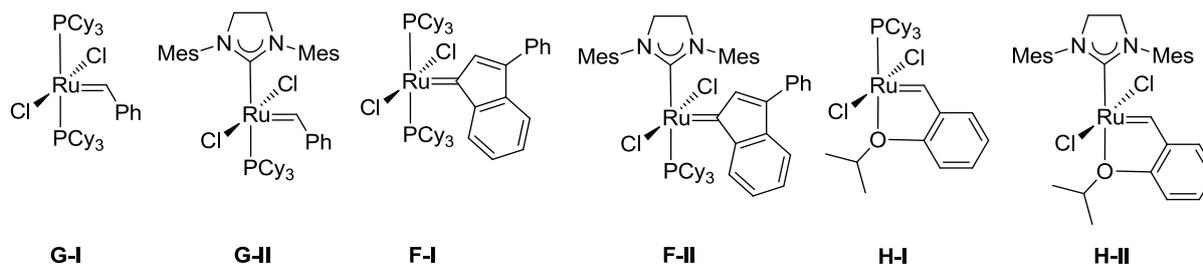


Abbildung 5. Wichtige Ruthenium(prä)katalysatoren für die Metathesereaktion.

Die vorgestellten Komplexe (Abb. 5) gehören zu den erfolgreichsten Katalysatoren für die Olefinmetathese und illustrieren (aufgrund ihrer unterschiedlichen Reaktivität, Selektivität und Stabilität) die Entwicklung der Metathesereaktion.^[22] Diese zählt neben den palladiumkatalysierten Kreuzkupplungen, zu einer der wichtigsten Methoden, um C-C-Bindungen aufzubauen, sowohl in großtechnischen Prozessen, als auch für den Aufbau komplexer Moleküle im Feinchemikalienbereich.^[9d,23]

Unabhängig von diesen Erfolgen sind in der rutheniumkatalysierten Metathese viele Herausforderungen zu bewältigen. Beispielsweise werden häufig hohe Katalysatormengen zur Synthese anspruchsvoller Zielstrukturen benötigt. Dies ist ökonomisch und ökologisch problematisch, da zudem die Katalysatoren oftmals nach der Reaktion nicht wiedergewonnen werden können. Weiterhin sind nur wenige Beispiele für die gezielte Steuerung der *E/Z*-Selektivität (insbesondere *Z*) bekannt.^[24] Effiziente chirale Metathesereaktionen, die eine hohe Selektivität mit einer angemessenen Reaktivität verbinden, stellen ebenfalls eine Herausforderung dar. Aufgrund der hohen Substratspezifität existiert kein universeller Metathesekatalysator. Daher ist es nötig, neue Katalysatoren zu entwickeln, um die hier im Ansatz dargestellten Probleme anzugehen.

II. Allgemeiner Teil

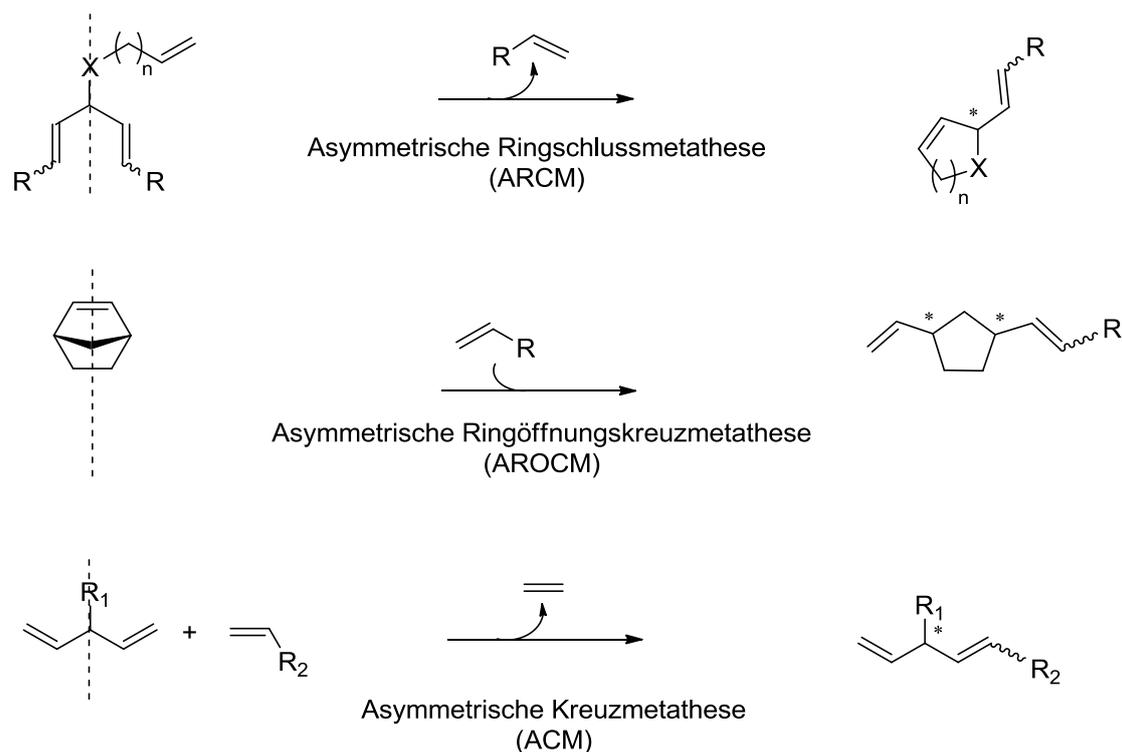
1. Neue, chirale Ruthenium(prä)katalysatoren für Metathesereaktionen

1.1. Chirale Ruthenium(prä)katalysatoren in der asymmetrischen Metathesereaktion

Der Aufbau von enantiomerenreinen Verbindungen ist wichtig für die Natur- und Wirkstoffsynthese, wobei die Olefinmetathese eine Möglichkeit bietet diese unter milden und neutralen Bedingungen darzustellen.^[25]

Während für chirale Substrate über diastereoselektive Prozesse die Stereoinduktion auch unter Verwendung achiraler Katalysatoren (bspw. **G-I** oder **H-II**, Abb. 5, S. 4) erfolgen kann, sind asymmetrische Metathesereaktionen, bei denen chirale, enantiomerenreine Komplexe als Katalysatoren eingesetzt werden wesentlich eleganter. Erste chirale Metathesekatalysatoren auf Basis von Molybdän wurden zur kinetischen Racematspaltung von diversen Dienen mittels Ringschlussmetathese (RCM) genutzt.^[26] Obwohl die Olefinmetathesereaktion die Verknüpfung zweier sp^2 -hybridisierter Kohlenstoffatome ermöglicht, die keine chirale Information tragen, kann eine Stereoinduktion unter Verwendung chiraler Katalysatoren durch Umsetzung prochiraler *meso*-Substrate erreicht werden. Die wichtigsten asymmetrischen Metathesereaktionen zur Desymmetrisierung prochiraler Verbindungen sind in Schema 3 dargestellt.

Wie bei achiralen Metathesereaktionen (siehe I. Einleitung, S. 4) ist auch bei den enantioselektiven Varianten der Erfolg eng mit der Entwicklung neuer, effizienterer Katalysatoren verknüpft. Die Verwendung chiraler Molybdänkatalysatoren ist umfangreich untersucht worden^[27] und spiegelt sich z.B. eindrucksvoll in der Darstellung des *Aspidosperma* Alkaloids (+)-*Quebrachamin* wider.^[28] Im Gegensatz dazu wurden enantiomerenreine Rutheniumkatalysatoren intensiv für eine Vielzahl von Substraten in der asymmetrischen Olefinmetathese untersucht, während der Schritt zur Anwendung in der Naturstoffsynthese nur in einigen wenigen Fällen realisiert wurde.^[29] Da ruthenium- und molybdänbasierte Präkatalysatoren in Bezug auf Reaktivität und die Toleranz funktioneller Gruppen komplementäre Eigenschaften besitzen, ist die Weiterentwicklung beider Komplextypen essentiell. In dieser Arbeit wird jedoch nur auf die rutheniumbasierten Komplexe eingegangen.



Schema 3. Repräsentative Beispiele der asymmetrischen Olefinmetathese zur Desymmetrisierung prochiraler *meso*-Substrate.

Die größte Herausforderung für die Entwicklung chiraler Ruthenium(prä)katalysatoren ist die effiziente Übertragung der Chiralität vom Liganden auf das aktive Metallzentrum, wobei gleichzeitig eine ausreichende Reaktivität und Stabilität erhalten werden soll. NHCs koordinieren rigide an Metallzentren und beanspruchen die Koordinationssphäre bzw. schirmen diese sterisch stark ab. Daher eignen sich chirale Varianten dieser Liganden besonders für die Darstellung enantiomerenreiner Rutheniumkomplexe als (Prä)katalysatoren für die asymmetrische Olefinmetathese. Die Stereoinformation der NHCs ist in den Seitenketten der *N*-Substituenten oder im gesättigten Rückgrat lokalisiert. Zur Synthese enantiomerenreiner Katalysatoren wurde zunächst das erstgenannte Konzept verfolgt. Dieser Ansatz erwies sich jedoch als wenig erfolgreich, da z.B. bei der ARCM oder AROCM nur mäßige bis schlechte Enantioselektivitäten erzielt wurden.^[30] Über die Einführung von stereogenen Substituenten im gesättigten Rückgrat des NHCs hingegen kann eine sterische Wechselwirkung mit den *ortho*-Substituenten von *N*-Arylen erreicht werden. Dadurch wird eine Verdrillung der *N*-Aryle erzwungen und somit durch differenzierte Abschirmung des reaktiven Metallzentrums eine Enantiodiskriminierung erreicht (Abb. 6).^[31]

Erstmalig wurde dieses Konzept 2001 in der Synthese von **Ru-1** (Abb. 6) durch *Grubbs* verwendet.^[32]

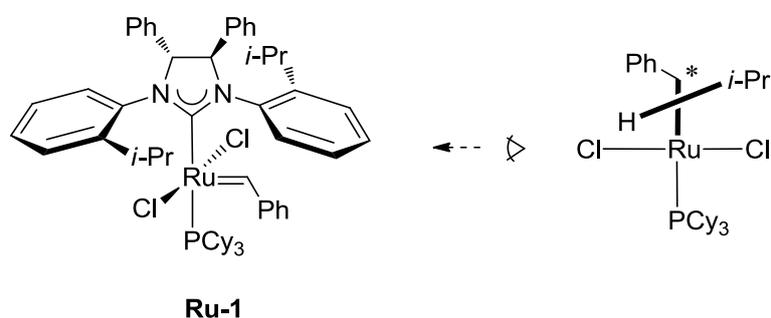


Abbildung 6. Chiraler Rutheniumkomplex **Ru-1** mit Veranschaulichung der *N*-Aryl-Verdrillung.

Die zwei Phenylgruppen im Rückgrat des NHC-Liganden treten hier mit den *i*-Pr-Substituenten in *ortho*-Position der *N*-Aryle in Wechselwirkung, sodass die Rotation um die *N*-Aryl-Bindungsachse eingeschränkt ist. Ein weiterer Vorzug dieses Ligandenkonzepts ist die Tatsache, dass zwei aromatische *N*-Substituenten verwendet werden (können), die wichtig für die Stabilität des resultierenden Rutheniumkomplexes sind. Mit diesem (Prä)katalysator wurden prochirale Triene in der ARCM-Reaktion umgesetzt und die entsprechenden Metatheseprodukte in guten Umsätzen und moderaten Enantiomerenüberschüsse (*ees*) erhalten. Die Zugabe von Natriumiodid bewirkte *in situ* den Austausch der Chloroliganden. So konnte die Enantiodiskriminierung in der ARCM deutlich gesteigert werden, da die größeren Iodidliganden in Kombination mit dem chiralen NHC das reaktive Zentrum sterisch besser differenzieren. Der Halogenaustausch bewirkte jedoch eine deutliche Verkürzung der Katalysatorlebensdauer. Somit waren höhere Katalysatorbeladungen erforderlich, um gleichbleibende Umsätze zu erhalten. Eine Weiterentwicklung dieser C_2 -symmetrischen NHC-Liganden und der entsprechenden chiralen Metathese(prä)katalysatoren führte zur Darstellung von **Ru-2** (Abb. 7, S. 9), mit einem modifizierten Substitutionsmuster in den *N*-Arylen.^[33] Unter optimierten Reaktionsbedingungen erhielt man mit diesem (Prä)katalysator gute bis moderate Enantioselektivitäten in der AROCM-Reaktion, wobei als Kreuzpartner ausschließlich Styrol verwendet wurde. Verglichen mit den chiralen Molybdänkatalysatoren zeigen Rutheniumkomplexe dieses Typs eine geringere Anwendungsbreite und Effizienz in der ARCM- und AROCM-Reaktion, konnten aber darüber hinaus erstmalig die wohl

Da das Konzept des im Rückgrat monosubstituierten NHC-Liganden eng mit dem in dieser Arbeit vorgestellten Ligandensystem verwandt ist, wird darauf erst in Kapitel 1.2. näher eingegangen. Neben einer bemerkenswerten Stabilität zeigen Komplexe wie **Ru-6** eine ausgeprägte Aktivität, die Reaktionen bei Temperaturen bis zu $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ oder Katalysatorbeladungen bis zu 0.05 mol% ermöglichen. Dies stellt einen Durchbruch in der asymmetrischen Metathese dar. Darüber hinaus wurden in der ARCM unter Zusatz von Styrenen gute Umsätze und Enantioselektivitäten erhalten. In der AROCM von Modellsubstraten konnten unter Verwendung von Styrol als Kreuzpartner exzellente Enantioselektivitäten erhalten werden.

Die dargestellte Entwicklung der asymmetrischen Ruthenium(prä)katalysatoren zeigt die Vor- und Nachteile der einzelnen Katalysatorkonzepte auf und bietet die Möglichkeit, neue Katalysatoren bezüglich ihrer Effizienz bei der Umsetzung von Standardsubstraten einzuordnen.

1.2. Zielsetzung und Konzept für neue asymmetrische Metathese(prä)katalysatoren auf Rutheniumbasis

Der Bedarf an asymmetrischen Katalysatoren für die Olefinmetathese wurde anhand der aufgezeigten Herausforderungen (siehe Kapitel I; II, 1.1) belegt und stellt die Motivation zur Synthese neuer Olefinmetathese(prä)katalysatoren dar.

Neue Varianten von interessanten Rutheniumkomplexen des Typs **A** (Abb. 9) und **Ru-6** (Abb. 8) tragen einen strukturverwandten chiralen NHC-Liganden, der maßgeblich die Effizienz der resultierenden (Prä)katalysatoren beeinflusst. Im Vergleich zu den bisher vorgestellten NHC-Konzepten, wurde dieses auf die wesentlichen Strukturmerkmale reduziert, die für Stabilität, Reaktivität und Chiralitätstransfer wichtig sind.^[39] Dabei ist der NHC-Ligand in beiden Fällen monodentat und weist eine C_1 -Symmetrie auf. Zum besseren Verständnis wird im Folgenden der Stickstoff der *N*-Substituenten, der keine chirale Information überträgt, als *N'* bezeichnet (z.B. Abb. 9, rechte Seite des Liganden, *N'*-Mesityl-Rest). Das unsymmetrische Ligandensystem trägt zwei unterschiedliche *N,N'*-Aryle, die grundsätzlich wichtig sind für die Stabilität (Vergl. *N*-Alkyl in **Ru-5**, S. 10) des resultierenden Metallkomplexes. Von zentraler Bedeutung ist dabei das ungesättigte monosubstituierte Rückgrat des NHC-Liganden. Aufgrund des fehlenden Substituenten auf

der rechten Seite im Rückgrat des NHCs (Abb. 9) ist eine orthogonale Anordnung des N' -Substituenten in Bezug zur Imidazolinebene möglich und reduziert somit die sterische Hinderung am Metallzentrum.

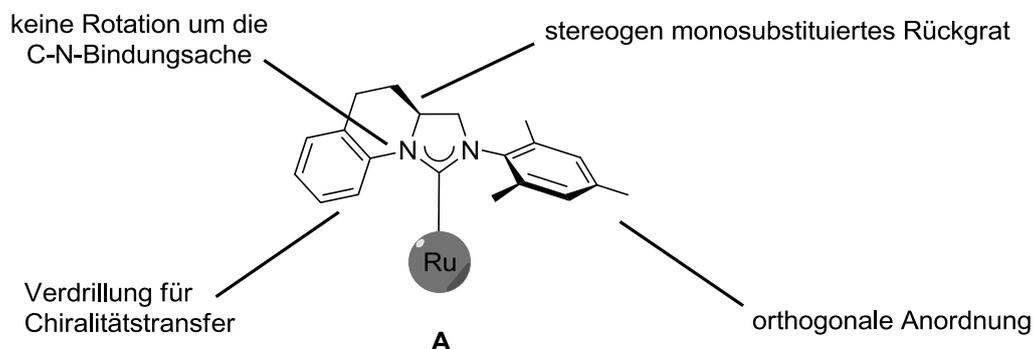


Abbildung 9. Ligandenkonzept für neue Rutheniumkomplexe des Typs **A**.

Dies ist wichtig für die Reaktivität des Katalysators, da bspw. der Substrateintritt in die Koordinationssphäre vom Ruthenium erleichtert wird. Gleichzeitig stabilisiert dieser *ortho*-substituierte N' -Aryl-Substituent die katalytisch aktive Spezies und eine Katalysatordeaktivierung durch C–H-Insertion ist nicht mehr möglich.^[40]

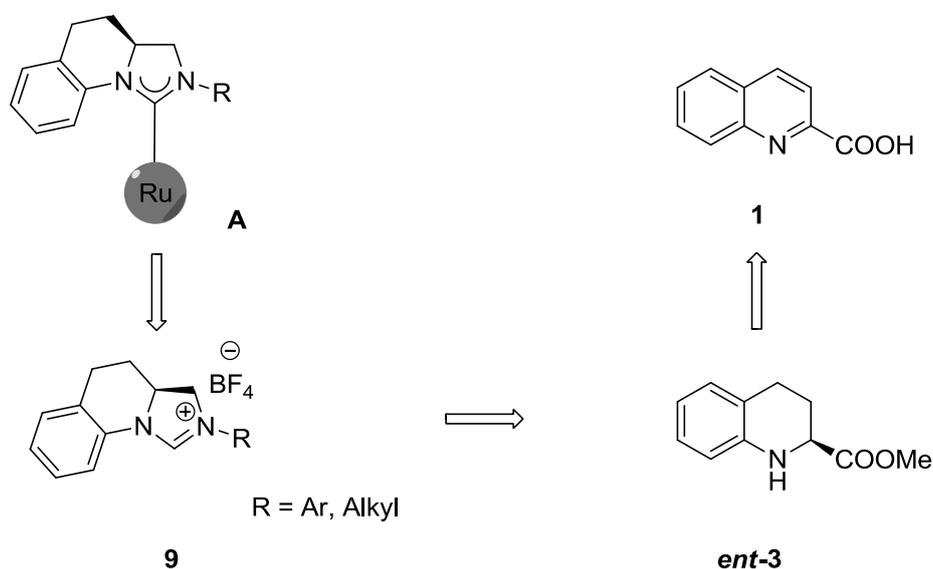
Auf der anderen Seite des Liganden befindet sich der stereogene Rückgratsubstituent. Im Fall von **Ru-6** (Abb. 8, S. 10) zwingt dieser den monosubstituierten N -Aryl-Substituenten in die Koordinationssphäre des Rutheniumzentrums und schränkt dessen Rotation ein. Betrachtet man die Komplexe des Typs **A** (Abb. 9), so ist der Rückgratsubstituent direkt mit dem N -Aryl-Substituenten verbunden. Diese Annelierung bewirkt eine starke Verdrillung des aromatischen N -Substituenten und verhindert die Rotation um die C - N -Bindungsachse, sodass ein extrem rigides System entsteht. Dadurch sollte im Vergleich zu **Ru-6** ein gesteigerter Chiralitätstransfer auf das Metallzentrum garantiert werden. Die Übertragung der Stereoinformation erfolgt dabei ohne Chelatisierung, was für die Reaktivität wichtig ist (vergl. **Ru-3**, S. 9). Dementsprechend wurde erwartet, dass unter Verwendung des NHC-Liganden aus **A** (Abb. 9), Rutheniumkomplexe darstellbar sind, die außergewöhnliche katalytische Eigenschaften in der asymmetrischen Olefinmetathese zeigen.

Zur Realisierung dieses Konzeptes sollte ein effizienter und enantiomerenreiner Zugang zu den beschriebenen potentiell-aktiven Ruthenium(prä)katalysatoren untersucht werden. Nach erfolgreicher Synthese und Charakterisierung der entsprechenden Komplexe, sollten

deren katalytische Anwendbarkeit in der asymmetrischen Olefinmetathese, speziell in den Bereichen der AROCM und ARCM, sowie der ACM erforscht werden.

1.3. Darstellung der enantiomerenreinen Ligandenvorläufer auf Tetrahydrochinolinbasis

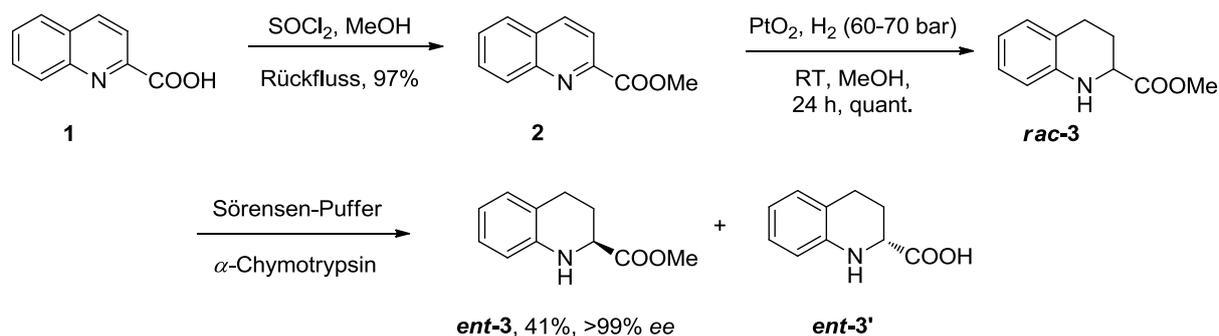
Mögliche Vorläufer für den vorgestellten NHC-Liganden sind die entsprechenden Imidazoliniumsalze, die sich durch Deprotonierung in das Carben überführen lassen (Schema 4). Die chirale Einheit des vorgestellten Ligandentyps (bzw. Salzes) wird durch ein enantiomerenreines 2-substituiertes Tetrahydrochinolin **ent-3**, das aus der käuflich erhältlichen Chinaldinsäure **1** zugänglich ist (Schema 4),^[41] eingebracht.



Schema 4. Retrosynthetischer Zugang zu NHC-Rutheniumkomplexen des Typs A.

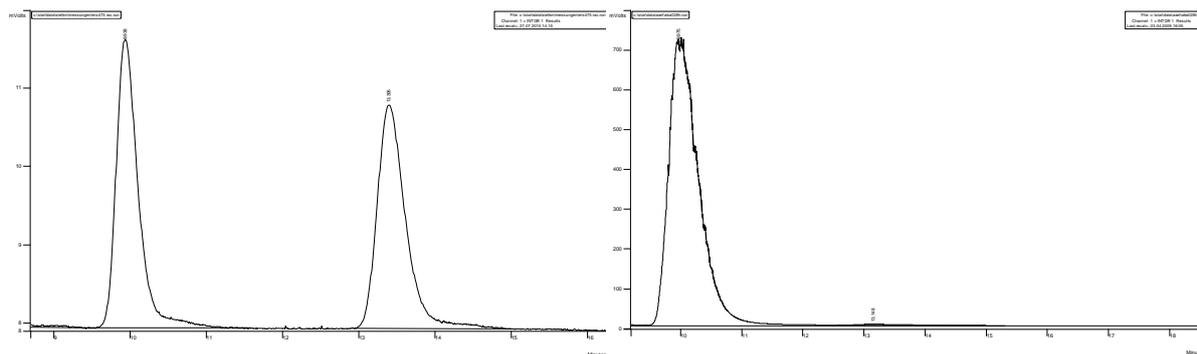
Wie im Schema 5 gezeigt, startet die Ligandensynthese mit einer Veresterung von **1** mit Thionylchlorid in Methanol zu **2** in exzellenter Ausbeute von 97%. Der racemische Vorläufer **rac-3** konnte im Anschluss in quantitativer Ausbeute durch Hydrierung an Platinoxid unter 60-70 bar Wasserstoffdruck erhalten werden.^[42] In Anlehnung an eine literaturbekannte und in unserem Arbeitskreis optimierte Methode erfolgte nun einer der Schlüsselschritte in der Synthese zu dem gewünschten Liganden.^[41,43] Der racemische Aminoester **rac-3** wurde einer kinetisch, enzymatischen Esterverseifung unterworfen. Dabei wurde das Substrat in wässrigem Sörensen-Phosphat-Puffer (0.1 M, pH 7.4) mit dem Enzym α -Chymotrypsin (0.10 mg/mg Substanz) bei 30 °C vorgelegt. Für die Reaktionsführung war eine Kontrolle des

zeitlichen Verlaufs der Enantiomerenanreicherung *via* chiraler HPLC zwingend notwendig, da in Abhängigkeit von der Enzymqualität, Enzymquelle und der Ansatzgröße starke Abweichungen in der Reaktionszeit bzw. der Enantiomerenreinheit und Ausbeute beobachtet wurden. Hohe Enantiomerenüberschüsse stellten sich erwartungsgemäß erst nach Umsätzen von >50% ein und **ent-3** konnte in 41% Ausbeute und >99% ee isoliert werden.



Schema 5. Darstellung des enantiomerenangereicherten Ester **ent-3**.

Die korrespondierende Säure **ent-3'** mit entgegengesetzter Konfiguration konnte nach Protonierung ebenfalls aus der wässrigen Phase isoliert werden, wobei keine Bestimmung der Ausbeute und der Enantiomerenreinheit erfolgte. Aussagekräftige Chromatogramme, aufgenommen mittels chiraler HPLC, von der Enantiomerenanreicherung von **ent-3** sind in Abbildung 10 zu sehen. Im linken Teil ist das Racemat des Esters und im rechten Teil **ent-3** mit einem Enantiomerenüberschuss von 99.8% dargestellt.

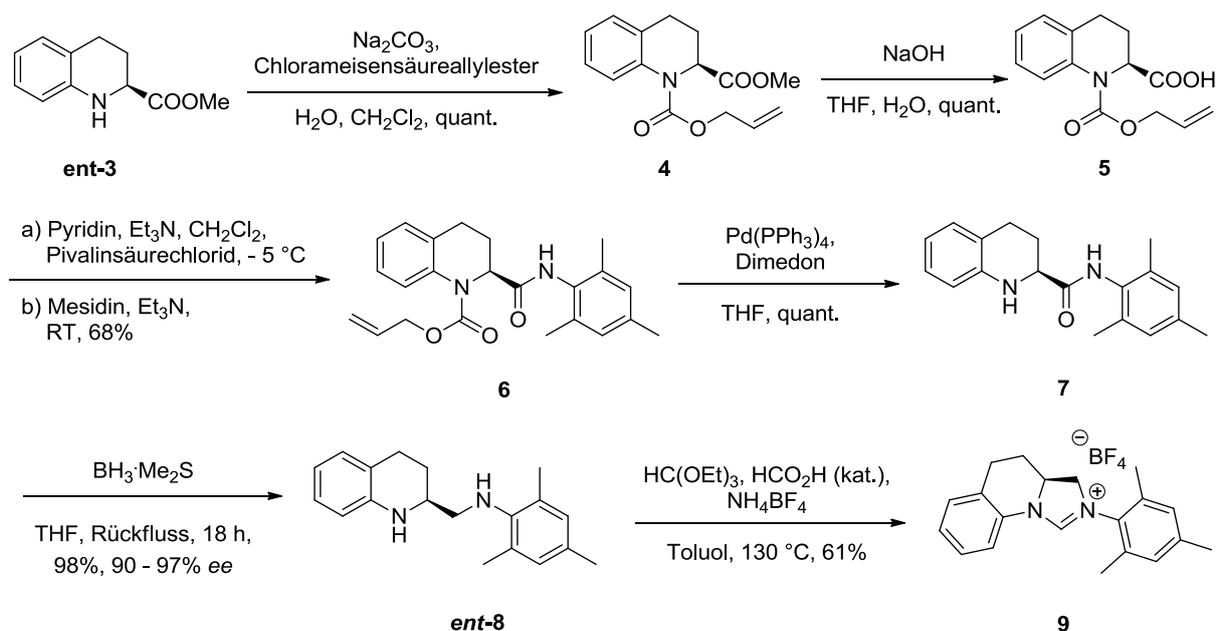


Retentionszeit [min]	Integral	Retentionszeit [min]	Integral
9.94	73767	9.98	24688786
13.4	73861	13.15	148404

Abbildung 10. Bestimmung des Enantiomerenüberschusses von **ent-3** mittels chiraler HPLC; >99% *ee*.

Basierend auf Vorarbeiten in unserem Arbeitskreis existiert eine Syntheseroute zum enantiomerenangereicherten Imidazoliniumsalz **9** ausgehend vom Ester **ent-3** (Schema 6).^[43] Nach jeweils quantitativer Alloc-Schützung des Amins in **ent-3** und Esterverseifung unter basischen Bedingungen, erfolgte die Einführung des zweiten *N*'-Aryls (Mesitylrest) *via* Amidkupplung in 68% Aubeute. Die palladiumvermittelte Alloc-Entschützung lieferte quantitativ das Amid **7**. Durch die anschließende Reduktion wurde **7** in das entsprechende Diamin **ent-8** überführt und nach literaturbekannter Vorschrift zum Carbenvorläufer als Tetrafluoroborat **9** cyclisiert.^[44]

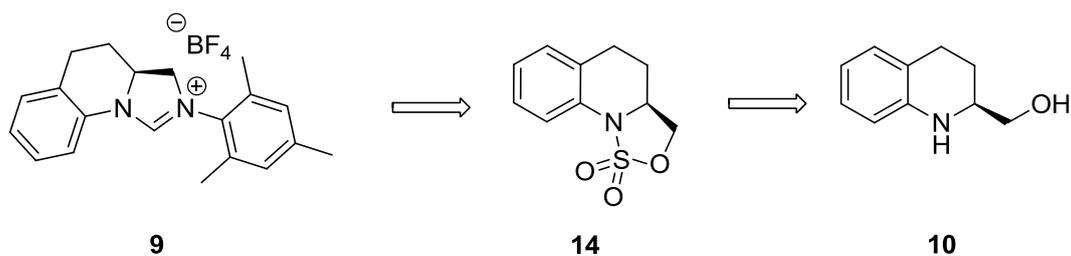
Innerhalb der Syntheseroute wurde eine partielle Racemisierung beobachtet,^[43] die auf der Stufe des Diamins **ent-8** mittels chiraler HPLC nachweisbar war. Zum einen wurde dabei eine Abnahme der *ee*-Werte auf bis zu 90% festgestellt und zum anderen wurden stark schwankende Enantiomerenüberschüsse von 90 bis 97% beobachtet. Dies ließ vermuten, dass die partielle Racemisierung während der Reduktion vom Amid **7** zum Diamin **ent-8** aufgrund der hohen Temperatur unter stark basischen Bedingungen und der langen Reaktionszeit aufgetreten ist.



Schema 6. Bekannte Synthese des Imidazoliumsalzes **9**.

Da im weiteren Verlauf der Liganden- bzw. Katalysatorsynthese keine erneute Anreicherung des gewünschten Enantiomers erfolgte, erhielt man die resultierenden Metallkomplexe in entsprechend geringer Enantiomerenreinheit. Die Verwendung dieser Metathese(prä)katalysatoren in der asymmetrischen Olefinmetathese führt somit zwangsläufig zu verfälschten bzw. nicht zu den bestmöglichen Ergebnissen in Bezug auf die Enantiodiskriminierung.

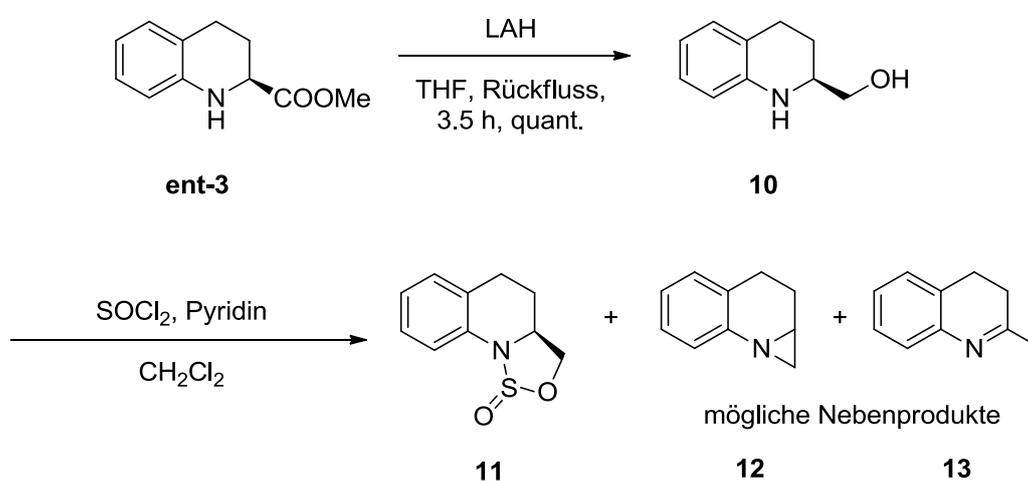
Aus diesem Grund wurde nach einer neuen Synthesemöglichkeit für **9** gesucht, die das Problem der partiellen Racemisierung umgeht bzw. minimiert und/oder eine erneute Enantiomerenanreicherung auf einer späten Stufe der Ligandensynthese ermöglicht. Darüber hinaus sollte die Einführung der *N'*-Substituenten vereinfacht und variabler gestaltet werden.



Schema 7. Retrosynthetischer Zugang zu **9** via Sulfamidat **14**.

Ein möglicher Zugang zum Imidazoliniumsalz **9**, der diese Kriterien erfüllt, verläuft über das Sulfamidat **14**, das aus dem enantiomerenreinen Aminoalkohol **10** darstellbar ist (Schema 7).^[36,45] Literaturbekannte Sulfamidate sind kristallin und somit wurde erwartet, dass **14** ebenfalls gute Kristallisationseigenschaften aufweist. So sollte an dieser Stelle der Synthese der Enantiomerenüberschuss des NHC-Liganden durch Umkristallisation erneut erhöht werden.

Ausgehend von dem enantiomerenangereicherten Ester **ent-3** wurde nach LAH-Reduktion der entsprechende Aminoalkohol **10** in quantitativer Ausbeute erhalten (Schema 8). Bei der anschließenden Cyclisierung mit Thionylchlorid zum Sulfamidit **11** nach einer arbeitskreisinternen Versuchsvorschrift (Tabelle 1; Nr. 1) war in Folge einer Konkurrenzreaktion die Bildung eines Nebenproduktes zu beobachten. Denkbar wäre hier die Bildung eines Aziridins **12** unter Abspaltung von HCl und SO₂ oder durch Eliminierung und anschließender Isomerisierung die Entstehung des Imins **13** (Schema 8). Versuche zur Darstellung des Nebenproduktes und eine Charakterisierung wurden aus zeitlichen Gründen nicht verfolgt, lediglich die Bestimmung der Molekülmasse *via* GC-MS deutet auf die Strukturen von **12** und **13** als mögliche Nebenprodukte hin.



Schema 8. Darstellung des Sulfamidits **11** mit möglichen Nebenprodukten.

Das beschriebene Produktgemisch war mittels Chromatographie nicht zu reinigen und eine weitere Umsetzung in der anschließenden Oxidation (Schema 9) schlug fehl und führte zu einer Zersetzung und einem undefinierten Substanzgemisch.

Tabelle 1. Optimierung zur Synthese des Sulfamidits **11**.

Nr.	T	Reagenzien	Anteil Nebenprod.
1	-50	1.4 eq SOCl ₂ , 5 eq Pyridin ^[b]	n.b.
2	-78	1.4 eq SOCl ₂ , 5 eq Pyridin ^[b]	30%
3	-94	1.4 eq SOCl ₂ , 5 eq Pyridin ^[b]	27%
4	0 / RT	1.4 eq SOCl ₂ , 5 eq Pyridin ^[b]	20%
5	0 / RT	1.4 eq SOCl ₂ , 25 eq Pyridin ^[b]	5%
6	0 / RT	1.4 eq SOCl ₂ , 25 eq Pyridin ^[c]	<4%

[a] bestimmt mittels GC-MS. [b] langsame Erwärmung. [c] schnelle Erwärmung.

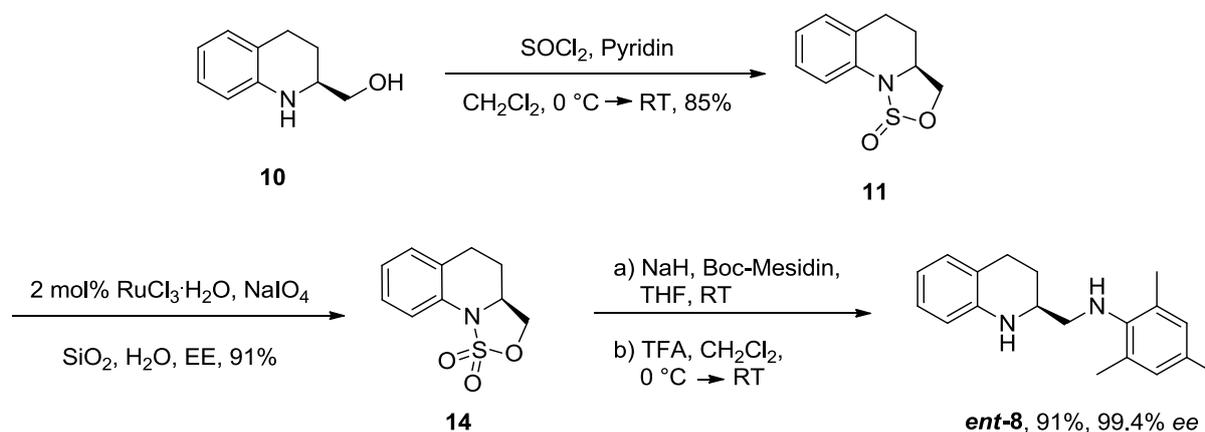
n.b.: nicht bestimmt.

Um die Nebenproduktbildung zu minimieren bzw. zu unterdrücken, war die Optimierung der Reaktionsparameter nötig, wobei die Reaktionsverläufe zur Cyclisierung von **10** nun mittels GC-MS Messungen verfolgt wurden. Ein Absenken der Reaktionstemperatur auf -78 °C führte zur Bildung des unerwünschten Nebenproduktes in 30% (Tabelle 1; Nr. 2). Eine weitere Temperaturreduzierung auf -94 °C führte nur zu einer geringen Verbesserung bezüglich der Selektivität zu **11** (Tabelle 1; Nr. 3). Erste deutliche Erfolge zur Unterdrückung der Nebenreaktion wurden durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 0 °C erzielt (Tabelle 1; Nr. 4). Kombiniert mit einer Erhöhung von 5 auf 25 Äquivalenten an Pyridin wurde fast ausschließlich das gewünschte Produkt gebildet (Tabelle 1; Nr. 5). Weiterhin erwies es sich als notwendig die Thionylchloridlösung bei 0 °C (Eisbad) schnell zur Reaktionslösung zu tropfen und anschließend das Eisbad zu entfernen, sodass sich die Reaktionslösung schnell auf Raumtemperatur erwärmen konnte (Tabelle 1; Nr. 6). Mit diesem Reaktionsprotokoll konnte die Nebenproduktbildung auf <4% (GC-MS-Detektionsgrenze) verringert werden und **11** wurde nach Chromatographie an Kieselgel in 85% Ausbeute erhalten (Schema 9).

Durch das neu eingeführte Chiralitätszentrum am Schwefel erhielt man **11** als Diastereomergemisch im Verhältnis 1.5:1 (GC-MS). In der anschließenden Oxidation wurde dieses Stereozentrum wieder aufgehoben, weshalb die Diastereoselektivität von keinem Interesse war. Als Methode der Wahl für diesen Oxidationsschritt stellte sich eine

modifizierte Vorschrift von *Hoveyda* heraus.^[45c] Dabei wurde $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in katalytischen Mengen eingesetzt und mit NaIO_4 als Cooxidanz zur aktiven Spezies Rutheniumtetroxide in Wasser oxidiert und anschließend auf Kieselgel geträgert (Schema 9). Nach Aufnahme dieser Mischung in Ethylacetat, wurde das Sulfamidit **11** bei 0°C dazugetropft. Nach beendeter Reaktion wurde das Sulfamidat **14** nach Säulenfiltration an Kieselgel- und Aluminiumoxidphase (2-teilige Filtrationssäule), zur Entfernung des Katalysators und anschließender Behandlung mit Aktivkohle als weißer Feststoff in 91% Ausbeute erhalten. Für den erfolgreichen Reaktionsausgang war zwingend auf das Verhältnis von Wasser und Kieselgel zur Trägerung des Katalysators zu achten. Als ideal erwies sich ein Massenverhältnis von 1:1.

Die nucleophile Öffnung des Sulfamidates **14** erfolgte mit Boc-aktiviertem Mesidin (*tert*-Butyl-Mesitylcarbammat). Dabei ermöglicht die Boc-Schutzgruppe eine Deprotonierung am Stickstoff mit NaH , welches nun eine ausreichende Nucleophilie aufweist, um **14** zu öffnen (Schema 9). Versuche zur Diaminbildung mit Mesidin (ohne Boc-Aktivierung) schlugen fehl.^[46] Unter Verwendung von DMF als Lösungsmittel wurde das gewünschte Diamin nach anschließender Entschützung mit TFA in einer Ausbeute von 80% nach Chromatographie erhalten.^[47]



Schema 9. Neue Syntheseroute zum Diamin *ent*-8.

Mit THF als Lösungsmittel für die nucleophile Öffnung, konnte die Ausbeute an *ent*-8 gesteigert werden. In Kombination mit einer abgeänderten Aufarbeitung, die eine Vorreinigung des Rohproduktes mittels Kugelrohrdestillation und anschließender Chromatographie nach Entschützung beinhaltet, wurde *ent*-8 in 91% Ausbeute erhalten. An

dieser Stelle der Syntheseroute wurde der Enantiomerenüberschuss des Ligandenvorläufers ermittelt. Aus Vorarbeiten war bekannt, dass auf der Stufe des Imidazoliumsalzes **9** oder der Metallkomplexe eine Bestimmung der Enantiomerenreinheit nicht möglich ist.^[43] Des Weiteren ist aus diesen Arbeiten bekannt, dass die folgende Stufe zum Carbovorläufer mit keiner partiellen Racemisierung verbunden ist, womit die ermittelten Enantiomerenüberschüsse denen der resultierenden Metallkomplexe entsprechen sollten. Relevante Chromatogramme für das Diamin **ent-8** sind in Abbildung 12 (S. 21) dargestellt. Es konnte zu diesem Zeitpunkt ein *ee*-Wert von lediglich 93.6% detektiert werden.

Wie in der Syntheseplanung vom Carbovorläufer **9** angenommen, zeigte das Sulfamidat **14** gute Kristallisationseigenschaften, was ausgenutzt werden sollte, um den Enantiomerenüberschuss auf dieser Stufe zu erhöhen. Kristalle von **14** mit entsprechender Qualität zur Bestimmung der Struktur mittels Röntgenbeugung konnten durch Umkristallisation aus Cyclohexan/Ethylacetat (1:1) erhalten werden (Abb. 11).

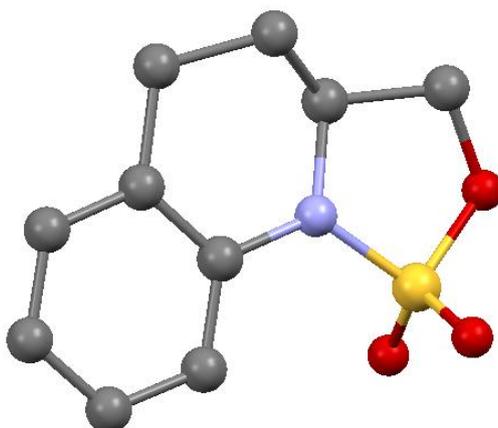
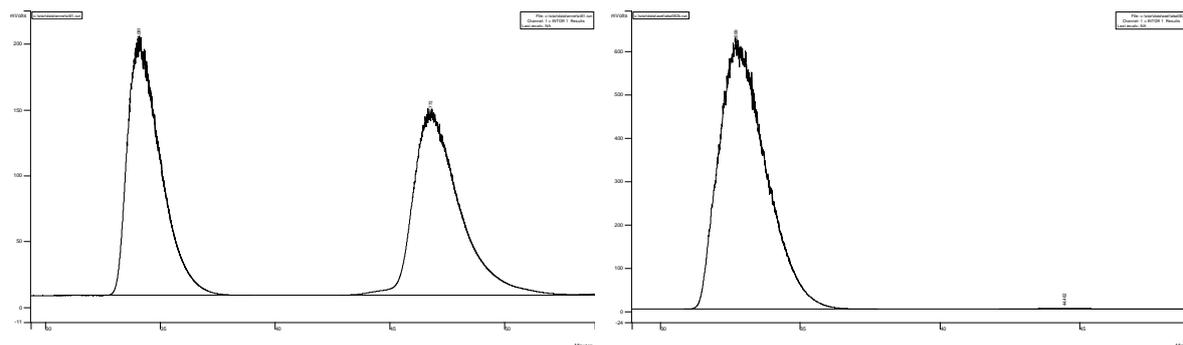


Abbildung 11. Kristallstruktur vom enantiomerenreinen Sulfamidat **14**.

Interessanterweise ist im Sulfamidat **14** lediglich eine Verdrillung des Aryls von nur 2° ($S(1)-N(1)-C(10)-C(9)$ 2.52° ; $S(1)-N(1)-C(10)-C(5)$ 178.66°) in Bezug auf die Sulfamidatebene zu beobachten. Sterische Wechselwirkungen mit den Sauerstoffatomen und die Flexibilität des gesättigten Heterocyclus könnten die nahezu planare Anordnung bewirken bzw. ermöglichen.

Neben der Möglichkeit zur Strukturanalyse sollten die erhaltenen Kristalle von **14** zum Animpfen der Kristallisationsansätze genutzt werden. Um eine Erhöhung der Enantiomerenreinheit mittels Umkristallisation in größerem Maßstab zu gewährleisten, müssen die entstehenden Kristalle monokristallin sein, sodass durch Ausbildung von Überstrukturen bevorzugt nur ein Enantiomer auskristallisiert, während das im Überschuss vorliegende Enantiomer in Lösung verbleibt. Löst man den Kristallisationsprozess durch Animpfen mit Einkristallen aus und sorgt für ein hinreichend langsames Kristallwachstum, kann die Ausbildung der Überstrukturen reversibel ablaufen und der Anreicherungsprozess über die Einstellung von Gleichgewichten optimiert werden. Nach Entfernen der Mutterlauge sollten die verbleibenden Kristalle nun eine höhere Enantiomerenreinheit als die Ausgangsprobe aufweisen. Durch mehrfache Umkristallisation war es nun möglich den Enantiomerenüberschuss auf deutlich über 99% zu erhöhen. Der *ee*-Wert konnte nicht direkt auf der Stufe des Sulfamidates **14** bestimmt werden, da sich die beiden Enantiomere mittels HPLC an chiraler Phase nicht trennen ließen. Eine Trennung war erst nach der Öffnung mit Boc-Mesidin und anschließender Entschützung mit TFA auf der Stufe des Diamins **ent-8** möglich. Nach sechsmaligem Umkristallisieren von **14** konnte so der Enantiomerenüberschuss des Diamins **ent-8** auf 99.4% *ee* (Schema 9; ursprünglich 93.6% *ee*) erhöht werden. Entsprechende Chromatogramme der racemischen, sowie der enantiomerenangereicherten Probe des Diamins **8** wurden per chiraler HPLC aufgenommen und sind in Abbildung 12 dargestellt. Die entsprechenden racemischen Proben von **rac-8** wurden durch Umsetzung von racemischen Proben des Sulfamidates **14** mit Boc-aktiviertem Mesidin erhalten.

Da das Sulfamidat **14** als Feststoff sowie in Lösung thermisch sehr stabil war und daher kaum Zersetzungsprozesse während des Umkristallisierens auftraten, konnten die gesammelten Rückstände aus den Mutterlauge nach dem gleichen Verfahren, aber mit deutlich mehr Wiederholungen ebenfalls angereichert werden. So konnte die Schlüsselverbindung **14** für die Ligandensynthese mit hohen *ee*-Werten im Multigrammmaßstab erhalten werden.



Retentionszeit [min]	Integral	Retentionszeit [min]	Integral
34.08	19353450	32.70	72202032
46.77	19629456	44.46	212685

Abbildung 12. Chromatogramme der racemischen und enantiomerenangereicherten Probe von Diamin **8** (*ent*-**8**, 99.4% *ee*).

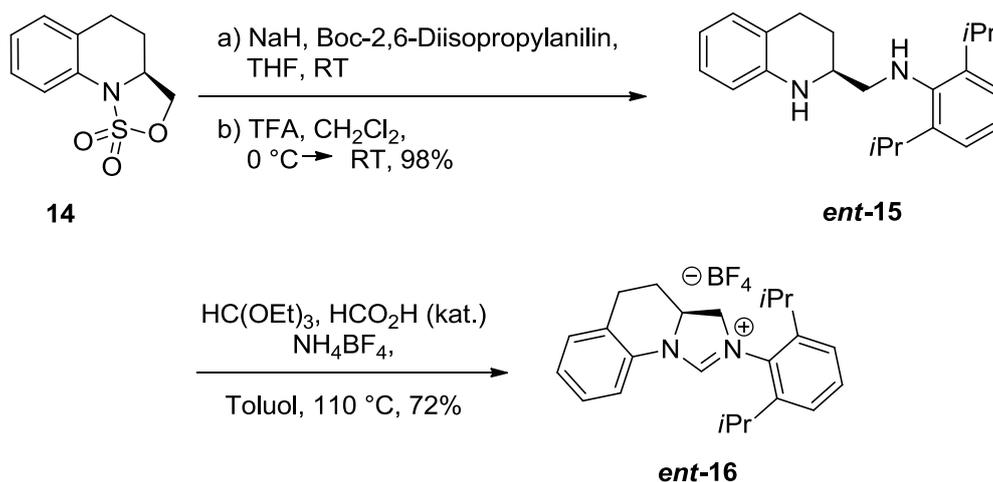
Im weiteren Verlauf der Ligandensynthese (Schema 6, S. 15) zeigte sich, dass die Bildung des Imidazoliniumsalzes **9** stark von der Reinheit des eingesetzten Diamins *ent*-**8** abhing. Die abgeänderte Aufreinigung des Diamins *ent*-**8** führte somit nicht nur zu verbesserten Ausbeuten von *ent*-**8**, sondern es konnte ebenfalls eine deutliche Steigerung der Ausbeute bei der Cyclisierung zu **9** beobachtet werden. Ein Absenken der Reaktionstemperatur von 130 °C auf 90 °C bewirkte, dass der entstehende Carbenvorläufer bereits in dem unpolaren Reaktionsmedium als weißer Feststoff ausfiel. Dies ermöglichte eine effektivere Aufarbeitung von **9**. Nach Filtration und Waschen des verbleibenden Feststoffes mit Toluol, wurde dieser in CH₂Cl₂ aufgenommen, mit Aktivkohle behandelt und anschließend wieder filtriert. Nach Zugabe von Cyclohexan wurde vorsichtig am Rotationsverdampfer das Dichlormethan abdestilliert, bis eine Kristallisation einsetzte. Nach Filtration wurde der Rückstand mit Ethylacetat gewaschen. Das resultierende kristalline Imidazoliniumsalz **9** wurde in 89% Ausbeute erhalten (bisher 61%). Der aufwendige Reinigungsprozess des Carbenvorläufers erwies sich als notwendig, da die Generierung des Carbens, sowie der Ausgang der Ligandenaustauschreaktion massiv von Verunreinigungen gestört wurde, die z.T. unter der Detektionsgrenze der NMR-Spektroskopie lagen.

Ein weitere Motivation für die neue Syntheseroute zum Ligandenvorläufer **9** war die Option auch andere *N'*-Substituenten einführen zu können.

Durch die Verwendung von 2,6-Diisopropylphenyl (dipp) als *N'*-Aryl-Substituent sollte der sterische Anspruch des NHC-Liganden im resultierenden Ruthenium(prä)katalysator variiert werden. So sollte die Initiierung durch Dissoziation eines anderen Liganden (Phosphan oder Ether) unter Ausbildung der 14-VE-Spezies begünstigt werden und man erhoffte sich eine veränderte Reaktivität. Mit achiralen Metathese(prä)katalysatoren, die einen C_2 -symmetrischen gesättigten NHC-Liganden mit dipp-Resten tragen,^[48] wurden interessante Ergebnisse in diastereoselektiven Olefinmetathesen erzielt.^[49] Daher wurde vermutet, dass die Einführung dieses Substituenten in das vorgestellte Ligandengerüst einen positiven Einfluss auf die Selektivitäten in asymmetrischen Metathesereaktionen haben könnte.

Der entsprechende Ligandenvorläufer **ent-16** ist in Schema 10 dargestellt. Durch nucleophile Öffnung des Sulfamidates **14** nach der optimierten Methode, jedoch unter Verwendung von Boc-aktiviertem 2,6-Diisopropylanilin, war das Diamin **ent-15** zugänglich. Aufgrund sterischer Effekte verlief die Entschützung für dieses Substrat nicht so problemlos wie im Fall für **ent-8** (Schema 9, S. 18). Erst eine deutliche Erhöhung der Anteile an Säure (TFA) und erweiterte Reaktionszeiten führten zu einem vollständigen Umsatz und das entsprechende Diamin **ent-15** konnte nach Chromatographie an Kieselgel in 98% Ausbeute erhalten werden.

Die folgende Cyclisierung mit Triethylorthoformiat, NH_4BF_4 und katalytischen Mengen an Ameisensäure zum Imidazoliniumsalz **ent-16** verlief problemlos. Kristalle geeigneter Qualität zur Bestimmung der Struktur mittels Röntgenbeugung konnten durch Umkristallisation aus Aceton/MTBE erhalten werden (Abb. 13). Relevante Bindungslängen, -winkel und Torsionswinkel zur Diskussion der Struktur von **ent-16** im Vergleich zum gesättigten, symmetrischen 1,3-Dimesityl-4,5-dihydroimidazoliumchlorid **17** (NHC-Ligandenvorläufer) sind in Tabelle 2 aufgeführt.^[50]



Schema 10. Enantiomerenreine Darstellung vom Carbenvorläufer **ent-16**.

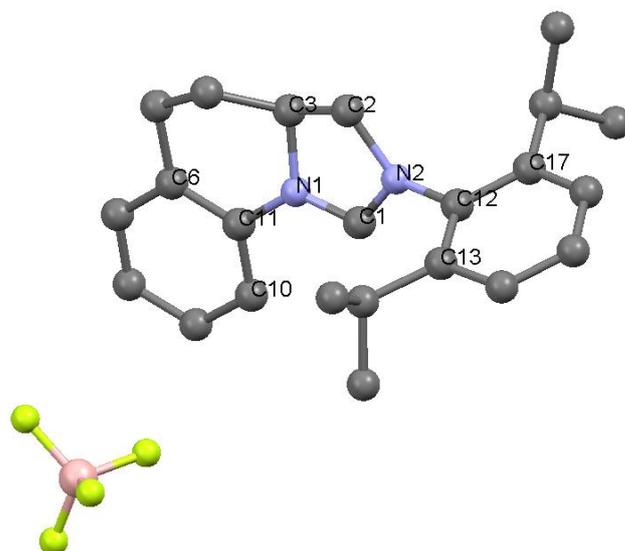


Abbildung 13. Molekülstruktur des Imidazoliumsalzes **ent-16**, bestimmt mittels Röntgenbeugung.

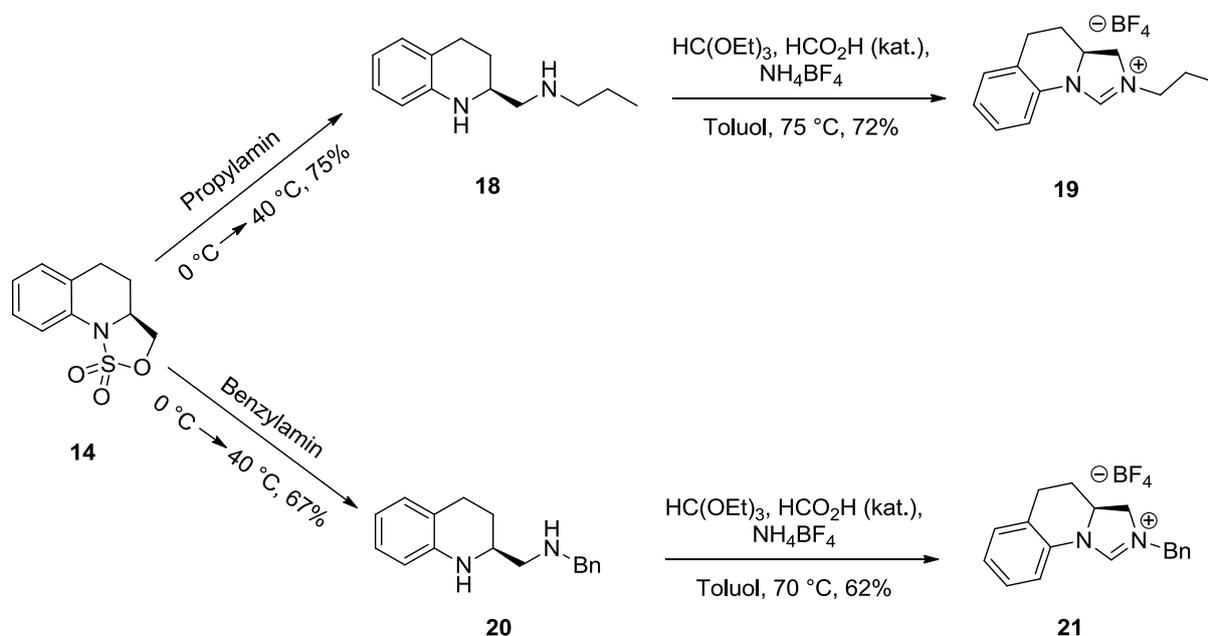
Die Bindungslängen im Imidazoliumring von **ent-16** sind vergleichbar mit denen der achiralen Verbindung **17**, wobei die Bindung im Rückgrat (C(2)-C(3)) etwas länger ist (Nr. 1 bis 5). Die C(1)-N-Bindungslängen zeigen einen deutlichen Doppelbindungsanteil und der entsprechende Bindungswinkel (Nr. 1, 2 und 8) ist aufgeweitet und somit ist der Imidazoliumring in **ent-16** schwach verzerrt. Des Weiteren verdeutlichen die Torsionswinkel, dass dieser Ring nicht planar, sondern verdrillt vorliegt (Nr. 9 und 10). Vergleicht man die *N,N'*-Arylbindinglängen (Nr. 6 und 7), so sind nur geringfügige Unterschiede festzustellen. Durch das monosubstituierte Rückgrat ist wie erwartet eine orthogonale Anordnung des dipp-Substituenten möglich, wobei es aufgrund sterischer

Wechselwirkungen der *iso*-Propylreste mit dem verbleibenden Rückgrat-Substituenten zu einer signifikanten Abweichung von der Orthogonalität kommt (Nr. 11 und 12). Der mit dem Rückgrat verbundene *N*-Aryl-Rest auf der anderen Seite des Liganden zeigt ebenfalls eine deutliche Verdrillung (rund 8 °) in Bezug zur Imidazoliniumebene (Nr. 13 und 14).

Tabelle 2. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Ligandenvorläufer **ent-16** und **17**.

Nr.	Merkmal	<i>ent-16</i>	17
Bindungslänge [pm]			
1	C(1)-N(1)	131.7	132.7
2	C(1)-N(2)	129.8	131.0
3	N(1)-C(3)	149.7	149.8
4	N(2)-C(2)	149.0	148.7
5	C(2)-C(3)	153.4	151.8
6	N(1)-C(11)	143.4	143.2
7	N(2)-C(12)	144.5	143.7
Bindungswinkel [°]			
8	N(1)-C(1)-N(2)	114.3	113.1
Torsionswinkel [°]			
9	C(1)-N(2)-C(2)-C(3)	-17.4	---
10	C(1)-N(1)-C(3)-C(2)	-16.4	---
11	C(1)-N(2)-C(12)-C(13)	-59.4	---
12	C(1)-N(2)-C(12)-C(17)	122.4	---
13	C(1)-N(1)-C(11)-C(10)	-7.8	---
14	C(1)-N(1)-C(11)-C(6)	171.7	---

Durch die Einführung von *N'*-Substituenten mit deutlich geringerem sterischen Anspruch im Vergleich zum Mes- oder dip- Rest, sollte der Zugang zu Metathese(prä)katalysatoren mit einer weniger abgeschirmten Rutheniumkoordinationsosphäre ermöglicht werden. Entsprechende achirale Olefinmetathese(prä)katalysatoren von *Blechert* oder chirale Varianten von *Collins* zeigten hohe Reaktivitäten in verschiedenen Metathesereaktionen und begründen die Verwendung von *N'*-Alkyl Substituenten an dieser Stelle.^[37] In den folgenden Untersuchungen wurde versucht, Propyl- und Benzyl-Reste als mögliche *N'*-Substituenten in den Liganden einzuführen. Im Gegensatz zu den bisher vorgestellten Synthesen zu den entsprechenden Diaminen, war die Nucleophilie der einzuführenden *N*-Alkyle groß genug, sodass eine Aktivierung und Deprotonierung mit einer Base nicht mehr nötig war, um eine Öffnung des Sulfamidates **14** zu erreichen. Zur Darstellung von **18** und **20** (Schema 11) wurde **14** lediglich bei 0 °C in einem Überschuss des entsprechenden Amins aufgenommen. Man ließ die Reaktion langsam auf Raumtemperatur erwärmen und erhitzte anschließend für 16 h auf 40 °C. Die Amine konnten nach beendeter Reaktion einfach mittels Destillation entfernt werden. Der Sulfonatrest wurde unter sauren Bedingungen in CH₂Cl₂ abgespalten und die beiden Diamine **18** und **20** konnten nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel in Ausbeuten von 75% bzw. 67% erhalten werden (Schema 11).



Schema 11. Synthese der enantiomerenreinen NHC-Vorläufer **19** und **21**.

Die Imidazoliniumsalze **19** und **21** wurden nach einer leicht modifizierten Vorschrift zur Synthese von **9** erhalten. Der Carbenvorläufer **21** wurde als ölige Substanz erhalten, die erst nach azeotropen Trocknen zu einem weißen Schaum wurde, der stark hygroskopisch war. Der NHC-Vorläufer **19** hingegen wurde als kristalliner Feststoff isoliert. Einkristalle zur Bestimmung der Röntgenstruktur konnten durch Umkristallisation erhalten werden (Abb. 14). Die Bindungssituation im Imidazolinring von **19** (Tabelle 3) ist vergleichbar mit der in **ent-16**, wobei wieder ein deutlicher Doppelbindungsanteil in den C(1)-Stickstoffbindungen zu erkennen ist (Tabelle 3, Nr. 1 und 2), welche im Vergleich zum symmetrischen Salz **17** (Tabelle 2, Nr. 1 und 2) um ca. 2 pm kürzer sind.

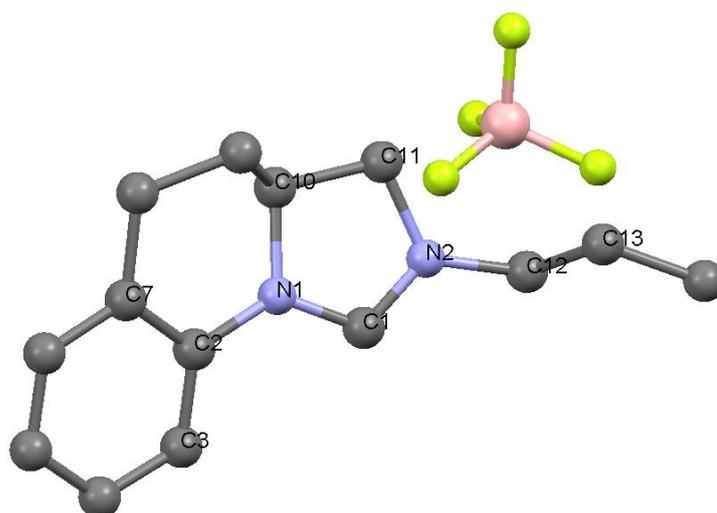


Abbildung 14. Molekülstruktur vom Imidazoliniumsalz **19** bestimmt mittels Röntgenbeugung.

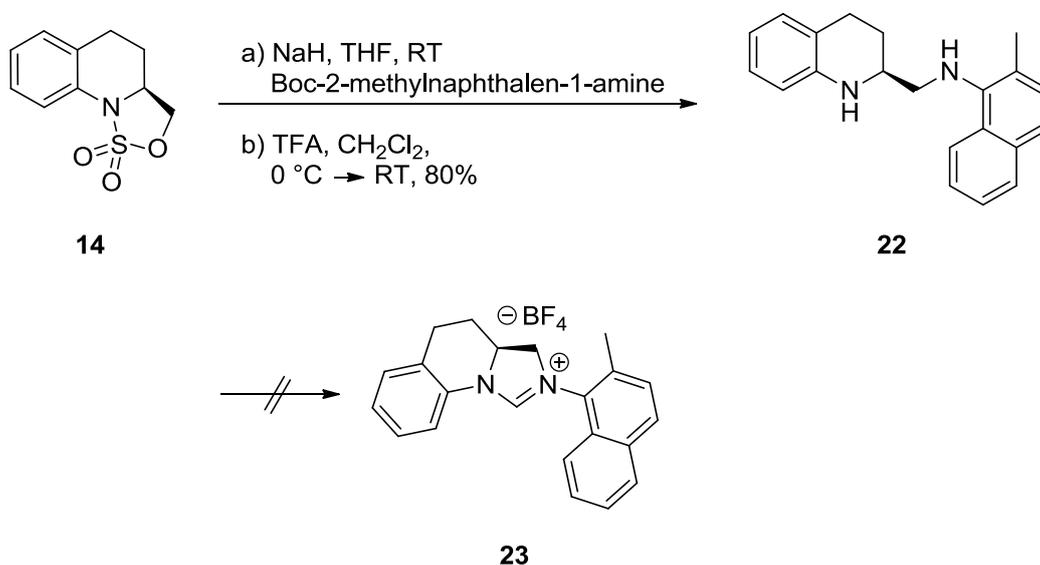
Die Rückgratbindung (Tabelle 2 und 3, Nr. 5) ist wie bei **ent-16** etwas länger und die Bindungen von den Stickstoffatomen zum Rückgrat sind mit 147.7 bzw. 147.2 pm deutlich verkürzt (Nr. 3 und 4). Dadurch resultiert eine gestauchte Struktur des Heterocyclus, wobei erstaunlicherweise nur eine minimale Verdrillung von ca. 4 ° zu erkennen ist (Nr. 9 und 10). Die *N*-Arylbindung ist mit 141.8 pm (Nr. 7) deutlich verkürzt, im Gegensatz zur längeren *N'*-Alkylbindung (Nr. 6). Die Arylebene in **19** ist vermutlich aufgrund geringerer sterischer Wechselwirkungen mit rund 20 ° (Nr. 11 und 12) deutlich stärker verdrillt in Bezug auf die Imidazolinebene als in **ent-16** mit 8 °.

Tabelle 3. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel vom NHC-Vorläufer **19**.

Nr.	Merkmal	19
Bindungslänge [pm]		
1	C(1)-N(1)	131.9
2	C(1)-N(2)	129.3
3	N(1)-C(10)	147.7
4	N(2)-C(11)	147.2
5	C(10)-C(11)	154.0
6	N(1)-C(11)	146.3
7	N(2)-C(12)	141.8
Bindungswinkel [°]		
8	N(1)-C(1)-N(2)	113.5
Torsionswinkel [°]		
9	C(1)-N(2)-C(11)-C(10)	-4.0
10	C(1)-N(1)-C(10)-C(11)	-4.3
11	C(1)-N(2)-C(12)-C(13)	-109.8
12	C(1)-N(1)-C(2)-C(3)	-22.9
13	C(1)-N(1)-C(2)-C(7)	157.8

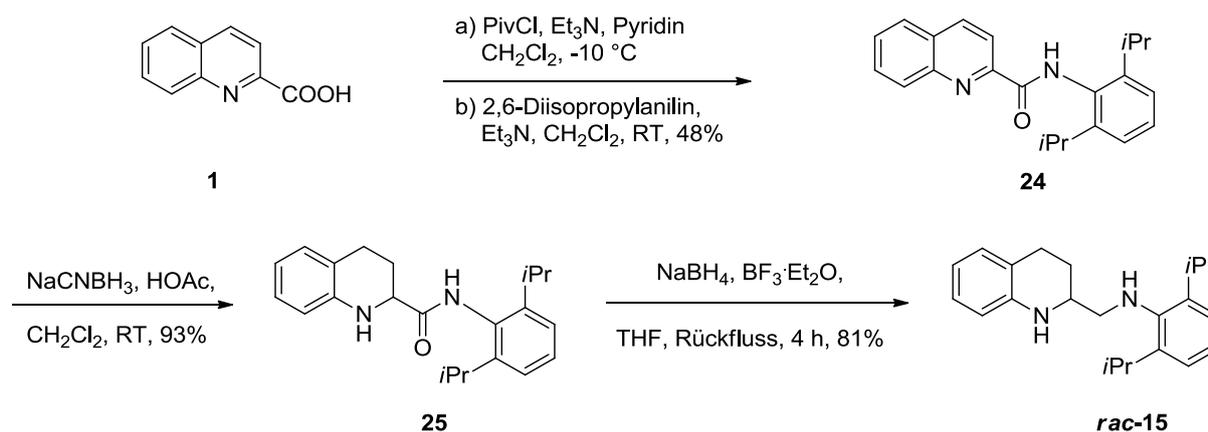
Motiviert durch die erfolgreiche Verwendung eines rutheniumbasierten Metathese(prä)katalysators mit einem symmetrischen, aber achiralen NHC-Liganden mit 2-Methylnaphtyl-1-Resten als *N*-Aryl-Substituent, zur Darstellung von tetrasubstituierten Olefinen *via* RCM-Reaktion,^[51] wurde die Synthese des Carbenvorläufers **23** angestrebt (Schema 12). Dabei sollte das erweiterte π -System des *N'*-Substituenten zu einer erhöhten Stabilität der katalytisch aktiven Spezies und des (Prä)katalysators beitragen und darüber hinaus einen deutlich geringeren sterischen Anspruch im Vergleich zum Mes-Rest ausüben, was wichtig in Hinblick auf die Reaktivität ist. Unter nicht optimierten Reaktionsbedingungen wurde das Sulfamidat **14** mit Boc-aktiviertem 2-Methylnaphtyl-1-amin zum entsprechenden Diamin **22** in 80% Ausbeute umgesetzt. Die folgende Bildung des Imidazoliumsalzes **23** verlief in schlechten Umsätzen und konnte nicht sauber isoliert und charakterisiert werden. In parallel durchgeführten Studien an ähnlichen Liganden ist zudem die Problematik von

Rotationsisomeren durch die eingeschränkte Beweglichkeit des 2-Methylnaphthyl-1-Restes aufgetreten, weshalb die Syntheseveruche zu **23** eingestellt wurden.



Schema 12. Darstellungsversuch vom Imidazoliumsalz **23**.

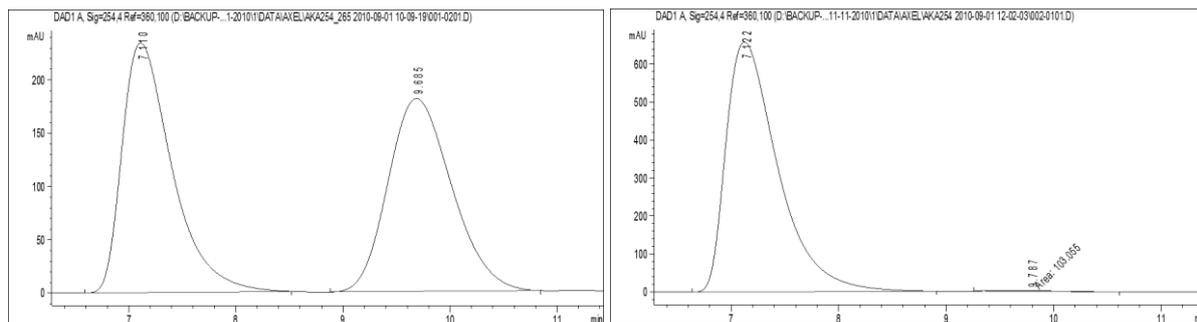
Um die Enantiomerenreinheit des dargestellten Liganden *ent*-**16** (Schema 10, S. 23) bestimmen zu können, wurde nach einer effektiven, in unserem Arbeitskreis entwickelten Vorschrift,^[52] die Synthese des Diamins *rac*-**16** durchgeführt (Schema 13).ⁱ



Schema 13. Racemischer Zugang zum Diamin *rac*-**16**.

ⁱ Dies war nur für **16** von Interesse, da dieser Vorläufer erfolgreich zur Synthese von einem (Prä)katalysator verwendet wurde.

Nach Amidkupplung an **1** mit 2,6-Diisopropylanilin wurde das entsprechende Amid **24** in befriedigender Ausbeute erhalten, wobei dieser Syntheseschritt nicht weiter optimiert wurde. Unter Hydrierung des aromatischen Heterocyclus in **24** mit NaCNBH_3 in Essigsäure war **25** nach Umkristallisation aus Cyclohexan/Dichlormethan in 93% Ausbeute zugänglich. Für den folgenden Reduktionsschritt vom Amid **25** zum Diamin *rac*-**15** wurde nach einer Alternative zu der in Schema 6 (S. 15) vorgestellten Reduktion mit $\text{BH}_3 \cdot \text{Me}_2\text{S}$ gesucht, da das dort verwendete Verfahren sowohl von der Durchführung, als auch von der Aufarbeitung sehr aufwendig war. Die Verwendung von $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ als Reduktionsreagenz an strukturverwandten Verbindungen führte zwar zu den gewünschten Diaminen, war aber in Bezug auf die angesprochenen Probleme ähnlich aufwendig.^[53] Die Verwendung einer Kombination der Reagenzien $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ und NaBH_4 führte schließlich zum Erfolg. Hierbei wird *in situ* ein Boran erzeugt und die im Überschuss eingesetzte Lewisäure aktiviert den Carbonylkohlenstoff des Amids zusätzlich (Schema 13). So konnte mit dem im Vergleich zu **7** sterisch anspruchsvolleren Substrat **25** der Zugang zum racemischen Diamin *rac*-**15** in guten Ausbeuten und deutlich geringeren Reaktionszeiten erreicht werden. Eine Verwendung dieser Methodik im Zuge der in Schema 6 (S. 15) vorgestellten Syntheseroute sollte die dort aufgetretenen Probleme der partiellen Racemisierung minimieren, was jedoch aus zeitlichen Gründen nicht weiter untersucht wurde. Mit dem erhaltenen racemischen Diamin *rac*-**15** konnte nun der Enantiomerenüberschuss von *ent*-**15** via HPLC an chiraler Phase ermittelt werden. Die entsprechenden Chromatogramme sind in Abbildung 15 dargestellt und es wurde ein Enantiomerenüberschuss von 99.1% für das Diamin *ent*-**15** ermittelt, was auch der Enantiomerenreinheit der resultierenden Liganden bzw. Rutheniumkomplexe entsprechen sollte.



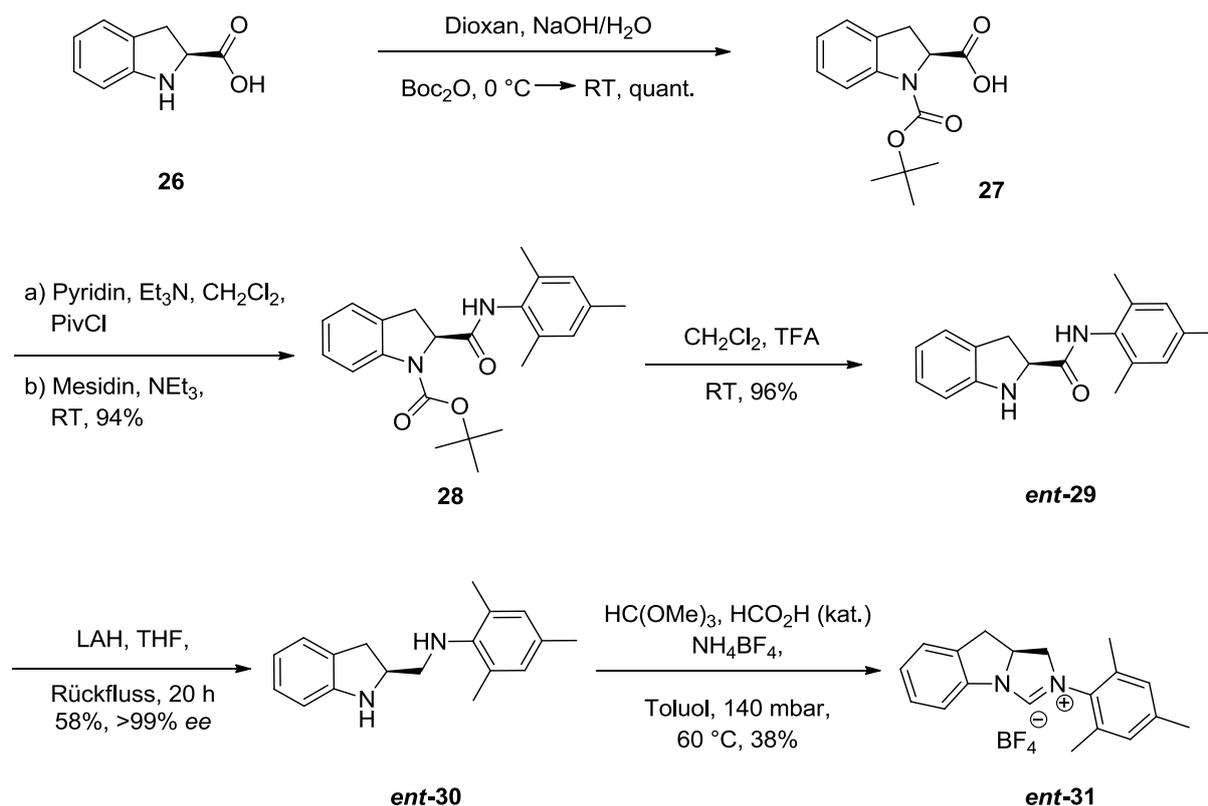
Retentionszeit [min]	Integral	Retentionszeit [min]	Integral
7.10	7609	7.12	22122
9.66	7498	9.79	103

Abbildung 15. Chromatogramme der racemischen und enantiomerenangereicherten Probe vom Diamin **15** (*ent-15*, 99.1% *ee*).

1.4. Darstellung der enantiomerenreinen Ligandenvorläufer auf Indolinbasis

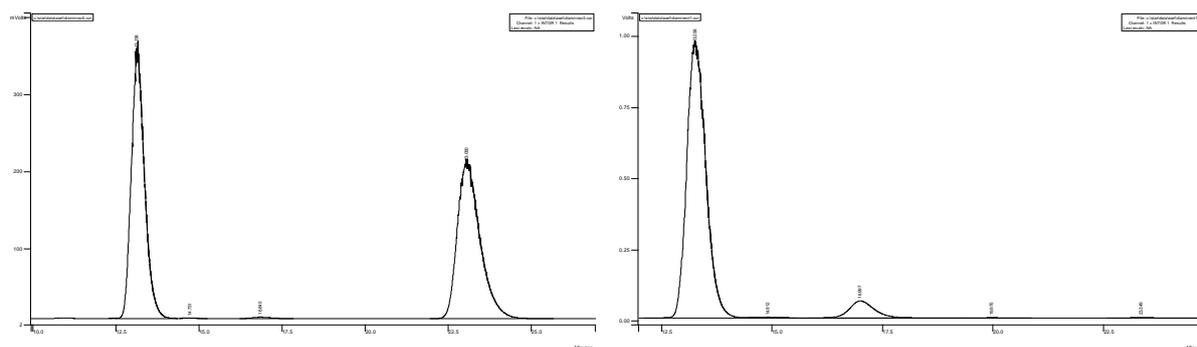
Ein Ligand, der eng verwandt mit dem in Kapitel 1.2 bzw. 1.3 vorgestellten Konzept ist, wurde bereits in vorhergehenden Arbeiten untersucht.^[53] Kernelement dieses Liganden ist ein Indolingerüst. Dabei ist in dem entsprechenden NHC-Vorläufer **ent-31** (Schema 14) wieder ein asymmetrisch monosubstituiertes Rückgrat enthalten, das mit einem *N*-Aryl verbunden ist. Auf der anderen Seite des Liganden wurde ebenfalls ein *N'*-Mes-Rest als sperriger *N'*-Aryl eingeführt, der wichtig für die Stabilität des Metallkomplexes ist und gleichzeitig durch eine orthogonale Ausrichtung für eine hinreichend große Reaktivität der katalytisch aktiven Spezies sorgen sollte.

Ein Zugang zum enantiomerenangereicherten Carbovorläufer ist bekannt (Schema 14).^[53] Ausgehend von der enantiomerenreinen und käuflichen Aminosäure **26** wurde im basischen Milieu mit Boc-Anhydrid der *N*-Terminus in quantitativer Ausbeute zu **27** geschützt. Anschließend erfolgten nach Aktivierung mit Pivalinsäurechlorid die Amidkupplung zu **28** und die Boc-Entschützung mit TFA zum Amid **ent-29** in jeweils exzellenter Ausbeute. Die anschließende Reduktion zum entsprechenden Diamin **ent-30** war sowohl mit LiAlH_4 als auch mit $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ als Reduktionsmittel in guten Ausbeuten möglich.



Schema 14. Zugang zu NHC-Vorläufer **ent-31** auf Indolinbasis.

Eine eindeutige Bestimmung des Enantiomerenüberschusses war hier nicht möglich, da keine racemische Gegenprobe vorlag. Um die Enantiomerenreinheit des Liganden zu bestimmen, wurde eine racemische Probe vom Diamin **rac-30** nach identischen Vorschriften jedoch ausgehend von der racemischen Aminosäure im Rahmen dieser Arbeit dargestellt. Abweichend von der für **ent-31** beschriebenen Reaktionsfolge, wurde die Reduktion vom racemischen Amid **rac-29** zum Diamin **rac-30** nach der in Kapitel 1.3 vorgestellten Methode mit NaBH₄ und BF₃·Et₂O in THF durchgeführt. Unter optimierten Reaktionsbedingungen konnte das Diamin **rac-30** in deutlich verbesserten Ausbeuten von 85% isoliert werden. HPLC-Messungen an chiraler Phase ergaben, dass das dargestellte enantiomerenreine Diamin **ent-30** einen *ee*-Wert von 99.6% aufwies (Abb. 16).



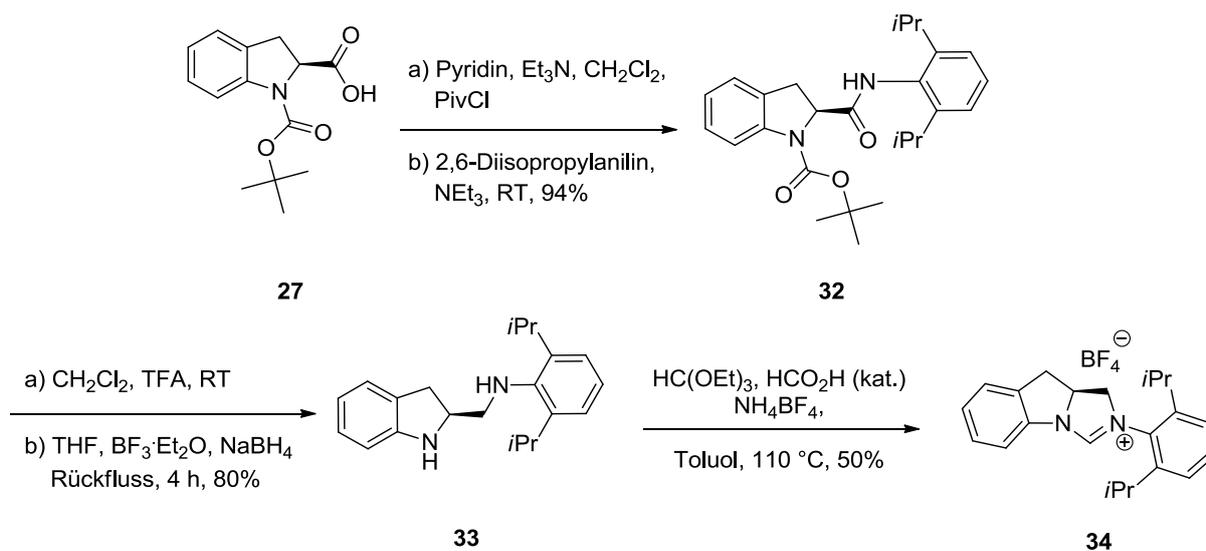
Retentionszeit [min]	Integral	Retentionszeit [min]	Integral
13.14	9610771	13.26	29132258
23.05	9598818	23.35	58460

Abbildung 16. Racemische und enantiomerenangereicherte Proben vom Diamin **30** mit 99.6% *ee*.

Unter vermindertem Druck und mit Trimethylorthoformiat, NH_4BF_4 und katalytischer Mengen an Ameisensäure konnte **ent-30** zum entsprechenden Imidazoliniumsalz als Tetrafluoroborat **ent-31** cyclisiert werden.^[53] Aufgrund geringer Substanzmengen von **ent-30** wurden die folgenden Versuche zur Synthese des Carbenvorläufers **31** und die Versuche zur Katalysatoren-Darstellung auf racemischem Wege durchgeführt.

Wie im Kapitel 1.3 beschrieben, war auch hier die folgende Cyclisierung zum Imidazoliniumsalz stark abhängig von der Charge an eingesetztem Diamin. Zur Cyclisierungsreaktion wurde entgegen der bekannten Vorschrift (Schema 14) Triethylorthoformiat verwendet und es wurde bei erhöhter Temperatur von 90 °C unter Normaldruck gearbeitet. Das nach der abgeänderten Synthesevorschrift erhaltene Diamin **rac-30** wurde so zum Carbenvorläufer **rac-31** umgesetzt. Nach Umkristallisation aus Cyclohexan/Aceton wurde **rac-31** als weißer kristalliner Feststoff in deutlich gesteigerter Ausbeute von 87% erhalten.

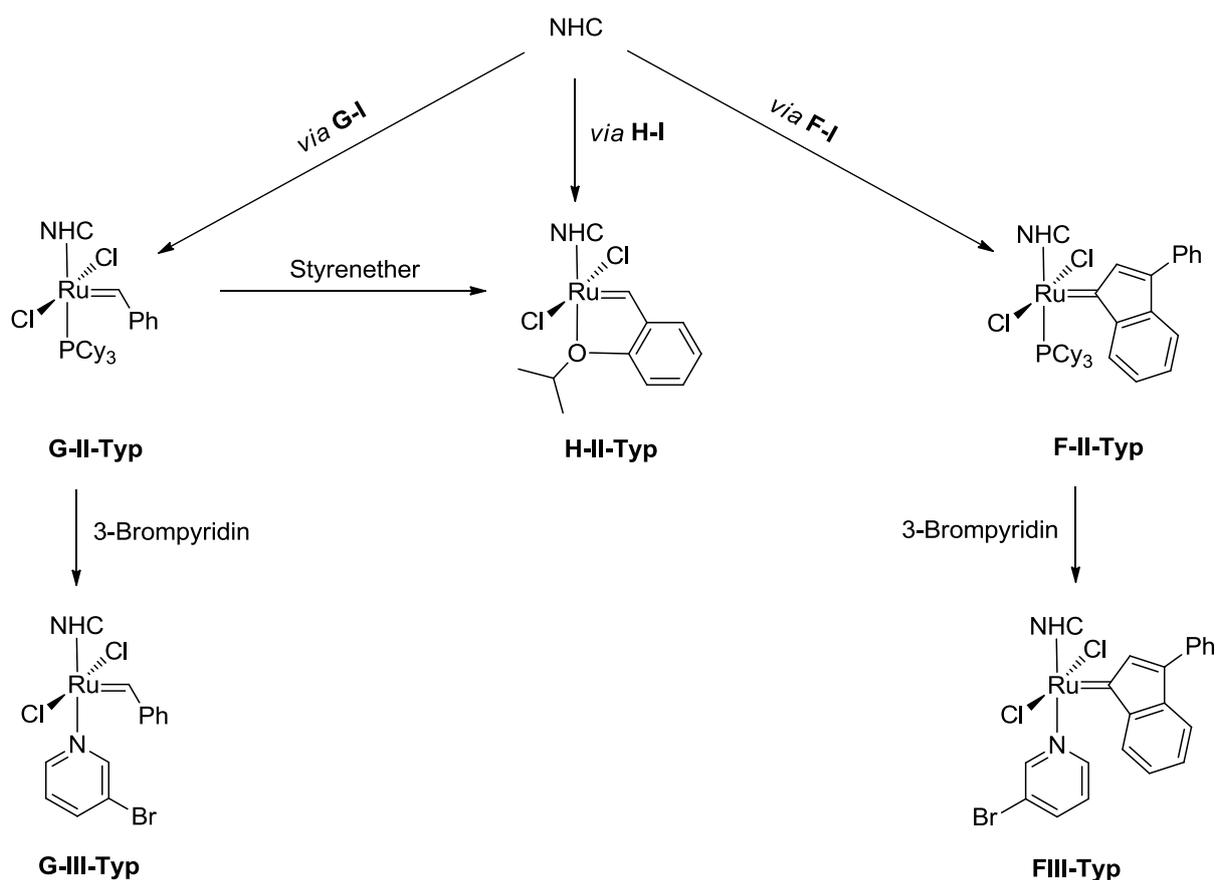
Die in Schema 14 vorgestellte Syntheseroute zu Ligandenvorläufern auf Indolinbasis ist bezüglich der Einführung von anderen N' -Substituenten flexibel. So konnte ausgehend von der Boc-geschützten (*S*)-Indolin-Carbonsäure **27** die Amidkupplung mit 2,6-Diisopropylanilin zu **32** in guter Ausbeute durchgeführt werden (Schema 15). Die anschließende Entschützung und Reduktion des Amids führte zum entsprechenden Diamin **33** in einer Gesamtausbeute von 80% über zwei Stufen. Der NHC-Vorläufer **34** konnte unter Verwendung des Standardprotokolls erhalten werden.



Schema 15. Einführung von N' -dipp-Substituenten zur Darstellung von Imidazoliumsalz **34**.

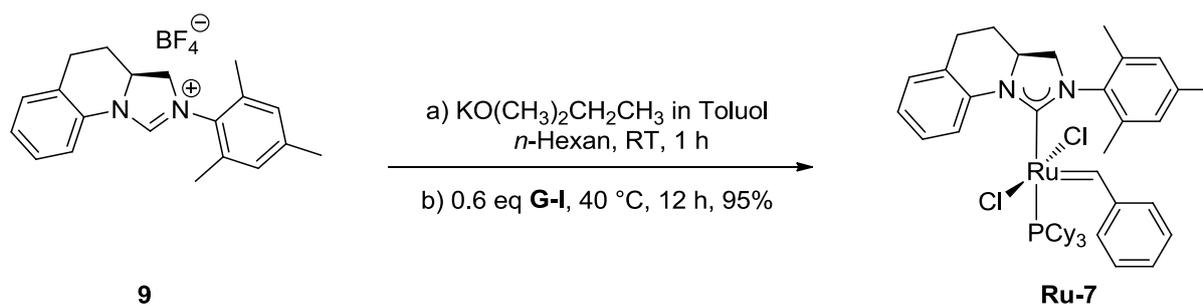
1.5. Darstellung der Rutheniumkomplexe

Ausgehend von den freien NHCs sind durch Ligandenaustauschreaktionen diverse Typen von Rutheniumkomplexen zugänglich, wobei die für diese Arbeit untersuchten (Prä)katalysatoren und Zugänge in Schema 16 abgebildet sind.



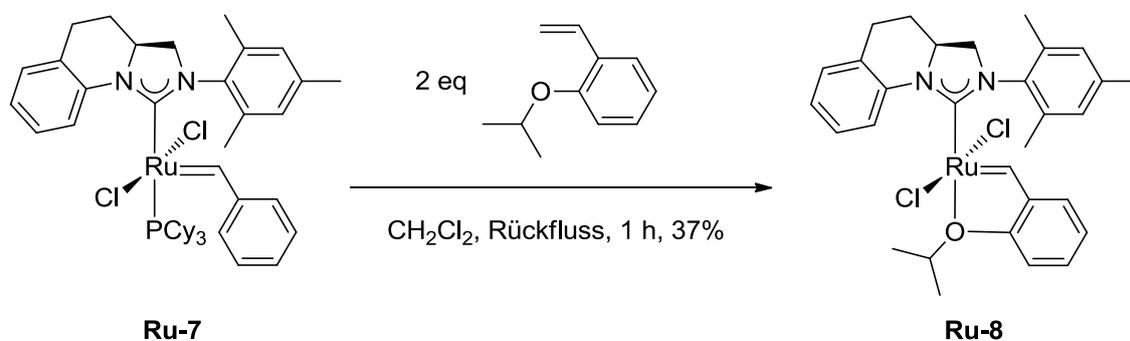
Schema 16. Synthese diverser Rutheniumkomplexe.

Generell bestehen verschiedenste Varianten freie NHCs (hier Imidazoline) zu generieren.^[14] Eine gängige Methode stellt die Deprotonierung von Imidazoliumsalzen in C₂-Position dar. Häufig eingesetzte Basen sind NaH, Alkoholate oder KHMDS, die in verschiedensten Lösungsmitteln verwendet werden. Des Weiteren können Silberkomplexe, die durch Umsetzung von z.B. Imidazoliumsalzen mit Ag₂O erhalten werden, als Carben-transferreagenzien angesehen werden, was z.T. in vorhergehenden Arbeiten untersucht wurde.^[53-54]



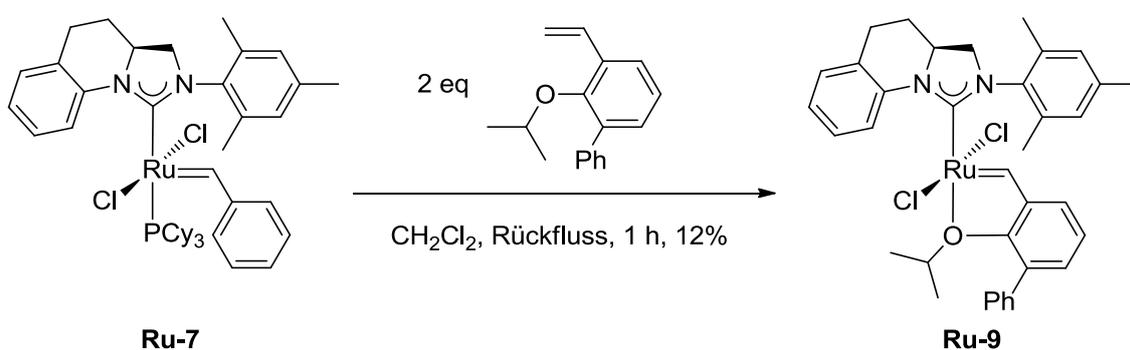
Schema 17. Synthese des (Prä)katalysators **Ru-7**.

Wie einleitend beschrieben, kann an Komplexen des **G-II-Typen** die Benzylideneinheit gegen einen zweizähligen *ortho*-Isopropoxybenzyliden-Liganden unter Bildung eines **H-II-Typen** ausgetauscht werden. Dadurch wird die Stabilität des (Prä)katalysators gesteigert und zusätzlich kann auch seine Reaktivität verändert werden. Versuche, den **H-II-homologen** Komplex **Ru-8** direkt vom Carbenvorläufer durch Ligandenaustauschreaktion an **H-I** darzustellen, verliefen mit rund 30% in befriedigenden Ausbeuten (Schema 16).^[56] Dabei wurden die Basen/Lösungsmittel-Kombinationen KHMDS/Toluol und Kalium-*tert*-Amylat/*n*-Hexan untersucht. In beiden Versuchen wurden vergleichbare Ausbeuten erhalten. Effizienter war der bekannte Zugang über den **G-II-Typen Ru-7** (Schema 18),^[43] der dazu in Dichlormethan mit dem Styrenether umgesetzt wurde. Dabei konnte auf den Zusatz von Kupferchlorid zum Abfangen der Phosphane verzichtet werden, was die Aufreinigung vereinfachte. **Ru-8** konnte nach Chromatographie an Kieselgel und anschließender Umkristallisation aus Cyclohexan/Dichlormethan als kristalliner grüner Feststoff erhalten werden.



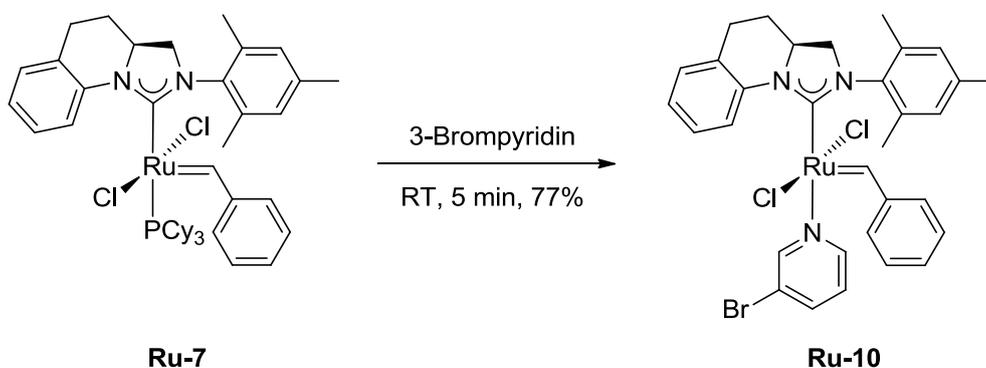
Schema 18. Austausch der Benzylideneinheit an **Ru-7** zur Darstellung von **H-II-Typ Ru-8**.

Häufig ist bei Katalysatoren des **H-II-Typen** eine verminderte Reaktivität im Vergleich zu den phosphorhaltigen **G-II-Typen** zu beobachten. Durch Einführung eines Phenyl-Substituenten in *ortho*-Position zur chelatisierenden Isopropoxygruppe im Benzylidenliganden können Katalysatoren mit gesteigerter Reaktivität erhalten werden.^[57] Analog zur Synthese von **Ru-8** wurde der **G-II-Homologe** mit dem Phenyl-substituierten Styrenether umgesetzt (Schema 19) und der erhaltene Komplex **Ru-9** in 12% Ausbeute isoliert und *via* ¹H-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Weitere Versuche zur Synthese wurden aufgrund der geringen Ausbeute und aus zeitlichen Gründen nicht weiter verfolgt.



Schema 19. Darstellung von Komplex **Ru-9** mit modifizierter Benzylideneinheit.

Es ist bekannt, dass der Austausch des verbleibenden Phosphorliganden an Katalysatoren des **G-II-Typs** gegen Pyridine zu stabilen Metathese(prä)katalysatoren führt, die ebenfalls gesteigerte Initiierungsraten aufweisen.^[37g,58] So konnte der entsprechende pyridinhaltige Katalysator **Ru-10** durch Umsetzung von **Ru-7** mit 3-Brompyridin in guten Ausbeuten erhalten werden (Schema 16 und 20).^[43]



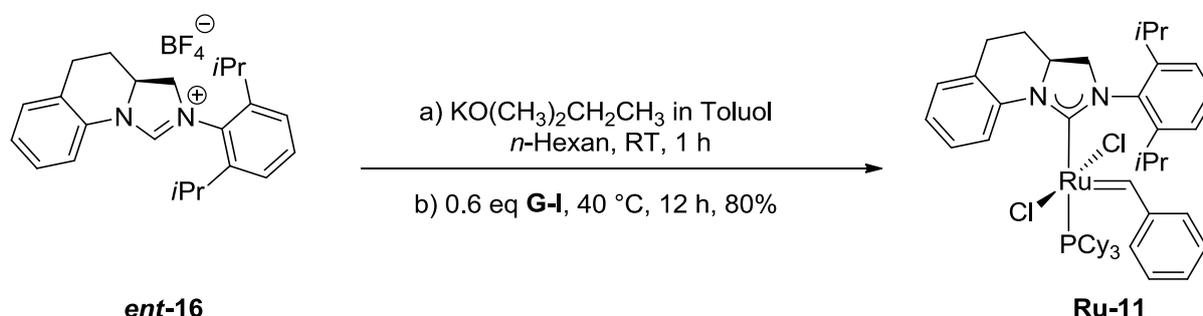
Schema 20. Synthese des **G-III-Typ Ru-10**.

Ruthenium(prä)katalysatoren der **F-II-Generation** (Schema 16, S. 34) weisen eine hohe thermische Stabilität auf und sind vor allem für Metathesereaktionen von Interesse, die nur unter hohen Temperaturen ablaufen.^[59] Asymmetrische Varianten dieser Komplexe sind unbekannt und so besteht ein Interesse daran, chirale Katalysatoren mit einer Indenylideneinheit darzustellen.

Der durch Deprotonierung von **9** mit Kalium-*tert*-Amylat in *n*-Hexan freigesetzte NHC sollte mit **F-I** zum entsprechenden **F-II-Typen** umgesetzt werden. Nach Chromatographie an Kieselgel wurde ein roter Feststoff erhalten, der nach Auswertung der ¹H-NMR-Spektren einem verunreinigten **F-II-homologen** Rutheniumkomplex entsprechen könnte. Bedingt durch die gute Löslichkeit in Lösungsmitteln verschiedener Polaritäten, war eine Reinigung durch Umkristallisation selbst bei tiefen Temperaturen nicht möglich. Versuche, das verunreinigte Produkt durch Sublimation aufzureinigen, schlugen fehl.

Durch Ligandenaustauschreaktionen mit Pyridin oder 3-Brompyridin sollte untersucht werden, ob die verunreinigte Probe des **F-II-Typen** in ein **F-III-Typen** (Schema 16, S. 34) überführt und auf dieser Stufe isoliert werden kann. Diese Reaktionen resultierten in der Bildung eines nicht charakterisierbaren Produktgemisches. Weitere Experimente zur Synthese der **F-II-** und **F-III-homologen** Komplexe wurden im Rahmen dieser Arbeit aus zeitlichen Gründen daher nicht weiter verfolgt.

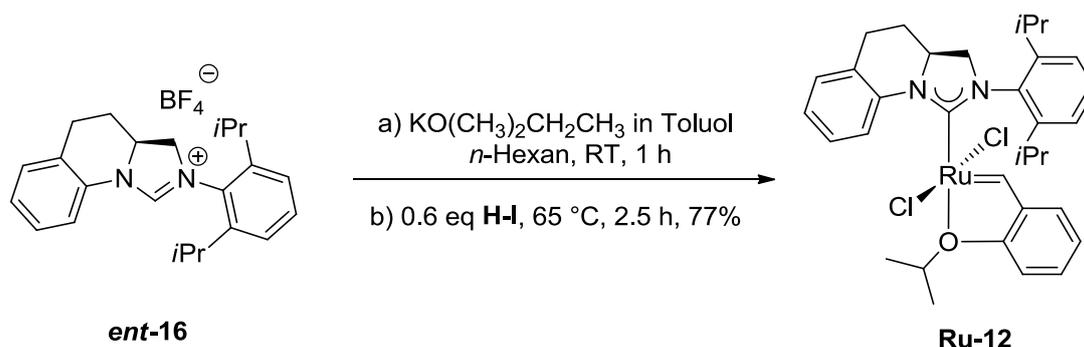
Ausgehend vom NHC-Vorläufer **ent-16** wurde nach der vorgestellten Synthesevorschrift mit Kalium-*tert*-Amylat das Carben in *n*-Hexan generiert und mit **G-I** umgesetzt (Schema 21). Nach Filtration unter N₂ wurde der Rückstand unter Inertbedingungen mit *n*-Hexan und kaltem Methanol gewaschen, in Dichlormethan aufgenommen und erneut filtriert.



Schema 21. Phosphan-NHC-Austausch an **G-I** zur Synthese von **Ru-11**.

Nach Entfernen der Lösungsmittel wurde ein grüner, amorpher Feststoff erhalten. Untersuchungen mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestätigten, dass der entsprechende **G-II-Typ** gebildet wurde, jedoch mit starken Verunreinigungen, die z.T. auf freie Phosphane zurückgeführt werden können. Zusätzliches Waschen mit verschiedenen Lösungsmitteln führte nicht zur erfolgreichen Entfernung der Verunreinigung. Die gute Löslichkeit von **Ru-11**, sogar in unpolaren Lösungsmitteln, verhinderte die Reinigung *via* Umkristallisation. Da der Komplex **Ru-11** nicht chromatographiestabil war, entfiel auch diese Art der Reinigung und weitere Versuche zur Darstellung und Isolation von **Ru-11** wurden aus diesen Gründen nicht weiter verfolgt.

Der verunreinigte Komplex **Ru-11** konnte analog zu **Ru-7** (Schema 18, S. 35) unter Zusatz des Styrenethers zum entsprechenden **H-II-Typ Ru-12** (Schema 22) in 56% Ausbeute umgesetzt werden. Eine Verbesserung der Ausbeute konnte durch Lösungsmittelwechsel nicht erreicht werden. Der Zusatz von Kupferchlorid führte z.T. zur Bildung eines Cu-NHC-Komplexes. Dies erschwerte die Aufreinigung und führte zu verminderten Ausbeuten. Anders als bei der Darstellung von **Ru-8** (Schema 18, S. 35) war in diesem Fall der Zugang zu **Ru-12** (Schema 22) über eine Ligandenaustauschreaktionen an **H-I** weitaus effizienter und der Rutheniumkomplex **Ru-12** wurde nach Chromatographie an Kieselgel als grüner amorpher Feststoff in 77% Ausbeute erhalten.



Schema 22. Synthese des (Prä)katalysators **Ru-12**.

Versuche, den verunreinigten **G-II-Typ Ru-11** durch Zugabe von Pyridin oder 3-Brompyridin in die entsprechenden **G-III**-homologen Komplexe zu überführen, schlugen fehl. Selbst beim Arbeiten mit verdünnten Lösungen der Pyridine und tiefen Temperaturen wurde nur die Zersetzung des eingesetzten Metallkomplexes beobachtet. Diese Ergebnisse könnten damit

begründet werden, dass der entsprechende pyridinhaltige Komplex entsteht, jedoch in Lösung zu instabil ist.

Mit den Imidazoliumsalzen, die einen *N'*-Alkylsubstituenten tragen, wurde auf verschiedenen Wegen getestet entsprechende Rutheniumkomplexe darzustellen. Durch Phosphan-NHC-Austausch an **G-I** sollten die entsprechenden **G-II**-homologen Komplexe unter Verwendung diverser Prozeduren generiert werden. Bei Standardverfahren der Reaktionsführung mit Kalium-*tert*-Amylat/*n*-Hexan, KHMDS/Toluol oder $(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2\text{OK/Toluol}$ ^[32] konnte die Bildung eines neuen Ruthenium-NHC-Komplexes nicht nachgewiesen und lediglich **G-I** bzw. Zersetzungsprodukte des Carbenliganden beobachtet werden. Versuche, die weitaus stabileren **H-II**-homologen (Prä)katalysatoren aus **19** bzw. **21** mit **H-I** zu erzeugen, schlugen ebenfalls fehl und nur die Zersetzung des Liganden wurde mittels ¹H-NMR-Spektroskopie festgestellt. Neben den beschriebenen Methoden bei den Syntheseversuchen zu den **G-II-Typen** wurde zusätzlich Kalium-*tert*-Butanolat als Base mit einem THF/Toluol Lösungsmittelgemisch verwendet, um die Carbene aus **19** und **21** zu erzeugen.^[21] Weiterhin wurde getestet, ob **21** mit Ag₂O deprotonierbar ist und als Silberkomplex abgefangen werden kann, um diesen anschließend als Carbentranferreagenz zur Synthese von Rutheniumkomplexen zu nutzen. Die Bildung eines entsprechenden Komplexes konnte jedoch in keinem der Fälle nachgewiesen werden.

Neben Vorarbeiten zur Synthese von Metathese(prä)katalysatoren aus dem indolinbasierten Ligandenvorläufer **ent-31** wurden weitere Versuche unternommen, um entsprechende Rutheniumkomplexe mit **rac-31** und **34** darzustellen.^[53] Für beide Ligandenvorläufer **rac-31** und **34** wurden sowohl Kalium-*tert*-Amylat als auch KHMDS als Basen zur Erzeugung der NHCs in *n*-Hexan bzw. Toluol genutzt, um an **G-I** bzw. **H-I** einen Ligandenaustausch zu erreichen. In keinem der Fälle konnte die Bildung eines (Prä)katalysators der zweiten Generation beobachtet werden und es wurden lediglich die eingesetzten Komplexe reisoliert oder Zersetzungsprodukte der Ligandenvorläufer erhalten.

Die Misserfolge bei der Synthese der Rutheniumkomplexe unter Verwendung von **19**, **21**, **rac-31** und **34** können vielfältiger Natur sein. Zum einen besteht die Möglichkeit, dass das gebildete NHC zu instabil ist und vor dem Phosphan austausch zerfällt bzw. abreagiert. Zum anderen kann es sein, dass der Donorcharakter der freien Carbene im Vergleich zu dem Phosphan weniger ausgeprägt ist oder der sterische Anspruch der NHCs zu groß ist, sodass keine Ligandenaustauschreaktion stattfinden kann. Darüber hinaus ist es möglich, dass in

den Fällen, in denen Zersetzungsreaktionen der Metallkomplexe beobachtet wurden, der gewünschte Rutheniumkomplex entstanden ist, dieser in Lösung jedoch zu instabil ist und sich zersetzt hat.

1.6. Charakterisierung der Rutheniumkomplexe

Die erhaltenen Metathese(prä)katalysatoren **Ru-7**, **Ru-8**, **Ru-10** und **Ru-12** wurden NMR-spektroskopisch untersucht und relevante Signale sind in Tabelle 4 gezeigt. Vergleiche mit strukturverwandten Rutheniumkomplexen zeigen keine drastischen Unterschiede bezüglich der chemischen Verschiebung der ^1H - und ^{13}C -Signale.^[16,21b,58a] Bemerkenswert sind jedoch die temperaturabhängigen Aufspaltungen einiger ^1H - und ^{13}C -Signale unter $0\text{ }^\circ\text{C}$ für den **G-II**-homologen Komplex **Ru-7**, die bei Raumtemperatur nicht mehr beobachtet werden.^[43] Dieser Effekt wird auf die Bildung von Rotameren durch die unterschiedliche Orientierungen der Benzylideneinheit zurückgeführt.^[47,60] Ein weiteres Indiz für diese Annahme ist, dass selbst bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ keine Aufspaltung der Signale für **Ru-8** auftreten, da in diesem Fall die Benzylideneinheit aufgrund der bidentaten Koordination nicht rotieren kann. Alle in Tabelle 4 aufgeführten Rutheniumkomplexe zeigen ein besonders stark tieffeldverschobenes, aromatisches Protonensignal H(13) (siehe z.B. Abb. 18, S. 43) aus dem Tetrahydrochinolingerüst bei 8.94 bis 9.73 ppm (in CD_2Cl_2 , 400 MHz).

Tabelle 4. Ausgewählte ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von **Ru-7**, **Ru-8**, **Ru-10** und **Ru-12** (CD_2Cl_2 , RT).

Nr.	Metallkomplex	^1H (H(1)) [ppm]	^1H (H(13)) [ppm]	^{13}C (C(13)) [ppm]
G-II-Typ				
1	Ru-7	19.19	8.94	217.6
G-III-Typ				
2	Ru-10	18.85	9.73	217.1
H-II-Typen				
3	Ru-8	16.63	9.36	210.5
4	Ru-12	16.66	9.49	210.7

In Kombination mit der Diskussion zur Röntgenstruktur deuten diese ungewöhnlichen Verschiebungseffekte auf eine agostische Ru-H-C-Wechselwirkung hin, die sich zudem in einer verringerten $^1J(\text{C}(13)\text{-H}(13))$ -Kopplungskonstante von 154 Hz äußert (typisch sind 159 Hz).^[61]

Durch Umkristallisation konnten Kristalle geeigneter Qualität zur röntgenkristallographischen Charakterisierung der Metallkomplexe **Ru-8**,^[43] **Ru-10** und **Ru-12** erhalten werden (Abb. 18, S. 43). Entsprechende Atomabstände, Bindungs- und Torsionswinkel sind in Tabelle 5 aufgeführt. Deutliche Bindungslängenunterschiede sind vor allem zwischen den **H-II-Typen Ru-8** und **Ru-12** im Vergleich zum **G-III-Typen Ru-10** zu sehen. So sind die Carbenkohlenstoff-Ruthenium-Bindungen in **Ru-8** und **Ru-12** deutlich kürzer als in **Ru-10** (Tabelle 5, Nr. 1). Ähnliches trifft auf die Ruthenium-Chlor-Abstände zu (Nr. 4 und 5). Die Ruthenium-Sauerstoffabstände in **Ru-8** und **Ru-12** sind im Vergleich zum Ruthenium-Stickstoffabstand (N(3); **Ru-10**) deutlich länger. Bemerkenswert ist ebenfalls, dass der NHC in den Komplexen unterschiedlich stark geneigt an das Ruthenium-Zentrum koordiniert (Nr. 8). Die Neigung ist bei **Ru-10** am größten. Von weiterem Interesse ist das Maß der Verdrillung des Phenylrings im Tetrahydrochinolingerüst in Bezug zur Imidazolin-Ebene (Nr. 9 und 10). So ist die Verdrillung in **Ru-8** und **Ru-10** mit rund 50 ° bzw. 46 ° vergleichbar, während sie in **Ru-12** nur rund 30 ° beträgt. Bei den **H-II-Typen Ru-8** und **Ru-12** zeigt sich wie erwartet eine orthogonale Orientierung des *N'*-Mes- bzw. *N'*-dipp-Substituenten in Bezug zur bidentaten Benzylideneinheit. Bei **Ru-10** ordnet sich die Benzylideneinheit im Festkörper *syn* im Bezug zum Stereozentrum des NHC-Liganden an. Spannt man nun eine Ebene, in der das Metallzentrum, die Chloratome und das Kohlenstoffatom C(1) liegen, so ist der Mes-Substituent in **Ru-10** nahezu parallel zu dieser Ebene ausgerichtet. Dies entspricht einer vergleichbaren Anordnung bezüglich des Mes-Restes wie in **Ru-8** und **Ru-12**.

Die Beeinflussung der Ruthenium-Koordinationssphäre spiegelt sich besonders stark in dem Ru(1)-C(13) Abstand wider (Nr. 3). So ist der Abstand in **Ru-10** am kleinsten und in **Ru-12** am größten. Dies beeinflusst auch den Ruthenium-Chlor-Bindungswinkel. Im Vergleich zu literaturbekannten Ruthenium-Komplexen wie **H-II**, aber auch innerhalb der Reihe der untersuchten Komplexe ist er daher in **Ru-10** am stärksten aufgeweitet (Nr. 6).^[21b]

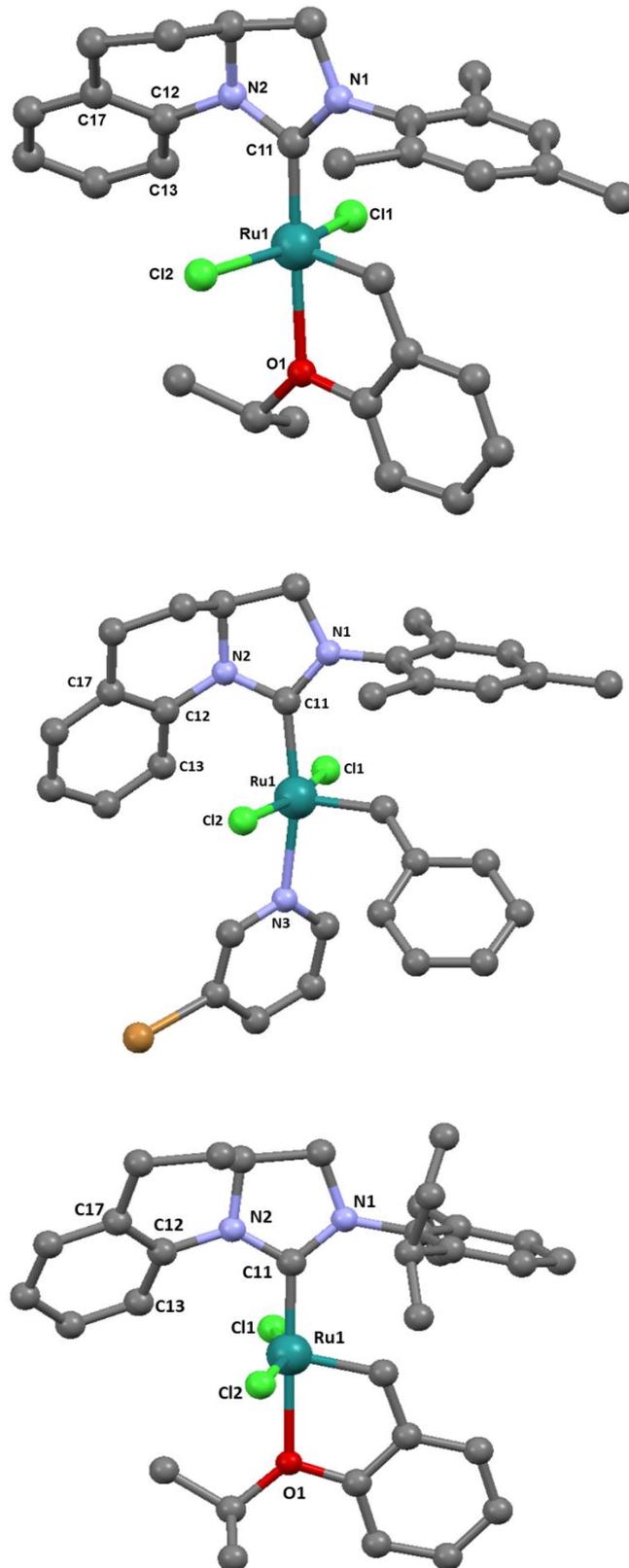


Abbildung 18. Kristallstrukturen der Verbindungen **Ru-8**, **Ru-10** und **Ru-12** (von oben nach unten).

Tabelle 5. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Komplexe **Ru-8**, **Ru-10** und **Ru-12**.

Nr.	Merkmal	Ru-8	Ru-10	Ru-12
Bindungslänge [pm]				
1	Ru(1)-C(11)	193.7	200.3	196.2
2	Ru(1)-O(1) (N(3))	233.8	217.2	230.8
3	Ru(1)-C(13)	313.1	285.3	306.8
4	Ru(1)-Cl(1)	235.0	238.5	233.4
5	Ru(1)-Cl(2)	233.0	239.8	236.1
Bindungswinkel [°]				
6	Cl(1)-Ru(1)-Cl(2)	158.6	168.1	158.7
7	C(1)-Ru(1)-C(11)	99.9	99.4	101.0
8	(N(3)) O(1)-Ru(1)-C(11)	176.6	166.9	179.0
Torsionswinkel [°]				
9	C(11)-N(2)-C(12)-C(13)	-50.2	-45.8	-29.3
10	C(11)-N(2)-C(12)-C(17)	134.0	133.4	152.3

Für alle drei betrachteten Metallkomplexe ist die Koordination vom Ruthenium nicht mehr quadratisch pyramidal, sondern durch die zusätzliche Wechselwirkung bzw. Koordination Ru(1)-H(13) verzerrt oktaedrisch.^[40,62] Wie erwartet, beeinflusst der unsymmetrisch aufgebaute Ligand in allen drei (Prä)katalysatoren (Abb. 18) das Metallzentrum sehr stark, da er weit in die Koordinationssphäre gedreht ist. Dies könnte von Interesse für die Desymmetrisierung von prochiralen Substraten in der Olefinmetathese sein. Auf der anderen Seite wird durch die fehlende Rückgratsubstitution die freie Beweglichkeit des stabilisierenden *N'*-Aryls erhalten, wodurch die orthogonale Anordnung ermöglicht wird, die wichtig ist für die Reaktivität.

Neben den spektroskopischen Daten und der Röntgenstruktur ist das Wissen über die Stabilität des (Prä)katalysators wichtig. Dabei ist die Handhabbarkeit und Lagerfähigkeit der Metallkomplexe an der Luft, aber auch das Verhalten in Lösung von Interesse. Alle verwendeten Rutheniumkomplexe (**Ru-7**, **Ru-8**, **Ru-10** und **Ru-12**) wurden in einem Zeitraum von ca. einem halben Jahr ohne besondere Vorkehrung an der Luft gelagert, ohne dass eine merkliche Zersetzung oder Verminderung der Metatheseaktivität beobachtet wurde. In

Lösung sind die (Prä)katalysatoren begrenzt stabil. Dabei führt vor allem die Anwesenheit von Sauerstoff zu Zersetzungsprozessen, wohingegen die Anwesenheit von Wasser (entgaste, nicht getrocknete Lösungsmittel) die Lebensdauer der Katalysatoren nicht so stark beeinflusst, was jedoch nicht quantifiziert wurde.

Untersuchungen zur thermischen Stabilität der unterschiedlichen (Prä)katalysatoren in Lösung erfolgten unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff, wobei der Fortschritt der Zersetzungsreaktion *via* $^1\text{H-NMR}$ verfolgt wurde. Als ein gängiges Lösungsmittel für Metathesereaktionen wird Dichlormethan verwendet, weshalb die Beständigkeit von **Ru-7**, **Ru-8**, **Ru-10** und **Ru-12** in deuteriertem Dichlormethan untersucht wurde. Zur Entfernung von Spuren an Wasser wurde das Deuterodichlormethan unter Schlenktechnik mit einem Überschuss (in Bezug auf den Wassergehalt) an CaH_2 versetzt und einige Minuten gerührt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war. Anschließend wurde zur Entfernung von Sauerstoff und Wasserstoff die Suspension dreimal einem Freeze-Pump-Thaw-Cyclus unterworfen. Anschließend wurde das Lösungsmittel auf die Katalysatorprobe überkondensiert und die NMR-Probe im Vakuum abgeschmolzen. Um Fehler durch die verwendete Messtechnik zu minimieren, wurden charakteristische Signale der Metallkomplexe in Bezug zu Signalen eines internen Standards ausgewertet. Dazu wurde 1-Iod-3-Nitrobenzol verwendet, da es unter den Reaktionsbedingungen stabil ist und nicht mit den Metallkomplexen reagiert. Die verwendeten ^1H -Signale der Komplexe zeigten eine ähnliche chemische Verschiebung (Tiefeld), überlagerten jedoch nicht mit denen des internen Standards.

Erwartungsgemäß waren die **H-II-Homologen Ru-8** und **Ru-12** in Lösung deutlich stabiler als die Komplexe vom **G-II-** bzw. **G-III-Typ**. Die zuletzt genannten (Prä)katalysatoren **Ru-7** und **Ru-10** zeigten bei Temperaturen von 40 °C in Deuterodichlormethan bereits eine signifikante Instabilität (Abb. 19), wohingegen bei den **H-II-Typen** bei dieser Temperatur kein Zerfallsprozess eintrat. Erst bei 80 °C wurde eine merkliche Zersetzung der (Prä)katalysatoren beobachtet (Abb. 19 und 20). Die chelatisierende Benzylideneinheit in **Ru-8** und **Ru-12** sorgt wie erwartet für eine deutlich gesteigerte Stabilität.

Vergleicht man nun die Zerfallskinetik des **G-II-Typen Ru-7** mit der des **G-III-Typen Ru-10**, so erkennt man, dass für beide Verbindungen ein ähnlicher Verlauf bis 10 h zu beobachten ist. Danach ist **Ru-7** signifikant stabiler als **Ru-10** und nach Ablauf von rund 25 h sind noch 16% des (Prä)katalysators **Ru-7** vorhanden, während bei **Ru-10** lediglich 10% in Lösung vorliegen.

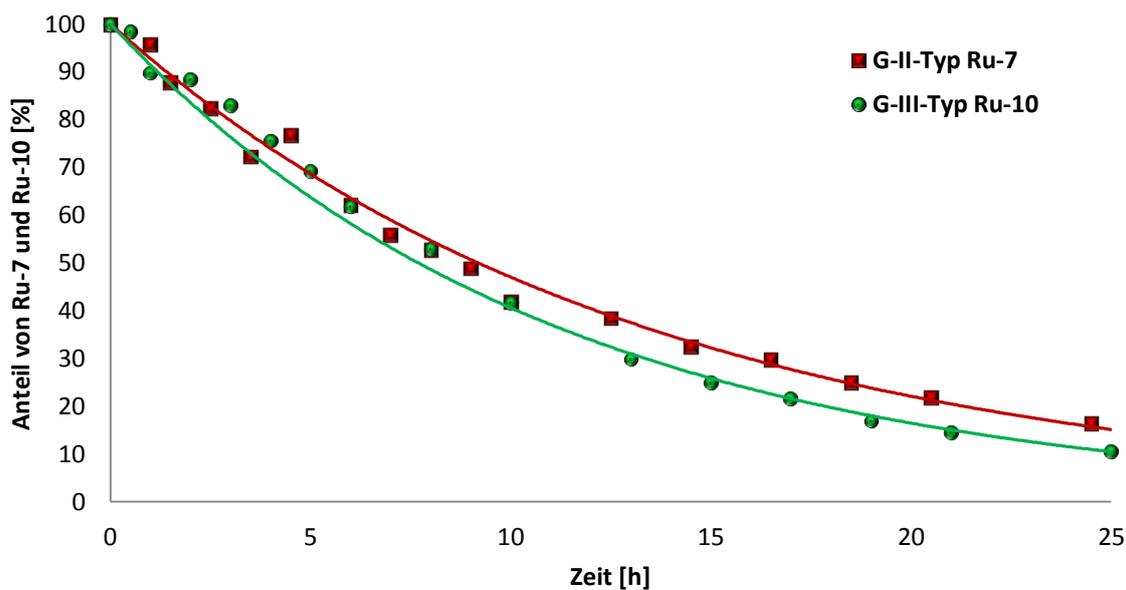


Abbildung 19. Zerfallskinetik von **Ru-7** und **Ru-10** bei 40 °C in CD_2Cl_2 ; bestimmt mittels ^1H -NMR-Spektroskopie.

Die unterschiedlichen Zerfallsverläufe für die beiden **H-II**-homologen (Prä)katalysatoren **Ru-8** und **Ru-12** sind auf sterische Effekte zurückzuführen. So ist **Ru-12** deutlich stärker abgeschirmt und somit besser stabilisiert als **Ru-8**. Die thermische Stabilität beider Komplexe ist beachtlich, da unter harschen Bedingungen (80 °C) selbst nach 18,5 h noch rund 4% **Ru-8** und nach 19 h 25% **Ru-12** in Lösung vorliegen.

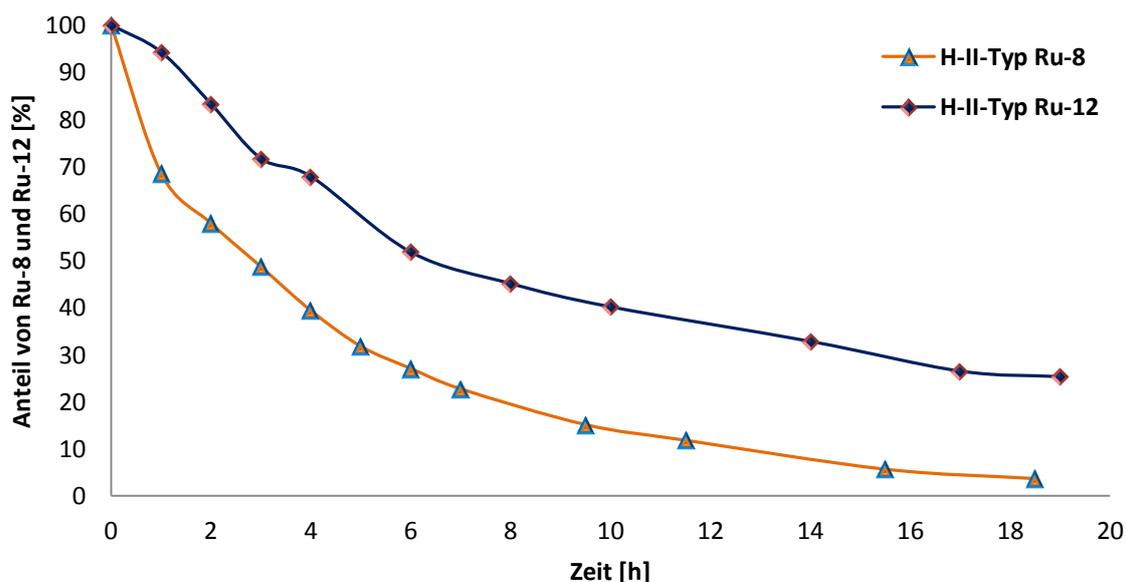


Abbildung 20. Zerfallskinetik von **Ru-8** und **Ru-12** bei 80 °C in CD_2Cl_2 ; bestimmt mittels ^1H -NMR-Spektroskopie.

Für die untersuchten (Prä)katalysatoren konnte somit eine ausreichende Stabilität beobachtet werden, die es ermöglicht Metathesen selbst unter drastischeren Bedingungen durchzuführen.

Im Rahmen der Stabilitätstests wurde ein weiteres Charakteristikum der dargestellten Metathese(prä)katalysatoren untersucht. In den Metallkomplexen bestehen verschiedene Rotationsmoden,^[39e,60] die thermisch beeinflusst/aktiviert und somit mittels ¹H-NMR-Spektroskopie beobachtet werden können (siehe Rotation der Benzylideneinheit in **Ru-7**, S. 42).

Durch die Verwendung eines C_1 -symmetrischen NHCs können durch Drehung um die Ruthenium-Carben-Bindungsachse unterschiedliche Rotationsisomere entstehen, was für Komplexe mit C_2 -symmetrischen NHCs (Bsp. **Ru-2**) nicht von Relevanz ist. Die Bildung solcher Rotationsisomere ist literaturbekannt und in einigen Fällen ließen sich selbige trennen und zeigten deutlich unterschiedliche Reaktivitäten und Selektivitäten in der ARCM-Reaktion.^[37f] Somit bestand ein berechtigtes Interesse, diesen Aspekt mittels NMR-Spektroskopie zu analysieren. Bei allen hier untersuchten Komplexen wurde keine Aufspaltung oder auffällige Verbreiterung der Signale beobachtet. Für die Verbindung **Ru-8** wurde dabei ein sehr großer Temperaturbereich untersucht (von -50 °C bis 80 °C), ohne dass eine Änderung im Spektrum auftrat. Dies kann bedeuten, dass die Rotationsisomere in dem untersuchten Bereich voll angeregt sind und somit die Isomere nicht differenziert werden können und sich somit auch bei niedrigen Energien ineinander überführen lassen. Wahrscheinlicher ist allerdings, dass die Rotation um die Ruthenium-Carben-Bindungsachse im untersuchten Temperaturbereich, aufgrund einer hohen Energiebarriere, nicht angeregt wird und so keine entsprechenden Isomere auftreten. Der untersuchte Temperaturbereich deckt die gängigen Reaktionstemperaturen von Olefinmetathesen ab. Daher sollte für die betrachteten Komplexe die NHC-Rotation keine Rolle für den Reaktionsausgang spielen.

1.7. Zusammenfassung

Es wurde ein effektiver Zugang zu diversen NHC-Vorläufern auf Tetrahydrochinolinbasis vorgestellt, der über ein Sulfamidat als Schlüsselverbindung verläuft. Gegenüber der bekannten Syntheseroute umfasst die neue Prozedur nur acht statt neun Stufen und ermöglicht die Darstellung des Imdiazoliniumsalzes **9** in verbesserter Enantiomerenreinheit

und Gesamtausbeute. Das Konzept ließ sich erfolgreich auf die Synthese von drei weiteren NHC-Vorläufern übertragen.

Des Weiteren wurde die Synthese von zwei NHC-Vorläufern mit einem Indolingerüst optimiert und deren Darstellung in hoher Enantiomerenreinheit durchgeführt.

Aus dem Pool der erhaltenen Ligandenvorläufer konnten **9** und **ent-16** (Abb. 17, S. 35) erfolgreich zur Synthese von Rutheniumkomplexen des **G-II**-, **G-III**- und **H-II-Typs** (Schema 16, S. 34) verwendet werden. Die aus Vorarbeiten bekannten Rutheniumkomplexe **Ru-7**, **Ru-8** und **Ru-10** wurden in höherer Enantiomerenreinheit und z.T. verbesserten Ausbeuten dargestellt.^[43] Des Weiteren wurde ein **H-II**-homologer Komplex **Ru-12** in hoher Enantiomerenreinheit und guten Ausbeuten neu synthetisiert. Darüber hinaus konnte die Röntgenstruktur von **Ru-10** und **Ru-12** bestimmt und zusammen mit der bekannten Struktur von **Ru-8** diskutiert werden.

Thermische Stabilitätstests der Rutheniumkomplexe **Ru-7**, **Ru-8**, **Ru-10** und **Ru-12** in CD_2Cl_2 ermöglichten das Erstellen erster Struktur-Aktivitäts-Beziehungen. Es zeigte sich, dass diese Verbindungen in Lösung hinreichend stabil sind und somit gut geeignet sind, um als (Prä)katalysatoren in der asymmetrischen Olefinmetathese untersucht zu werden.

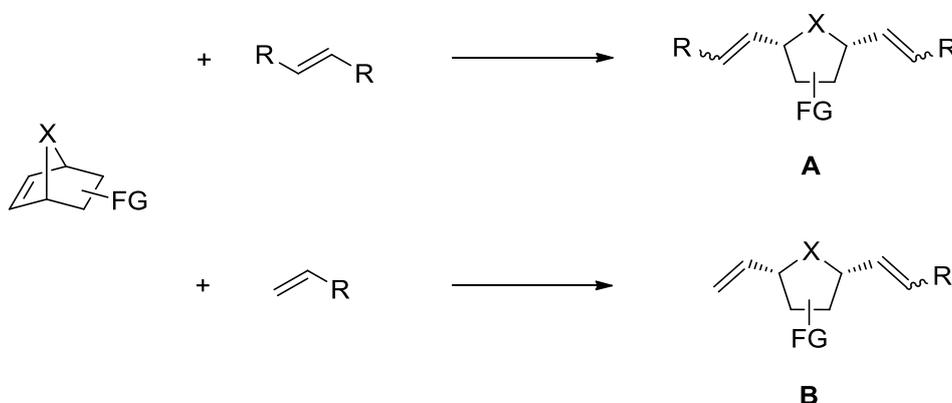
2. Anwendung der neuen (Prä)katalysatoren in asymmetrischen Metathesereaktionen

Metathesereaktionen

Vorarbeiten zu den asymmetrischen Metathesereaktionen unter Verwendung von **Ru-7** wurden von Stefan Eibauer und Daniel Rost durchgeführt.^[43,52] Da im Rahmen der damaligen Arbeiten die Enantiomerenreinheit des (Prä)katalysators deutlich geringer war, als es in den im Folgenden dargestellten Untersuchungen der Fall war, mussten einige Versuche wiederholt werden. Darüber hinaus wurde die Substratbandbreite erweitert und weitere Kreuzpartner für die AROCM-Reaktion untersucht.

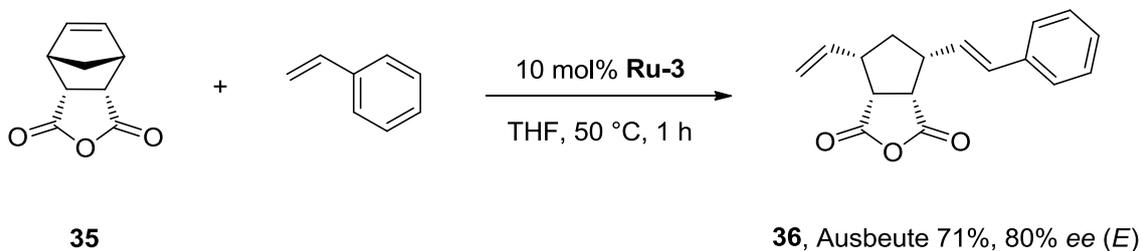
2.1. AROCM

Bei der ROCM sowie der AROCM werden gespannte cyclische Olefine geöffnet, was die Triebkraft der Reaktion darstellt. Anschließend findet eine Kreuzmetathese mit einem weiteren Olefin als Kreuzpartner statt. Die erste ROCM unter Verwendung von **G-I** als (Prä)katalysator und symmetrischen Olefinen als Kreuzpartner wurde 1996 beschrieben und führte zur bevorzugten Bildung der entsprechenden disubstituierten Ringöffnungskreuzprodukte **A** (Schema 23).^[63] Die Verwendung unsymmetrisch substituierter terminaler Olefine als Kreuzpartner führte zu den monosubstituierten Metatheseprodukten **B** als Hauptprodukt.^[64] Die dabei entstehenden Doppelbindungen können nun sowohl *E*-, als auch *Z*-konfiguriert sein, wobei in der Regel die thermodynamisch begünstigten *E*-konfigurierten Produkte gebildet werden.



Schema 23. Schematische Darstellung der Ringöffnungskreuzmetathese (ROCM).

Die erste asymmetrische Variante dieses Reaktionstypen wurde 2002 vorgestellt. Katalysiert durch **Ru-3** (Abb. 7, S. 9), wurde das Norbornenderivat **35** bspw. mit Styrol als Kreuzpartner zu **36** umgesetzt (Schema 24).^[34a]



Schema 24. Erste literaturbekannte AROCM katalysiert von **Ru-3**.

Weitere Arbeiten zur rutheniumkatalysierten AROCM unter Variation der Norbornensubstrate und Katalysatoren folgten, wobei sich die Auswahl an Kreuzpartnern im Wesentlichen auf Styrene beschränkte.^[31-35,65] Als Katalysatoren für diese Reaktion wurden die in der Einleitung erwähnten chiralen Metallkomplexe auf Rutheniumbasis (bis auf die Komplexe von Collins; z.B. **Ru-5**) verwendet. Untersuchungen zum (Prä)katalysator **Ru-6** erfolgten parallel zu dieser Arbeit (Abb. 8, S. 10).^[38]

Um die Effizienz des vorgestellten Ligandenkonzeptes im Vergleich zu den literaturbekannten (Prä)katalysatoren besser einordnen zu können, wurden die Metallkomplexe **Ru-7**, **Ru-8**, **Ru-10** und **Ru-12** zunächst als potentielle Metathese(prä)katalysator in der AROCM-Reaktion von Norbornenderivaten mit Styrol als Kreuzpartner untersucht. Als Referenzkatalysator wurde der relativ einfach zugängliche, chirale (Prä)katalysator **Ru-2** (Abb. 7, S. 9) mit einem C_2 -symmetrischen, monodentaten NHC-Liganden verwendet.^[66] Die Wahl fiel auf diesen Komplex, da andere (Prä)katalysatoren, wie **Ru-3** und **Ru-4** zwar ein C_1 -symmetrischen NHC tragen (analog zu den untersuchten Komplexen), dieser aber bidentat ist. Zudem ist die Synthese von **Ru-3** und **Ru-4** deutlich aufwendiger. Rutheniumkomplexe wie **Ru-5** würden sich ebenfalls als Referenzkatalysator eignen, zeigen jedoch für einen Großteil der untersuchten Reaktionen eine unzureichende Stabilität. Racemische Gegenproben wurden unter Verwendung von **G-I**, **G-II**, **H-I** oder **H-II** erhalten.

Als erstes wurde die katalytische Effizienz von **Ru-7** in der AROCM an dem Substrat **35** mit Styrol als Kreuzpartner untersucht (Schema Tabelle 6). Bei relativ hohen

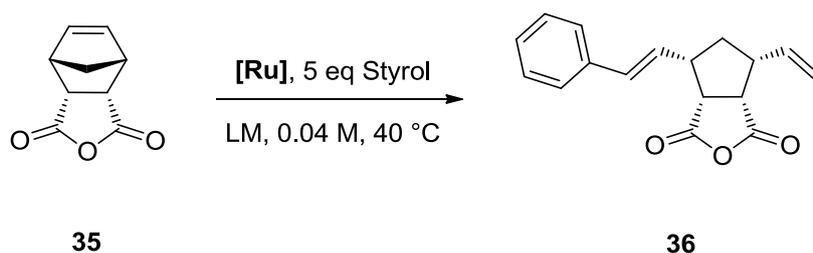
Katalysatorbeladungen von 7 mol% mit 5 Äquivalenten Styrol in Dichlormethan wurde nach 16 h unter Rückfluss ein Umsatz von 78% mittels $^1\text{H-NMR}$ ohne weiteren Reaktionsfortschritt festgestellt (Tabelle 6, Nr. 1). Das *E*-konfigurierte Ringöffnungskreuzprodukt **36** wurde mit einem Verhältnis von 17:1 zum *Z*-Isomer deutlich bevorzugt gebildet und es wurde ein Enantiomerenüberschuss des Hauptisomers von 86% mittels chiraler HPLC bestimmt. Mit den Ergebnissen aus den Vorarbeiten (Katalysator: 97% *ee*; **36** (*E*) 83% *ee*) ergibt sich somit eine lineare Abhängigkeit zwischen der Enantiomerenreinheit des Katalysators **Ru-7** und der Enantiodiskriminierung in der AROCM. Im Vergleich zum Referenzkatalysator **Ru-2** ist **Ru-7** weniger reaktiv, da unter Verwendung von **Ru-2** unter vergleichbaren Bedingungen bei Raumtemperatur ein vollständiger Umsatz zu **36** bereits nach einer Stunde Reaktionszeit mit 1 mol% an (Prä)katalysator erreicht wurde (Tabelle 6, Nr. 2). **Ru-7** zeigt eine ausgeprägte *E*-Selektivität, wohingegen unter Katalyse von **Ru-2** lediglich ein *E:Z*-Verhältnis von 1:1 beobachtet wurde.^[66] Die Enantiodiskriminierung für das *E*-Isomer ist mit 76% *ee* gut und für das *Z*-Isomer mit nur 4% *ee* deutlich schlechter. Durch den Zusatz von Iodiden konnte mit **Ru-2** die Enantioselektivität gesteigert werden, die im Vergleich zu den Ergebnissen unter Katalyse von **Ru-7** jedoch geringer ausfiel.

Die Absolutkonfiguration des Metatheseproduktes **36**, gebildet unter Verwendung von **Ru-2** als (Prä)katalysator, wurde von *Grubbs* und Mitarbeitern bestimmt.^[66] Ein Vergleich des AROCM-Produktes **36**, erhalten durch Katalyse von **Ru-7**, ergab nach Untersuchungen mittels chiraler HPLC, dass **Ru-7** die Bildung des entgegengesetzten Enantiomers begünstigt. Versuche zur (Prä)katalysator-Effizienz von **Ru-7** für diese Reaktion ergaben, in Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel, eine geringe Korrelation zwischen der Art des Solvens und der *E:Z*-Selektivität. Deutlich stärker abhängig sind der Umsatz und die Enantiodiskriminierung. So sind gesteigerte Umsätze verbunden mit geringeren *ee*-Werten von **36** in Toluol zu beobachten (Tabelle 6, Nr. 4). In THF wurden vergleichbare Ergebnisse wie in Dichlormethan erhalten (Tabelle 6, Nr. 3). Somit stellte sich heraus, dass Dichlormethan das am besten geeignete Lösungsmittel für diese Reaktion ist. Eine Verringerung der Temperatur führte selbst nach deutlich verlängerten Reaktionszeiten zu signifikant schlechteren Umsätzen (3 d, 54%), weshalb diese Versuche ohne Bestimmung des Enantiomerenüberschusses eingestellt wurden. Unter Zusatz von Ethylen konnte die Reaktion nicht beschleunigt werden und der (Prä)katalysator **Ru-7** zersetzte sich deutlich schneller, sodass bereits nach geringen Umsätzen (14%) kein Reaktionsfortschritt mehr

beobachtet wurde. Dies kann damit begründet werden, dass unter Zusatz von Ethylen eine hochreaktive Ruthenium-Methyliden-Spezies gebildet wird, die unter den Reaktionsbedingungen instabil ist.

Unter Verwendung des **H-II-Typen Ru-8** als (Prä)katalysator wurde für diese Reaktion bei 40 °C ein vollständiger Umsatz nach 18 h erzielt und es wurde das *E*-Isomer von **36** in einer Enantiomerenreinheit von 73% *ee* erhalten (Tabelle 6, Nr. 5). Unter gleichen Versuchsbedingungen konnte bei Raumtemperatur und verlängerter Reaktionszeit **36** in schlechteren Umsätzen und minimal besseren Enantiomerenüberschüssen erhalten werden.^[47] Die besseren Umsätze zu **36** unter Verwendung von **Ru-8** als (Prä)katalysator bei 40 °C sind mit der gesteigerten Stabilität, bedingt durch die bidentate Benzylideneinheit, zu begründen.

Tabelle 6. AROCM von Norbornenanhydrid **35** mit Styrol.



Nr.	(Prä)katalysator (mol%)	Zeit	Lösungsmittel	Umsatz [%] ^[a] (<i>E:Z</i>) ^[b]	<i>ee</i> [%] <i>E (Z)</i> ^[c]
1	Ru-7 (7)	16 h	CH ₂ Cl ₂	78 (17:1)	86 (n.b.)
2	Ru-2 (1) ^[66]	1 h ^[d]	CH ₂ Cl ₂	>95 (1:1)	-76 (-4)
3	Ru-7 (4)	16 h	THF	70 (17:1)	81 (n.b.)
4	Ru-7 (4)	16 h	Toluol	90 (n.b.)	57 (n.b.)
5	Ru-8 (2.5)	16 h	CH ₂ Cl ₂	>95 (n.b.)	73 (n.b.)
6	Ru-10 (2.5)	3 d ^[d]	CH ₂ Cl ₂	>95 (n.b.)	76 (n.b.)

[a] bestimmt mittels ¹H-NMR. [b] bestimmt mittels GC-MS. [c] bestimmt mittels chiraler HPLC.

[d] Reaktionstemperatur RT.

Wurde der pyridinhaltige Rutheniumkomplex **Ru-10** als Katalysator verwendet, so wurde nach verlängerter Reaktionszeit bei Raumtemperatur das *E*-konfigurierte Metatheseprodukt **36** nach vollständigem Umsatz von **35** mit einem *ee*-Wert von 76% erhalten. Die höheren Umsätze sind trotz geringerer Reaktionstemperatur auf die gesteigerte Reaktivität von **Ru-10** im Vergleich zu **Ru-7** zurückzuführen.

Zur Erweiterung des Substratspektrums wurden weitere Norbornenderivate in der AROCM mit Styrol als Kreuzpartner untersucht (Schema Tabelle 7). Dabei wurden die Substrate zunächst unter Katalyse von **Ru-7** umgesetzt, da dieser am einfachsten zugänglich ist und gute Reaktivitäten verbunden mit hohen Selektivitäten aufzeigte. Stellten sich interessante katalytische Ergebnisse mit Hauptaugenmerk auf die erzielten Enantioselektivitäten heraus, wurden auch die anderen (Prä)katalysatoren mit den entsprechenden Substraten und Styrol umgesetzt.

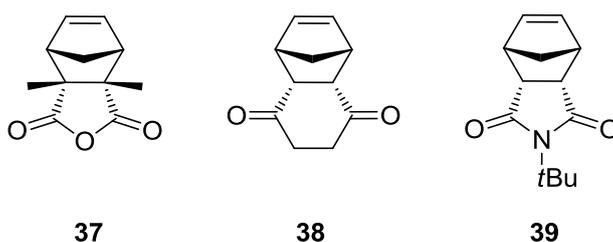
Das veränderte Substitutionsmuster in **37** im Vergleich zu **35** bewirkte keine Veränderung in der Reaktivität der Metathese(prä)katalysatoren **Ru-7** und **Ru-8** (Tabelle 7, Nr. 1 und 2). Wie bei der AROCM von **36** wurde auch hier eine erhöhte *E*-Selektivität beobachtet. Die Enantioselektivitäten liegen mit 80% *ee* für **Ru-7**, als auch für **Ru-8** mit 71% *ee* in einem guten Bereich.

Das Norbornenderivat **38** mit zwei Ketogruppen war für die Umsetzung mit Styrol in einer AROCM unter Katalyse von **Ru-7** als anspruchsvoller anzusehen, da selbst bei erhöhten Temperaturen (40 °C) lediglich 36% Umsatz zum gewünschten AROCM-Produkt erhalten wurden (Tabelle 7, Nr. 3). Es wurde eine gute Enantiodiskriminierung mit einem *ee*-Wert von 85% erhalten. Aufgrund der schlechten Umsätze von **38** wurden jedoch weitere Untersuchungen zur AROCM mit diesem Substrat eingestellt.

Das wohl erfolgreichste Substrat innerhalb dieser Studie zur AROCM mit Styrol als Kreuzpartner, war das *tert*-Butylimid **39**. Trotz einer mäßigen Reaktivität konnte unter Verwendung des Präkatalysators **Ru-7** bei 40 °C und 18 h ein nahezu vollständiger Umsatz erhalten werden (Tabelle 7, Nr. 4). Wieder wurde eine ausgeprägte *E*-Selektivität festgestellt und der Enantiomerenüberschuss liegt mit 92% in einem sehr guten Bereich. Aufgrund der hohen Stabilität von **Ru-8** war es möglich die AROCM-Reaktion von **39** bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von mehreren Tagen durchzuführen. Es wurde ein Reaktionsfortschritt bis zum Erreichen eines vollständigen Umsatzes beobachtet. Mit **Ru-7** war dies nicht möglich, da kein vollständiger Umsatz, aufgrund unzureichender Stabilität des

(Prä)katalysators, erzielt werden konnte. So wurde unter Verwendung von **Ru-8** in dieser Metathese eine *E/Z*-Selektivität von 11:1 mittels GC-MS bestimmt und der Enantiomerenüberschuss betrug 91%. Vergleicht man die Effizienz von **Ru-7** und **Ru-8** mit dem Referenzkatalysator **Ru-2** für diese AROCM, zeigt sich erneut, dass **Ru-2** der deutlich reaktivere (Prä)katalysator ist (Tabelle 7, Nr. 6). Wie bei der Reaktion zu **36** wurde keine deutliche Bevorzugung eines Isomers (*E* bzw. *Z*) erhalten.^[66] Wieder war die Enantiodiskriminierung für beide Isomere deutlich unterschiedlich. So wurde das *E*-Isomer in 57% *ee* und das *Z*-Isomer in 33% *ee* erhalten. Unter Zusatz von Natriumiodid konnte die Enantioselektivität für beide Isomere signifikant gesteigert werden, wobei im Vergleich zu den Ergebnissen mit den (Prä)katalysatoren (**Ru-7** und **Ru-8**) aus dieser Studie deutlich schlechtere Enantiomerenüberschüsse erhalten wurden (lediglich bis zu 75% *ee*).^[66]

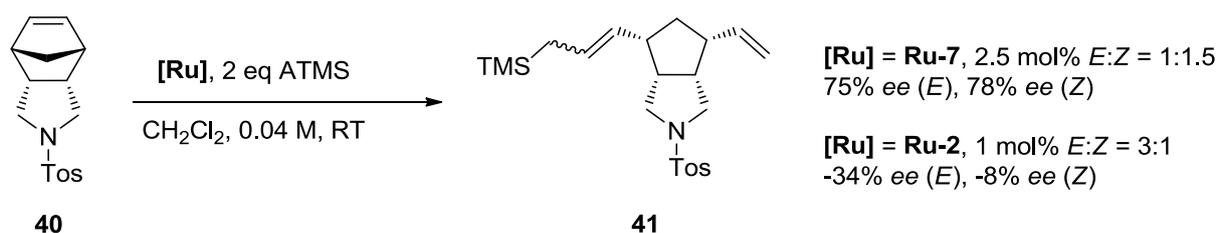
Tabelle 7. AROCM von Norbornenderivaten mit Styrol.



Nr.	Substrat	(Prä)katalysator (mol%)	Zeit [h]	Umsatz [%] ^[a] (<i>E:Z</i>) ^[b]	<i>ee</i> [%] <i>E</i> (<i>Z</i>) ^[c]
1	37	Ru-7 (5)	24	97 (8:1)	80 (n.b.)
2	37	Ru-8 (5)	24	96 (11:1)	75 (n.b.)
3	38	Ru-7 (6)	18 ^[d]	36 (3:1)	85 (n.b.)
4	39	Ru-7 (2.5)	18	98 (9:1)	92 (n.b.)
5	39	Ru-8 (2.5)	72 ^[e]	99 (11:1)	91 (n.b.)
6	39	Ru-2 (1)	1 ^[e]	>96 (1:1)	-57 (33)

Reaktionsbedingungen: 5 Äquivalente Styrol, CH₂Cl₂, 0.04 M, Reaktionstemperatur 40 °C. [a] bestimmt mittels ¹H-NMR. [b] bestimmt mittels GC-MS. [c] bestimmt mittels chiraler HPLC. [d] Lösungsmittel THF. [e] Reaktionstemperatur RT.

Die am häufigsten eingesetzten Kreuzpartner in der AROCM-Reaktion sind Styrole. Diese sind jedoch für Folgereaktionen eingeschränkt nutzbar und es gibt nur ausgewählte Beispiele für eine weitere Umsetzung der entsprechenden AROCM-Produkte.^[67] Als alternative Kreuzpartner sind Silane, im Speziellen Allyltrimethylsilan (ATMS), bekannt. Diese wurden bisher nur in der ROCM verwendet.^[64,68] Da Silane in vielfältiger Art und Weise von Interesse für weitere Transformationen sind, rückten sie an dieser Stelle in den Fokus der Untersuchungen zur AROCM.^[69] Aus Vorarbeiten war bekannt, dass das Norbornenderivat **40** ein interessantes Substrat für die AROCM, vor allem für die Umsetzung mit ATMS ist (Schema 25).^[43] Unter Verwendung von 2.5 mol% des **G-II**-homologen (Prä)katalysators **Ru-7** wurde **40** mit zwei Äquivalenten ATMS in Dichlormethan bei Raumtemperatur zum entsprechenden AROCM-Produkt **41** umgesetzt. Vollständige Umsätze wurden bereits nach zwei Stunden festgestellt, womit die Reaktion im Vergleich zu den bisher untersuchten Reaktionen deutlich schneller ablief.



Schema 25. AROCM von **40** mit ATMS (Allyltrimethylsilan) und **Ru-7** oder **Ru-2** als (Prä)katalysator.

Die Isomere des monosubstituierten AROCM-Produktes **41** konnten mittels Chromatographie nicht getrennt werden. In Vorarbeiten gelang jedoch eine Differenzierung zwischen *E*- und *Z*-Isomer *via* NMR-Spektroskopie über TOCSY-Messungen.^[52] Mittels HPLC an chiraler Phase konnte die Mischung der Isomere und ihre entsprechenden Enantiomere getrennt werden und bestätigten die NMR-Studien. Ergänzende Untersuchungen zu dieser Reaktion unter Verwendung des Referenzkatalysators **Ru-2** gestatteten eine Zuordnung der unterschiedlich konfigurierten Substrate und es konnten die *E/Z*-Verhältnisse und die entsprechenden Enantiomerenüberschüsse bestimmt werden (Abb. 21).^[52,66]

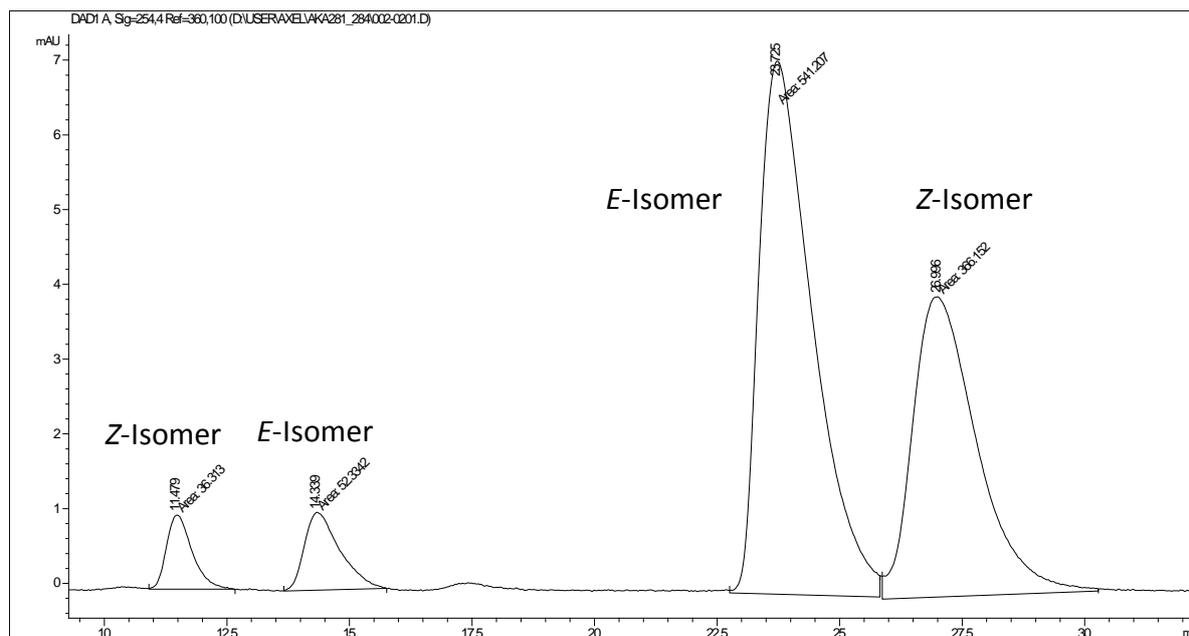
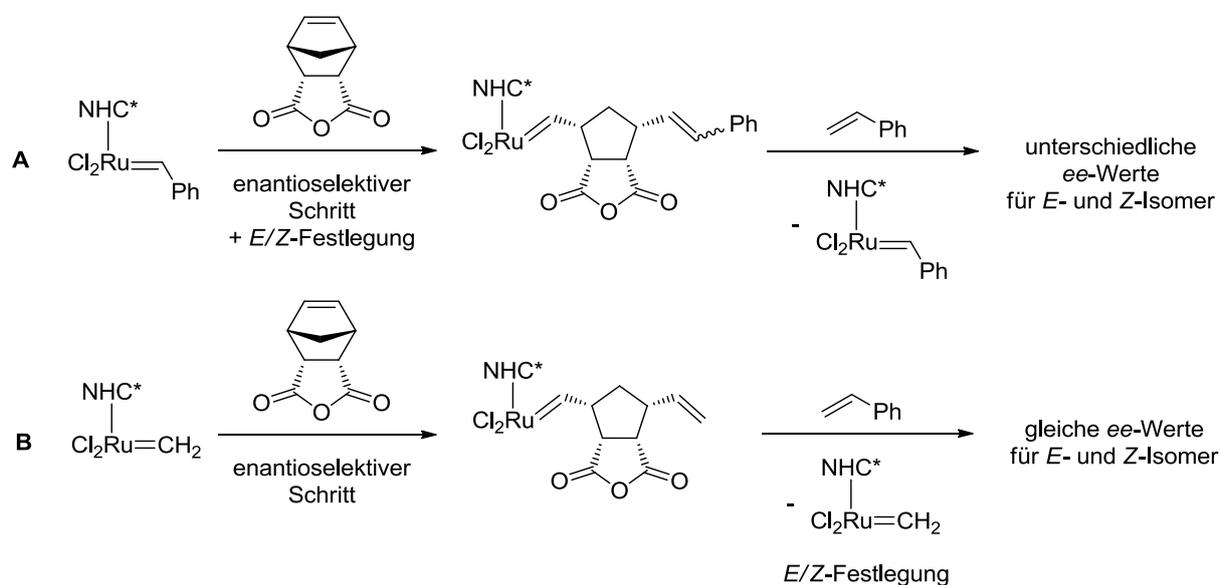


Abbildung 21. HPLC-Chromatogramm einer enantiomerenangereicherten Probe von **41** unter Zuordnung der *E*- und *Z*-Isomere.

Die AROCM von **40** mit ATMS unter Verwendung des hoch enantiomerenangereicherten (Prä)katalysators **Ru-7** führte schließlich zur Bildung des AROCM-Produktes **41** in einem Isomeren-Verhältnis von rund 1:1.5 (*E*:*Z*) (Schema 25). Somit konnte keine favorisierte Bildung eines Isomers, wie in den Fällen der bisher betrachteten AROCM-Reaktionen, beobachtet werden. Vielversprechende Ergebnisse bezüglich der Enantioselektivität wurden im gleichen Maße für beide Isomere erhalten. So betrug der *ee*-Wert für das *E*-Isomer 75% und für das *Z*-Isomer 78%. Untersuchungen mit dem chiralen (Prä)katalysator von *Grubbs* **Ru-2** ergaben eine vergleichbare *E/Z*-Selektivität (Schema 25). Die Enantioselektivität für die beiden Isomere unterscheidet sich deutlich und ist jeweils wesentlich geringer als in der Reaktion mit **Ru-7**. Wieder wurde das entgegengesetzte Enantiomer bevorzugt gebildet. Da dies der erste Fall in der Reihe der untersuchten Metathesen war, wo für beide (Prä)katalysatoren **Ru-7** und **Ru-2**, sowohl die *E/Z*-Verhältnisse als auch die Enantiomerenüberschüsse für alle Isomere bestimmt werden konnten, war an dieser Stelle eine mechanistische Betrachtung des Katalysevorganges möglich. Ausgangspunkt für diese Betrachtungen ist der von *Grubbs* postulierte Mechanismus zur AROCM für **Ru-2** anhand des Norbornenanhydrids **35** und Styrol (Schema 26).^[66] Demnach bestehen zwei verschiedene katalytisch aktive Spezies, die unterschiedliche Reaktionspfade einschlagen.

Reaktionspfad A: Der aktive Katalysator ist in Abhängigkeit vom Kreuzpartner die entsprechende Alkylidenspezies, die in diesem Fall eine Benzylidenspezies ist. Diese öffnet das Norbornenderivat in einem enantioselektiven Schritt unter Festlegung der Doppelbindungskonfiguration. Als Ergebnis kann man unterschiedliche *ee*-Werte für die beiden möglichen Isomere erhalten.

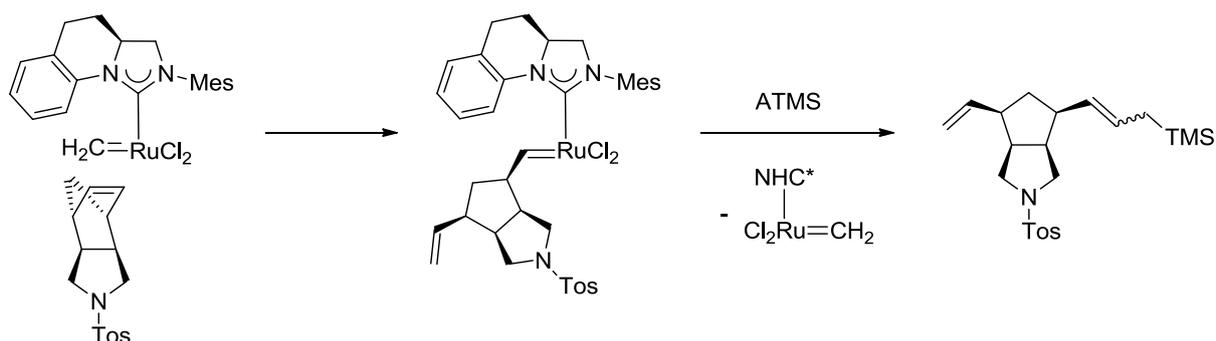
Reaktionspfad B: Die aktive Spezies ist ein Ruthenium-Methylen-Komplex, welcher das AROCM-Substrat in einem enantioselektiven Schritt öffnet. Anschließend wird unter Freisetzung der katalytisch aktiven Spezies in einer Kreuzmetathese die Konfiguration der Doppelbindung festgelegt und es resultieren zwingend gleiche oder zumindest ähnliche Enantioselektivitäten sowohl für das *E*- als auch für das *Z*-Isomer.



Schema 26. Postulierte Mechanismen für die AROCM-Reaktion.^[66]

Die Resultate aus der AROCM von **40** mit ATMS als Kreuzpartner und die folgenden Ergebnisse sprechen dafür, dass **Ru-2** mit dem C_2 -symmetrischen NHC bevorzugt nach *Reaktionspfad A* zur Bildung der Produkte führt, während die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten (Prä)katalysatoren den *Reaktionspfad B* einschlagen. Welcher Weg genau favorisiert wird, kann ebenfalls in Abhängigkeit vom betrachteten Substrat bzw. Kreuzpartner sein. Die hier getroffenen Aussagen beschränken sich zunächst nur auf die AROCM-Reaktion von Norbornenderivaten mit ATMS. Aus diesem Ansatz heraus kann man ebenfalls die absolute Konfiguration des AROCM-Produktes ableiten. Folgende Annahme

wurden dafür postuliert: eine Transkoordination des Norbornens (in Bezug auf das Stereozentrum im Liganden) ist energetisch begünstigt und die Doppelbindung des cyclischen Olefins wird bevorzugt von der *exo*-Seite angegriffen. Mit diesen Randbedingungen ergibt sich aufgrund sterischer Wechselwirkungen des Substrates mit dem NHC-Liganden nur eine begünstigte Orientierung am Ruthenium-Methylen-Zentrum und befürwortet die angenommene Absolutkonfiguration von **41**, die unter Katalyse von bspw. **Ru-7** erhalten wird (Schema 27).



Schema 27. Mechanistische Vorstellung zur Herleitung der Absolutkonfiguration von **41**.

Da **Ru-7** in der AROCM von **40** mit ATMS interessante und vielversprechende Ergebnisse aufzeigte, wurde als nächstes untersucht, inwiefern die Wahl des Lösungsmittels den Reaktionsausgang beeinflusst (Tabelle 8). Grundsätzlich war eine Abhängigkeit der Enantioselektivität vom verwendeten Lösungsmittel zu beobachten. Interessanterweise traf dies ebenfalls auf die *E/Z*-Selektivität zu. So wurde in Methyl-*tert*-butylether (MTBE) und den aromatischen Lösungsmitteln Benzol, Toluol und Trifluortoluol bevorzugt das *E*-Isomer gebildet (Tabelle 8, Nr. 2 bis 6). In Dichlormethan hingegen wurde ein gesteigerter Anteil des *Z*-Isomers festgestellt (Tabelle 8, Nr. 1). Die besten Enantioselektivitäten wurden in Dichlormethan erhalten. Hierbei ist zu erwähnen, dass in Dichlormethan nahezu identische Enantiomerenüberschüsse für beide Isomere erhalten wurden, während es z.B. in Toluol zu merklichen Unterschieden mit 57% *ee* für das *E*- und 36% *ee* für das *Z*-Isomer kam (Tabelle 8, Nr. 5).

Tabelle 8. Lösungsmittelleffekte in der AROCM von **40** mit (Prä)katalysator **Ru-7**.

Nr.	Lösungsmittel	Umsatz [%] ^[a]	<i>E</i> : <i>Z</i> ^[b]	<i>ee</i> [%] <i>E</i> (<i>Z</i>) ^[b]
1	CH ₂ Cl ₂	>99	1:1.5	75 (78)
2	MTBE	>99	2:1	58 (39)
3	THF	>99	1:1	63 (66)
4	Benzol	>99	2:1	53 (36)
5	Toluol	>99	2:1	57 (36)
6	Trifluortoluol	92	1.5:1	69 (50)

Reaktionsbedingungen: 2 Äquivalente ATMS, 0.05 M, 12 h, RT, 3 mol% **Ru-7**.

[a] bestimmt mittels ¹H-NMR. [b] bestimmt mittels chiraler HPLC.

Diese Ergebnisse legen die Vermutung nahe, dass der zuvor beschriebene Mechanismus von *Grubbs* bzw. die Frage welches die katalytisch aktive Spezies ist, ebenfalls von der Wahl des Lösungsmittels abhängig ist. Dichlormethan stellte sich somit als das am besten geeignete Solvens heraus, weswegen weitere Untersuchungen zur AROCM in diesem Medium durchgeführt wurden.

Neben den Lösungsmittelleffekten wurde auch der Einfluss der Temperatur auf die Katalysatoreffizienz von **Ru-7** für die AROCM-Reaktion von **40** mit ATMS untersucht. Bei gleichbleibenden Reaktionsparametern führte die Erhöhung der Reaktionstemperatur von Raumtemperatur auf 40 °C erwartungsgemäß zu einer Beschleunigung der Reaktion. Vollständige Umsätze wurden bereits nach einer Stunde erhalten (Tabelle 9, Nr. 1). Es war nur eine geringe Temperaturabhängigkeit der *E/Z*-Selektivität durch Temperaturerhöhung zu beobachten und auch die Enantioselektivität veränderte sich für das *E*-Isomer kaum, wobei eine Verringerung der Enantioselektivität um 3% *ee* für das *Z*-Isomer festgestellt wurde. Im Gegensatz dazu führte ein Absenken der Reaktionstemperatur auf 0 °C zu keiner Reaktivitätsänderung im Vergleich zu dem Versuch bei Raumtemperatur (Tabelle 9, Nr. 3). Dafür war sowohl das *E/Z*-Verhältnis (1:2), als auch die Enantiodiskriminierung stark abhängig von der Temperatur. So stieg der *ee*-Wert für beide Isomere auf 79% (*E*) bzw. 85% (*Z*). Ein weiteres Absenken der Temperatur auf -10 °C bewirkte einen Einbruch der Reaktivität von **Ru-7** und es wurden 48 h zum Erreichen des vollständigen Umsatzes benötigt

(Tabelle 9, Nr. 4). In Bezug auf Selektivitäten wurden in diesem Fall keine signifikanten Veränderungen beobachtet, lediglich der *ee*-Wert des *Z*-Isomers verbesserte sich um 2% auf 87% *ee*.

Tabelle 9. Einfluss der Temperatur auf die AROCM von **40** mit Rutheniumkomplex **Ru-7**.

Nr.	Temperatur [°C]	Zeit [h]	Umsatz [%] ^[a]	<i>E:Z</i> ^[b]	<i>ee</i> [%] <i>E (Z)</i> ^[b]
1	40	1	>99	1:1.5	75 (75)
2	RT	2	>99	1:1.5	75 (78)
3	0	2	>99	1:2	79 (85)
4	-10	48	>99	1:2	79 (87)

Reaktionsbedingungen: 2 Äquivalente ATMS, CH₂Cl₂, 0.04 M, 2.5 mol% **Ru-7**.

[a] bestimmt mittels ¹H-NMR. [b] bestimmt mittels chiraler HPLC.

Damit konnte gezeigt werden, dass erwartungsgemäß durch das Absenken der Reaktionstemperatur eine Steigerung der Enantioselektivität möglich ist. Es stellte sich heraus, dass für diese AROCM-Reaktion unter Verwendung von **Ru-7** als (Prä)katalysator 0 °C eine optimale Temperatur darstellt, da so eine gute Reaktivität mit gleichzeitig hoher Selektivität zu den entsprechenden AROCM-Produkten erreicht wurde.

Nach Bestimmung der optimalen Reaktionsparameter für die Metathese-Reaktion von **40** zu **41**, sollte die Abhängigkeit des Umsatzes von der Katalysatorbeladung an **Ru-7** untersucht werden. Dazu wurde das Substrat **40** unter Schutzgas mit zwei Äquivalenten ATMS in Dichlormethan (abs., 0.04 M) bei 0 °C vorgelegt und die entsprechende Menge an (Prä)katalysator **Ru-7** hinzugegeben. Im abgeschlossenen Schlenkgefäß wurde die Reaktionslösung solange bei 0 °C gerührt bis kein weiterer Reaktionsfortschritt mehr beobachtet wurde. Um mögliche Fehler auszuschließen, wurde die Reaktionslösung im Überschuss mit Ethylvinylether versetzt, um etwaige noch aktive Katalysatorspezies zu deaktivieren. Man ließ die Reaktionslösung nun auf Raumtemperatur erwärmen, engte ein und untersuchte den Rückstand mittels ¹H-NMR-Spektroskopie. Die entsprechenden Umsätze in Abhängigkeit von der Katalysatorbeladung sind in Abbildung 22 dargestellt.

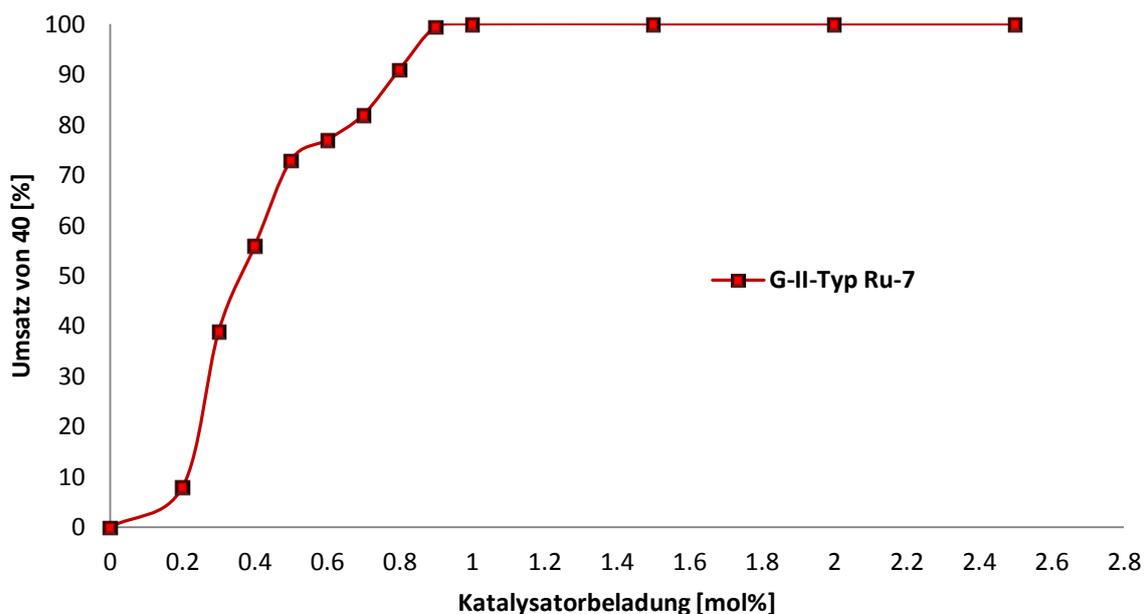


Abbildung 22. Abhängigkeit der AROCM von **40** von der Katalysatorbeladung an **Ru-7**.

Vollständige Umsätze wurden bis 1.5 mol% Katalysatorbeladung von **Ru-7** erreicht, ohne die Reaktionszeit (2 h) zu verändern. Mit 0.9 mol% bzw. 1 mol% von **Ru-7** wurden nach 24 h komplette Umsätze von **40** festgestellt. Geringere Katalysatorbeladungen führten zu deutlichen Umsatzeinbrüchen und mit 0.4 mol% wurden lediglich noch 56% des Substrates **40** umgesetzt. Geringere Katalysatorbeladungen als 0.2 mol% wurden nicht untersucht, da selbst nach ausgedehnten Reaktionszeiten Umsätze kleiner 10% beobachtet wurden. Dies spiegelt die mäßige Reaktivität von **Ru-7** wider, da z.B. bei anspruchsvolleren Metathesen Katalysatoren wie **Ru-6** bereits mit Beladungen von 0.02 mol% vollständige Umsätze lieferten.^[38] Da bei geringen Katalysatorbeladungen von **Ru-7** deutlich längere Reaktionszeiten zum Erreichen vollständiger Umsätze benötigt wurden, stellte sich eine Beladung von mindestens 1.5 mol% an **Ru-7** als effektiv heraus.

Die AROCM von **40** mit ATMS unter Katalyse von **Ru-7** ist bezüglich ihrer Reaktivität und Selektivität eine interessante Reaktion. Daher wurden auch die anderen enantiomerenreinen (Prä)katalysatoren **Ru-8**, **Ru-10** und **Ru-12** in ihrer Effizienz für diese Umsetzung untersucht. Um einen Vergleich der Rutheniumkomplexe bzw. ihrer Reaktivitäten untereinander zu ermöglichen, wurden die Reaktionsverläufe dieser AROCM in Abhängigkeit vom verwendeten Katalysator aufgenommen (Abb. 23 und 24). Die AROCM von **40** wurde bei 0 °C in Dichlormethan (0.04 M) mit zwei Äquivalenten an ATMS und

1.5 mol% der entsprechenden Rutheniumverbindung durchgeführt. Wie bei den Stabilitätstest waren der **G-II-** (**Ru-7**) und **G-III-Typ** (**Ru-10**) in ihrer Reaktivität ähnlich und wiederum deutlich aktiver als die beiden **H-II-homologen** Rutheniumkomplexe **Ru-8** und **Ru-12**. Unter den untersuchten Reaktionsbedingungen und dem gewählten Zeitraster der Probenentnahme war keine Initiierungsphase für **Ru-10** zu beobachten (Abb. 23). Bereits nach 5 Minuten wurde ein Umsatz von 20% erreicht. Für den (Prä)katalysator **Ru-7** hingegen wurde eine Initiierungszeit von 5 Minuten beobachtet und erst nach 10 Minuten wurden Umsätze von rund 20% festgestellt. Vollständige Umsätze wurden für den **G-III-Typen** zwischen 40 und 50 Minuten erreicht, für den **G-II-Typ** erst nach 60 Minuten.

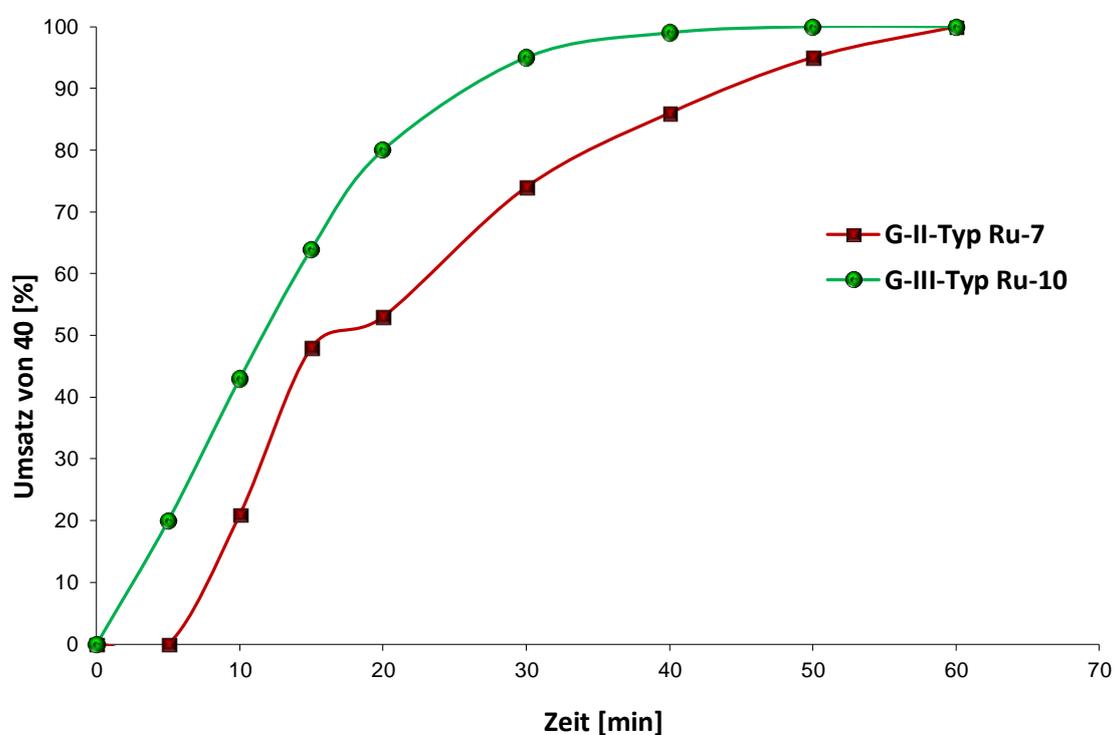


Abbildung 23. AROCM von **40** mit ATMS und **Ru-7** bzw. **Ru-10** als (Prä)katalysator.

Deutlich geringere Reaktivitäten für diese AROCM zeigten die entsprechenden Rutheniumkomplexe **Ru-8** und **Ru-12** (Abb. 24). Für den sterisch weniger beanspruchten (Prä)katalysator **Ru-8** beobachtete man unter den gegebenen Reaktionsbedingungen eine ausgeprägte Initiierungsphase von 30 Minuten, in denen kein Umsatz des Metathesesubstrates beobachtet wurde. Erst zwischen 30 und 60 Minuten Reaktionszeit setzt die AROCM-Reaktion ein und nach 4 Stunden wurde ein Umsatz von 83% bestimmt. Unter Verwendung von **Ru-12** als (Prä)katalysator wurden im untersuchten Zeitfenster keine Umsätze von **40** mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie festgestellt. Ein merklicher Reaktionsfortschritt war erst bei Raumtemperatur zu beobachten.

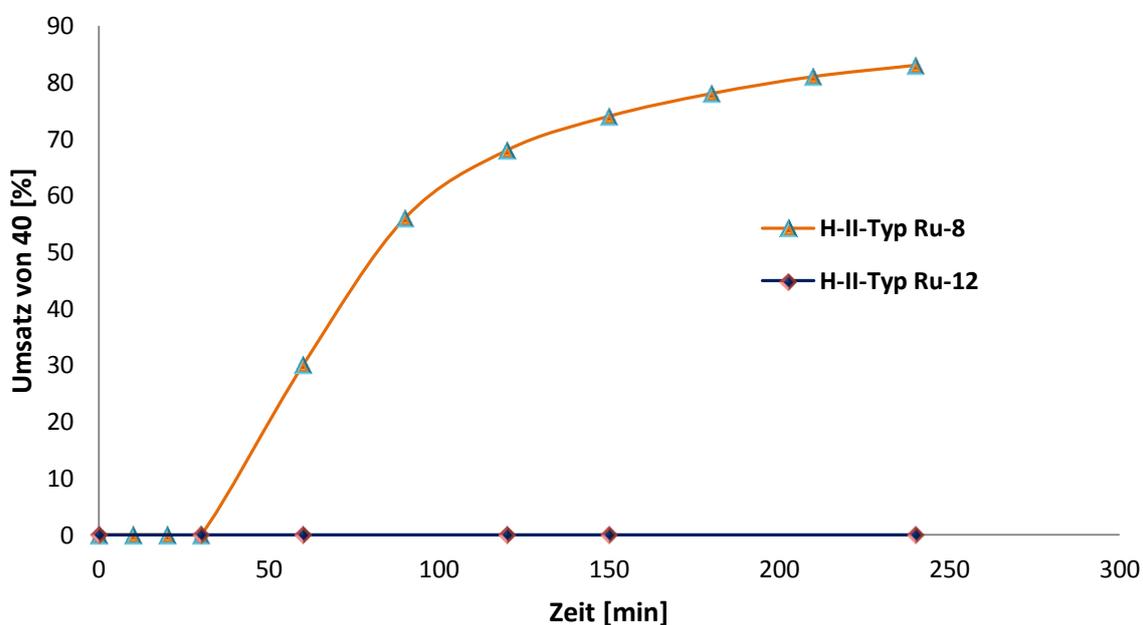


Abbildung 24. AROCM von **40** mit ATMS und **Ru-8** bzw. **Ru-12** als (Prä)katalysator.

Die Ergebnisse zur Untersuchung der Reaktionskinetiken zu dieser AROCM-Reaktion spiegeln die Ansätze zu den einzelnen Katalysatorkonzepten wider. So ist der Pyridin-Ligand in **Ru-10** im Vergleich zum Phosphan in **Ru-7** labiler gebunden und kann deutlich schneller abdissoziieren. Die Konzentration der katalytisch aktiven 14-VE-Spezies ist deutlich höher, wodurch schneller größere bzw. vollständige Umsätze erzielt werden. Im Gegensatz dazu stehen die Komplexe des **H-II-Typs** mit einer bidentaten Benzylideneinheit. Diese bilden wesentlich langsamer die aktive Spezies, was sich in einer ausgeprägten Initiierungszeit äußert, oder im Fall von **Ru-12** bei 0 °C zu keiner Reaktion führt. Unterschiedliche Reaktivitäten bei Raumtemperatur für **Ru-8** und **Ru-12** sind auf die sterische Beanspruchung

am aktiven Metallzentrum durch den NHC-Liganden zurückzuführen. Im Rahmen der Untersuchungen zur Katalysatoreffizienz für diese AROCM wurden ebenfalls die entsprechenden *E/Z*-Selektivitäten und *ee*-Werte bestimmt (Tabelle 10). Um vollständige Umsätze zu erhalten, wurden die Metathesereaktionen mit **Ru-8** und **Ru-12** bei Raumtemperatur durchgeführt.

Tabelle 10. AROCM von **40** mit ATMS unter Katalyse verschiedener Rutheniumkomplexe.

Nr.	Katalysator (mol%)	Zeit [h]	Umsatz [%] ^[a]	<i>E:Z</i> ^[b]	<i>ee</i> [%] <i>E (Z)</i> ^[b]
1	Ru-7 (2.5)	2	>99	1:2	79 (85)
2	Ru-8 (2.5)	18 ^[c]	>99	1:1	73 (71)
3	Ru-10 (1.5)	2	>99	1:2	74 (85)
4	Ru-12 (1.5)	48 ^[c]	>99	2:1	52 (59)

Reaktionsbedingungen: 2 Äquivalente ATMS, CH₂Cl₂, 0.04 M, 0 °C. [a] bestimmt mittels ¹H-NMR. [b] bestimmt mittels chiraler HPLC. [c] Reaktionstemperatur RT.

Für alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten (Prä)katalysatoren wurden ähnliche Enantioselektivitäten für *E*- und *Z*-Isomere erhalten. Die *E/Z*-Selektivitäten befinden sich alle in einer gleichen Größenordnung, wobei für den **G-II**- als auch den **G-III-Typen** leicht erhöhte *Z*-Anteile festgestellt wurden (Tabelle 10, Nr. 1 und 3), was im Wesentlichen der Reaktionsführung bei 0 °C zuzuschreiben ist. Unterschiede bezüglich der *E/Z*-Anteile beim Vergleich der **H-II**-homologen Komplexe **Ru-8** und **Ru-12** sind vermutlich auf die unterschiedliche sterische Beanspruchung des aktiven Metallzentrums durch den NHC zurückzuführen. So führt der sperrigere NHC-Ligand in **Ru-12** zu einer schwachen Bevorzugung des thermodynamisch begünstigten *E*-Isomers. Die höchsten Enantioselektivitäten wurden mit dem **G-II-Typ Ru-7** erreicht und vergleichbare *ee*-Werte wurden mit **Ru-10** erzielt. Eine etwas schlechtere Enantiodiskriminierung wurde mit **Ru-8** erhalten und **Ru-12** zeigte in der Reihe der untersuchten (Prä)katalysatoren die geringste Enantioselektivität.

Man kann versuchen strukturelle Eigenschaften (Kristallstrukturdaten) der NHC-Rutheniumkomplexe **Ru-8**, **Ru-10** und **Ru-12** in Korrelation mit den erhaltenen

Enantioselektivitäten für die AROCM von **40** zu bringen, wobei der chirale NHC eine entscheidende Rolle spielt. Dabei treten Unterschiede in der Röntgenstruktur von **Ru-8** und **Ru-10** auf, sind aber nach der (Prä)katalysator-Initiierung aufgehoben, da beide Komplexe die gleiche aktive Spezies bilden (siehe dazu Tabelle 5, S. 44). Ein Parameter, der als Maß für die Effektivität des Chiralitätstransfers auf das reaktive Rutheniumzentrum herangezogen werden kann, ist der Ru(1)-C(13)-Abstand. Dabei bewirkt ein kleiner Abstand eine starke Beeinflussung der Koordinationssphäre und sollte damit die Enantioselektivität erhöhen. Diese These bestätigt, dass der **G-III-Typ Ru-10** selektiver als der **H-II-Typ Ru-12** ist. Die Röntgenstrukturdaten von **Ru-8** erfüllen diese Annahme jedoch nicht, da der Ru(1)-C(13)-Abstand größer als in **Ru-12** ist, **Ru-8** aber eine weitaus bessere Enantiodiskriminierung erzielt.

Ein besser geeigneter Parameter, der die Struktur-Enantioselektivitäts-Beziehung beschreibt, ist die Stärke der Verdrillung des *N*-Aryls der mit dem Rückgrat im NHC verbunden ist (Tabelle 5, S. 44). Dabei bewirkt ein größerer Torsionswinkel einen effektiveren Chiralitätstransfer. So zeigt der NHC in **Ru-8** und **Ru-10** eine ähnliche starke Verdrillung (50 ° bzw. 46 °) und es werden hohe und vergleichbare Enantioselektivitäten erzielt. In **Ru-12** hingegen fällt die Torsion deutlich geringer aus (29 °), was sich ebenfalls in niedrigeren *ee*-Werten widerspiegelt (Tabelle 10). Somit scheint dieser Ansatz berechtigt zu sein, zumal in anderen Arbeiten ähnliche Rückschlüsse aus den dort erhaltenen Ergebnissen gezogen werden konnten.^[69] Bei der Betrachtung der Verdrillung als wichtige Größe für die Vorhersage der Enantioselektivität wird aber der Einfluss des *N'*-Aryls auf der anderen Seite des Liganden vernachlässigt. Um verlässliche Aussagen darüber zu erhalten, müssten Rutheniumkomplexe untersucht werden, die NHCs tragen, bei denen verschiedene *N'*-Substituenten, bei gleichbleibender Verdrillung des *N*-Aryls, eingeführt werden.

Trotzdem erkennt man, dass die Torsion des *N*-Aryls einen wichtigen Parameter für die Vorhersage der Enantioselektivität darstellt. Ein weiterer Aspekt der hier nicht unerwähnt bleiben sollte, ist dass die Verdrillung sicherlich auf einen optimalen Wert in Abhängigkeit vom betrachteten Liganden, aber auch Substrat etc. hinauslaufen wird. So sollte nicht die globale Aussage getroffen werden: eine starke Torsion im NHC-Liganden entspricht automatisch einer guten Enantiodiskriminierung. Darüberhinaus wird der Torsionswinkel allein keine exakte Prognose ermöglichen. Man sollte viel mehr weitere Parameter wie z.B. das %*V*_{Bur} und die Flexibilität des Liganden in solche Diskussionen mit einbeziehen.^[70]

Vergleicht man die erhaltenen *ee*-Werte für die AROCM vom Norbornenderivat **40** unter Verwendung der (Prä)katalysatoren **Ru-7** und **Ru-8** bei Raumtemperatur (siehe Tabelle 9, Nr. 2, S. 60; Tabelle 10, Nr. 2, S. 64), so beobachtet man unterschiedliche Enantioselektivitäten. Nach der oben geführten Diskussion sollten hier keine Unterschiede in der Enantiodiskriminierung erhalten werden, da in beiden Versuchen nach der (Prä)katalysatorinitiierung die gleiche katalytisch aktive Spezies vorliegt. Es könnte jedoch sein, dass die Phosphanliganden (PCy₃) in den Katalysezyklus eingreifen und so die unterschiedlichen Selektivitäten hervorrufen. Um diesen Aspekt zu untersuchen, wurden in parallelen Ansätzen unter identischen Bedingungen die AROCM von **40** unter Katalyse von **Ru-7** bzw. **Ru-8** durchgeführt. Dies erfolgte einmal unter Zusatz von freiem Phosphan (4 Äquivalente PCy₃ in Bezug auf den Katalysator) und dann ohne Zusatz von Phosphanen (Tabelle 11). Erwartungsgemäß führte der Zusatz von Phosphanen für beide Katalysatoren zu einer verminderten Reaktivität und geringeren Umsätzen, da das Gleichgewicht zur Bildung der aktiven 14-VE-Spezies durch Erhöhung der Konzentration eines zusätzlich koordinierenden Liganden beeinflusst wird. Vergleicht man nun die erhaltenen Ergebnisse, erkennt man, dass durch die Zugabe von Phosphanen der *ee*-Wert in allen Fällen für das *Z*-Isomer um rund 4% minimal steigt, für das *E*-Isomer aber konstant bleibt.

Tabelle 11. Einfluss von PCy₃ auf die AROCM von **40** mit ATMS.

Nr.	Katalysator (mol%)	PCy ₃ [mol%]	Umsatz [%] ^[a]	<i>E</i> : <i>Z</i> ^[b]	<i>ee</i> [%] <i>E</i> (<i>Z</i>) ^[b]
1	Ru-7 (1.5)	--	>99	1:1	73 (68)
2	Ru-7 (1.5)	4	67	1:1	74 (71)
3	Ru-8 (1.5)	--	>99	1:1	74 (69)
4	Ru-8 (1.5)	4	78	1:1	74 (73)

Reaktionsbedingungen: 2 Äquivalente ATMS, CH₂Cl₂, 0.04 M, RT. [a] bestimmt mittels ¹H-NMR. [b] bestimmt mittels chiraler HPLC.

Des Weiteren verändert sich das *E*/*Z*-Verhältnis in Abhängigkeit vom Phosphan geringfügig. Somit konnte gezeigt werden, dass sich durch Zusatz von Phosphanen zur AROCM-Reaktionslösung die Reaktivitäten der (Prä)katalysatoren beeinflussen lassen. Eine

entsprechende Abhängigkeit der Selektivität ist jedoch sehr gering. Welche mechanistische Rolle das freie Phosphan diesbezüglich im Katalysezyklus spielt, die diese Befunde begründen, ist unklar und bedarf weiterer Untersuchungen.

Im Rahmen dieser Versuche zeigte sich, dass unter identischen Bedingungen nahezu gleiche Ergebnisse für die Selektivitäten unabhängig vom verwendeten (Prä)katalysator erhalten wurden (Tabelle 11, Nr. 1 und 3). Dies steht im Widerspruch zu den Beobachtungen aus den zuvor durchgeführten Reaktionen (Tabelle 9, Nr. 2, S. 60; Tabelle 10, Nr. 2, S. 64). Die Ursache dafür kann auf einen Temperatureffekt durch eine variierende Raumtemperatur bei den Versuchen aus Tabelle 9 und 10 zurückgeführt werden.ⁱⁱ

Zeitliche Abhängigkeiten der *E/Z*-Selektivitäten in Kreuzmetathesen von Olefinen sind bekannt.^[24a,24b,71] In den meisten Fällen ist daher die Kenntnis über den Reaktionsverlauf nötig, da hohe *Z*-Anteile nur bei unvollständigen oder niedrigen Umsätzen erhalten werden. Diese Befunde waren die Motivation zu Untersuchungen, ob ähnliche Abhängigkeiten zwischen Reaktionsfortschritt und *E/Z*-Selektivitäten bzw. der *ee*-Werte bei der AROCM von **40** mit ATMS als Kreuzpartner und **Ru-7** als (Prä)katalysator zu beobachten sind. Dazu wurde diese Reaktion zu verschiedenen Zeitpunkten abgebrochen, indem der Katalysator durch Zugabe von Ethylvinylether deaktiviert wurde.

Tabelle 12. Zeitliche Abhängigkeit der Selektivitäten in der AROCM von **40** mit ATMS.

Nr.	Zeit [h]	Umsatz [%] ^[a]	<i>E:Z</i> ^[b]	<i>ee</i> [%] <i>E (Z)</i> ^[b]
1	0.5	67	1:1.5	73 (83)
2	1	>99	1:1.5	73 (83)
3	1.5	>99	1:1.5	76 (83)
4	4	>99	1:2	77 (85)

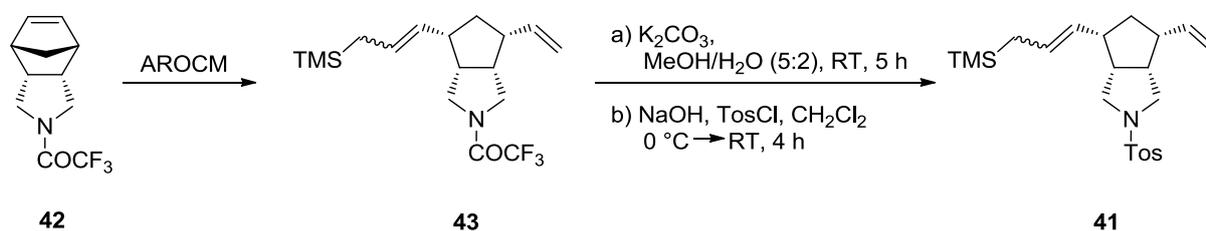
Reaktionsbedingungen: 2 Äquivalente ATMS, 1.5 mol% **Ru-1**, CH₂Cl₂, 0.04 M, 0 °C. [a] bestimmt mittels ¹H-NMR. [b] bestimmt mittels chiraler HPLC.

ⁱⁱ Um sicherzustellen, dass es sich um einen Temperatureffekt handelt wurden Versuche bei 0 °C durchgeführt und verglichen; dabei wurden keine Unterschiede in den *E/Z*-Anteilen und *ee*-Werten beobachtet.

Anschließend wurde der Umsatz, sowie die *E/Z*-Verhältnisse und *ee*-Werte bestimmt (Tabelle 12). Aus den Untersuchungen zur Kinetik dieser Reaktion unter Katalyse von **Ru-7** war bekannt, dass vollständige Umsätze nach ca. 1 h erreicht werden. Die Ergebnisse aus Tabelle 12 zeigen, dass bis zum Erreichen vollständiger Umsätze, sowohl die *E/Z*-Verhältnisse als auch die *ee*-Werte konstant bleiben (Tabelle 12, Nr. 1 und 2). Ist **40** vollständig abreagiert, verändern sich zunächst die Enantiomerenüberschüsse für das *E*-Isomer. Im weiteren zeitlichen Verlauf beobachtet man zudem eine geringfügige Veränderung für den *ee*-Wert des *Z*-Isomers und der *E/Z*-Anteile (Tabelle 12, Nr. 3 und 4). Um zu überprüfen ob noch weitere bzw. deutlichere zeitliche Abhängigkeiten bei der AROCM-Reaktion bestehen, wurden weitere Tests durchgeführt. Dazu wurde das Metatheseprodukt **41** isoliert und nach Bestimmung der *E/Z*-Selektivität und der entsprechenden *ee*-Werte (Tabelle 12, Nr. 4) in Dichlormethan aufgenommen und mit dem Rutheniumkomplex **Ru-7** versetzt. In einem weiteren Versuch wurde **41** den Bedingungen der AROCM ausgesetzt (unter Zugabe von ATMS und **Ru-7**). Beide Ansätze wurden bei Raumtemperatur für 4.5 Tage gerührt und anschließend wurde **41** isoliert und analysiert. Bei beiden Versuchen wurde keine weitere Veränderung sowohl der *E/Z*-, als auch der Enantiomerenverhältnisse festgestellt. Zusammenfassend sieht man also eine geringfügige, zeitabhängige Veränderung der *ee*-Werte für beide Isomere, wobei dies bis zu einem bestimmten Wert geschieht und danach keine weitere Änderung beobachtet wird. Für die *E/Z*-Selektivität beobachtet man ebenfalls eine schwache Änderung in Abhängigkeit von der Zeit. Die Änderungen in der Selektivität könnten auf sekundäre Metathesevorgänge, aber auch auf eine hydridinduzierte Olefinisomerisierungen zurückgeführt werden.^[71c] Da sich der *ee*-Wert ändert, ist es naheliegend, dass unabhängig vom ablaufenden Prozess, eine chirale Spezies katalytisch aktiv ist. Denkbar wäre auch, dass die Kombination zweier Prozesse diese Änderungen bewirkt. Dies geschieht bis ein entsprechendes (dynamisches) Gleichgewicht erreicht wird, sodass sich die Werte nach einer gewissen Zeit nicht mehr ändern. Genauere Aussagen über die Natur dieser Prozesse bzw. der aktiven Spezies können an dieser Stelle nicht getroffen werden, da dazu weitere Experimente erforderlich sind, die über den Rahmen dieser Arbeit hinausgehen.

Zur Erweiterung der Substratbandbreite wurden neben **40** weitere Norbornenderivate in der AROCM mit ATMS als Kreuzpartner untersucht. Durch Variation der Schutzgruppe an **40**

wurde das Trifluoracetamid **42** erhalten und konnte erfolgreich in der AROCM umgesetzt werden (Schema 28).



Schema 28. AROCM von **42** mit ATMS und anschließender Überführung in **41**.

Beobachtungen aus Vorarbeiten, dass **42** nur erfolgreich in THF unter Rückfluss umgesetzt werden kann, konnten nicht bestätigt werden. Die Reaktion konnte erfolgreich in Dichlormethan bei Raumtemperatur und sogar bei 0°C durchgeführt werden, was zu erheblichen Steigerungen in der Enantioselektivität führte (Tabelle 13, Nr. 1-3). Zur Bestimmung des Enantiomerenüberschusses *via* chiraler HPLC musste das Metatheseprodukt **43** derivatisiert werden, da es in der vorliegenden Form keine chromophoren Eigenschaften im untersuchten Wellenlängenbereich zeigte (Schema 28). Es erwies sich als effektiv, das AROCM-Produkt **43** am *N*-Terminus unter basischen Bedingungen zu entschützen.^[72] Ohne weitere Analyse wurde das Produkt direkt mit *para*-Toluolsulfonsäurechlorid zur Verbindung **41** umgesetzt.^[73] Auf dieser Stufe konnten nun unter bekannten Bedingungen die *E/Z*-Verhältnisse und auch die Enantioselektivitäten bestimmt werden. Wieder beobachtet man eine klare Abhängigkeit der *ee*-Werte und der *E/Z*-Anteile von der Temperatur und vom Lösungsmittel (Tabelle 13, Nr. 1 bis 4). Die besten Selektivitäten, d.h. ein *E/Z*-Verhältnis von 1.5:1 und 82% *ee* für beide Isomere mit annehmbaren Reaktivitäten, wurden unter Verwendung von **Ru-7** als Metathese(prä)katalysator in Dichlormethan bei 0°C erhalten (Tabelle 13, Nr. 4). Bei Verwendung des **G-III**-homologen Komplexes **Ru-10** als (Prä)katalysator für diese AROCM wurden bei einer Katalysatorbeladung von 1.5 mol% bei 0°C 88% Umsatz von **42** erhalten (Tabelle 13, Nr.5). Im Vergleich zu den Ergebnissen aus Eintrag 4 wurden geringfügig bessere Enantioselektivitäten für das *Z*-Isomer erzielt. Bei Verwendung des **H-II-Typs Ru-12** als Katalysator wurden für diese AROCM deutlich schlechtere Reaktivitäten und Selektivitäten erhalten (Tabelle 13, Nr.6).

Tabelle 13. AROCM von **42** mit ATMS.

Nr.	Katalysator (mol%)	Temperatur [°C]	Zeit [h]	Umsatz [%] ^[a] (E:Z) ^[b]	ee [%] E (Z) ^[b]
1	Ru-7 (2.5)	60	2	>99 (2:1)	68 (64)
2	Ru-7 (2.5)	40	2	>99 (n.b.)	n.b. (n.b.)
3	Ru-7 (2.5)	RT	2	>99 (2:1)	80 (75)
4	Ru-7 (2.5)	0	6	>99 (2:1)	82 (82)
5	Ru-10 (1.5)	0	6	88 (2:1)	81 (85)
6	Ru-12 (1.5)	RT	18	>99 (3:1)	52 (49)

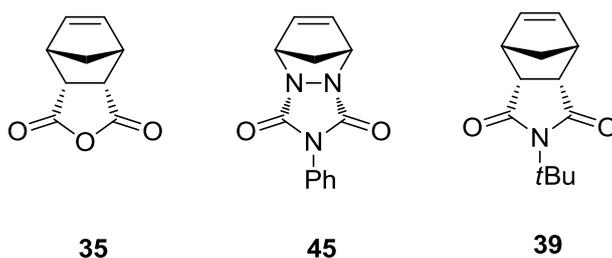
Reaktionsbedingungen: 2 Äquivalente ATMS, 0.04 M. [a] bestimmt mittels ¹H-NMR.

[b] bestimmt mittels chiraler HPLC.

Neben **42** wurden weitere Norbornenderivate in der AROCM-Reaktion mit ATMS untersucht (Schema in Tabelle 14). Das Anhydrid **35** wurde bereits unter Verwendung von Styrol als Kreuzpartner in der AROCM getestet. Bei der Umsetzung mit ATMS und **Ru-7** als NHC-Komplex wurden gute Umsätze und Enantioselektivitäten von 72% ee unter verlängerter Reaktionszeit bei Raumtemperatur erzielt (Tabelle 14, Nr. 1). Bei Verwendung des pyridinhaltigen (Prä)katalysators **Ru-10** wurden unter vergleichbaren Bedingungen ähnliche Reaktivitäten, aber deutlich höhere Enantiomerenüberschüsse von 88% erhalten (Tabelle 14, Nr. 2). Da davon ausgegangen werden konnte, dass die Katalysatoren **Ru-8** und **Ru-12** deutlich schlechtere Reaktivitäten für diese AROCM aufweisen, wurde ihre Effizienz an dieser Stelle nicht untersucht. Die Absolutkonfiguration des entgegengesetzten Enantiomers wurde von *Huan Cheng* bestimmt, wodurch die dargestellte Absolutkonfiguration von **44** (siehe Experimentalteil) bestätigt werden konnte. Befriedigende ee-Werte wurden für das Substrat **45** erhalten, weshalb sich die Untersuchungen für diese Reaktion auf **Ru-7** als Ruthenium(prä)katalysator beschränkten (Tabelle 13, Nr. 3). Wie bei den AROCM-Reaktionen mit Styrol als Kreuzpartner, stellte sich das Imid **39** in Bezug auf die Enantiodiskriminierung als das erfolgreichste Substrat heraus. Wieder war **39** als anspruchsvolles Substrat anzusehen, da ausgedehnte Reaktionszeiten notwendig waren, um hohe Umsätze bei Raumtemperatur zu erhalten. Zur Bestimmung der Enantioselektivität war es notwendig die Doppelbindungsisomere des Metatheseproduktes zu trennen. Über

konventionelle Chromatographie war dies für das *Z*-Isomer nicht möglich und es war eine Trennung *via* HPLC an Reversed Phase notwendig. Unter Verwendung von **Ru-7** als (Prä)katalysator wurde in dieser AROCM eine der bisher höchsten Enantioselektivitäten für die rutheniumkatalysierte Metathese erhalten. So betrug der Enantiomerenüberschuss für das *E*-Isomer 98% und 92% für das *Z*-Isomer (Tabelle 13, Nr. 4). Etwas schlechtere Enantiodiskriminierungen wurden bei Untersuchungen zur Effizienz von **Ru-8** und **Ru-10** erhalten, wobei **Ru-10** erwartungsgemäß die höchste Reaktivität in der Reihe der untersuchten (Prä)katalysatoren aufwies (Tabelle 13, Nr. 5 und 6). Als Referenzkatalysator wurde **Ru-2** in einem Kontrollexperiment genutzt (Tabelle 13, Nr. 7). Im Einklang mit den zuvor gemachten Beobachtungen wurden wieder deutlich schlechtere und unterschiedliche Enantioselektivitäten mit 35% *ee* (*E*) und 15% *ee* (*Z*) erhalten.

Tabelle 14. AROCM von Norbornenderivaten mit ATMS.



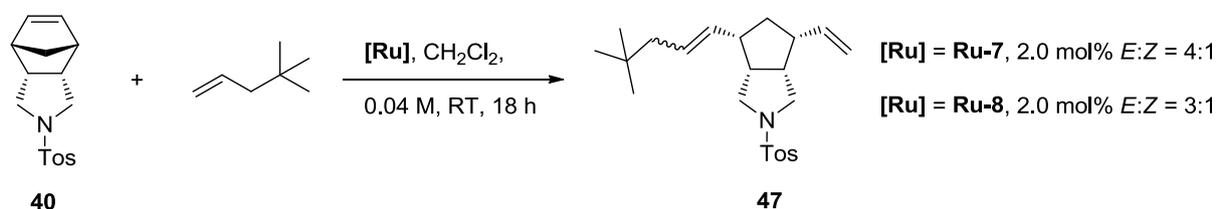
Nr.	Substrat	Katalysator (mol%)	Zeit [h]	Umsatz [%] ^[a] (E:Z) ^[b]	<i>ee</i> [%] <i>E</i> (<i>Z</i>) ^[c]
1	35	Ru-7 (2.6)	72	87 (2:1) ^[a]	72 (n.b.)
2	35	Ru-10 (2.0)	72	97 (2:1) ^[a]	88 (n.b.)
3	45	Ru-7 (2.5)	18	>99 (1.5:1) ^[a]	33 (10)
4	39	Ru-7 (3.0)	96	96 (2:1)	98 (92)
5	39	Ru-8 (3.0)	96	>99 (2:1)	95 (91)
6	39	Ru-10 (2.0)	30	>99 (2:1)	95 (93)
7	39	Ru-2 (2.0)	18	>99 (3:1)	35 (15)

Reaktionsbedingungen: 2 Äquivalente ATMS, CH₂Cl₂, 0.04 M, Raumtemperatur.

[a] bestimmt mittels ¹H-NMR. [b] bestimmt mittels HPLC. [c] bestimmt mittels HPLC an chiraler Phase.

Neben Styrol und ATMS sollten noch weitere Kreuzpartner untersucht werden. In der Reihe der Allyl-Silane war von Interesse, inwiefern sterische und elektronische Einflüsse der Substituenten die (Prä)katalysator-Effizienz von **Ru-7** in der AROCM von **40** beeinflussen. So wurde **40** in der AROCM mit Allyltriphenyl- bzw. Allyltriisopropylsilan als Kreuzpartner und **Ru-7** als (Prä)katalysator umgesetzt. Beide Kreuzpartner konnten effektiv mit **40** zum entsprechenden AROCM-Produkt umgesetzt werden. Im Fall von Allyltriphenylsilan war es jedoch nicht möglich das Produkt sauber zu isolieren bzw. zu charakterisieren. Für Allyltriisopropylsilan gelang die Isolation vom AROCM-Produkt **46** (siehe Experimentalteil) und es konnte ein *ee*-Wert von 61% aus der Mischung der beiden Doppelbindungsisomere bestimmt werden. Entgegen der Ergebnisse aus zeitgleich angefertigten Studien, geht die Erhöhung des sterischen Anspruches durch die Substituenten des Allylsilans mit einer Verringerung der Enantioselektivität für die AROCM-Reaktion einher.^[69]

Weiterhin wurde 4,4-Dimethylpent-1-en als möglicher Kreuzpartner getestet, um einen Einblick zu bekommen, welchen Einfluss das Siliziumatom in ATMS auf den Ausgang der AROCM-Reaktion hat. Da sich **40** als ein gut zu untersuchendes Substrat in den vorhergehenden Versuchen herausstellte, sollte **40** auch mit diesem Kreuzpartner unter Einsatz von **Ru-7** und **Ru-8** als (Prä)katalysatoren umgesetzt werden (Schema 29). In beiden Fällen konnte **40** erfolgreich und vollständig zum Metatheseprodukt **47** umgesetzt werden. Man beobachtete einen schwach erhöhten *E*-Anteil. Eine Trennung der beiden Enantiomere mittels HPLC an verschiedenen chiralen Phasen und unter diversen Bedingungen war nicht möglich. So konnte keine Aussage über die Enantiodiskriminierung in dieser Reaktion getroffen werden und weitere Versuche unter Verwendung von 4,4-Dimethylpent-1-en als Kreuzpartner wurden eingestellt.



Schema 29. AROCM von **40** mit 4,4-Dimethylpent-1-en als Kreuzpartner.

Als weitere interessante Kreuzpartner stellten sich Allylkohol und Allylborsäure-Pinacolester heraus.^[69] In parallel durchgeführten Studien im Arbeitskreis konnten sie effektiv in der AROCM mit den Substraten **35** und **39** (Schema Tabelle 14) umgesetzt werden, wobei hoch enantiomerenangereicherte AROCM-Produkte erhalten wurden, die attraktive Funktionalitäten für Folgereaktionen aufweisen. Die Reaktionen mit den entsprechenden Substraten und Kreuzpartnern unter Verwendung von **Ru-10** als (Prä)katalysator führten selbst nach erweiterten Reaktionszeiten zu keiner Umsetzung zu den gewünschten AROCM-Produkten. Aus diesem Grund wurde von weiteren Untersuchungen zur Verwendung dieser Kreuzpartner abgesehen.

2.2. ARCM

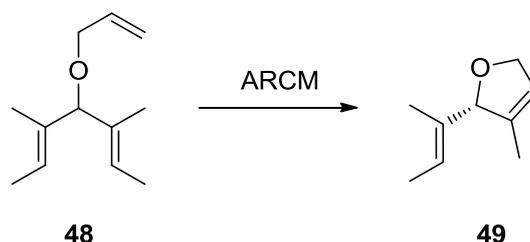
Neben der AROCM- ist die ARCM-Reaktion eine der bekanntesten und umfangreichsten untersuchten asymmetrischen Metathesereaktionen. Um zu zeigen, dass die Metallkomplexe, die den neuartigen NHC-Liganden tragen, ebenfalls für einen anderen Reaktionstypen erfolgreich genutzt werden können, wurde als nächstes ihr Einsatz für die ARCM an einem Standardsubstrat untersucht.

Aus Voruntersuchungen war bekannt, dass **Ru-8** sowohl in der RCM als auch der ARCM eingeschränkte Reaktivitäten aufweist.^[43,52] So konnten für die Umsetzung von **48** zum entsprechenden Metatheseprodukt **49** nur befriedigende Ausbeuten in THF bei 60 °C erhalten werden (Tabelle 14, Nr. 2). In Dichlormethan bei 40 °C wurde keine Umsetzung zum entsprechenden ARCM-Produkt erzielt (Tabelle 14, Nr. 1).

Es ist bekannt, dass unter Zusatz von Olefinen die Reaktivität des (Prä)katalysators bzw. vielmehr die Art der propagierenden Spezies beeinflusst werden kann.^[38] Dabei ist jedoch darauf zu achten, dass es nicht zu unerwünschten Homodimerisierungs-Prozessen oder Kreuzmetathese-Ereignissen kommt. Deshalb sollte untersucht werden, ob durch Zugabe eines terminalen Olefines die Reaktivität von **Ru-10** für die ARCM gesteigert werden kann. **Ru-10** wurde als Rutheniumkomplex zur Katalyse für diese Reaktion ausgesucht, da er sich innerhalb der Kinetikstudien in der AROCM als reaktivster (Prä)katalysator herausgestellt hatte. Aus den Voruntersuchungen war ebenfalls bekannt, dass in Anwesenheit von **Ru-10** keine Dimerisierung von ATMS stattgefunden hatte. Gleichzeitig konnte ATMS aber als Kreuzpartner in der AROCM verwendet werden. Somit sollte ATMS als Additiv für die ARCM

geeignet sein und eingesetzt werden. Mit den Ergebnissen aus den Vorarbeiten im Einklang, wurden ohne Zusatz von ATMS vergleichbare Umsätze in THF erhalten (Tabelle 15, Nr. 1 und 2). Es wurden jedoch signifikant höhere Enantioselektivitäten beobachtet. Mit ATMS als Additiv, wurden deutliche Umsatzsteigerungen beobachtet und dies ohne Beeinflussung des *ee*-Wertes (Tabelle 15, Nr. 5). Versuche, die Enantiodiskriminierung durch einen Lösungsmittelwechsel zu Dichlormethan zu verändern, resultierten in verminderten Umsätzen und Enantioselektivitäten (Tabelle 15, Nr. 6).

Tabelle 15. ARCM von Trien **48** mit und ohne Einfluss von ATMS.



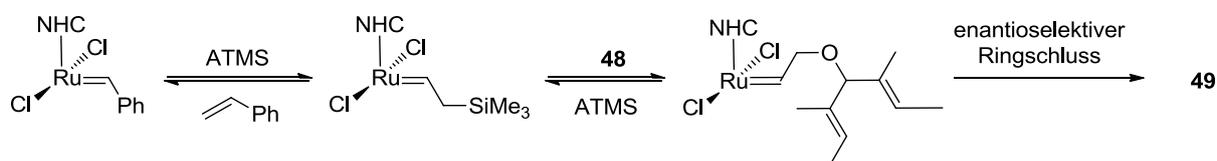
Nr.	Katalysator	ATMS	Lösungsmittel	Temperatur [°C]	Umsatz [%] ^[a]	<i>ee</i> [%] ^[b]
1	Ru-7	--	CH ₂ Cl ₂	40	--	-- ^[52]
2	Ru-7	--	THF	60	25	57 ^[52]
3	Ru-10	--	THF	60	22	69
4	Ru-10	5 eq	THF	60	68	70
5	Ru-10	5 eq	CH ₂ Cl ₂	40	55	61

Reaktionsbedingungen: 5 mol% **[Ru]**, 0.05 M, 18 h. [a] bestimmt mittels ¹H-NMR.

[b] bestimmt mittels chiraler GC-MS, (*S*)-Enantiomer.

Die Umsatzsteigerung ist darauf zurückzuführen, dass *in situ* aus der Ruthenium-Benzyliden-Spezies mit ATMS eine reaktivere Ruthenium-Alkyliden-Spezies gebildet wird, die in den Katalysezyklus eintreten kann (Schema 30). Dadurch können deutlich höhere Umsätze erzielt werden. Es wird kein Einfluss durch die Verwendung des Additives auf die Enantiodiskriminierung beobachtet, da der erste Schritt der ARCM nicht mit einer Desymmetrisierung des prochiralen Substrates einhergeht (Schema 30). Vermutlich wird als Erstes die am niedrigsten substituierte Doppelbindung angegriffen und erst im

zweiten Schritt wird unter Freisetzung einer Alkyldenspezies der Ring enantioselectiv geschlossen. Dieser Schritt läuft ohne Einfluss des zugesetzten ATMS ab.

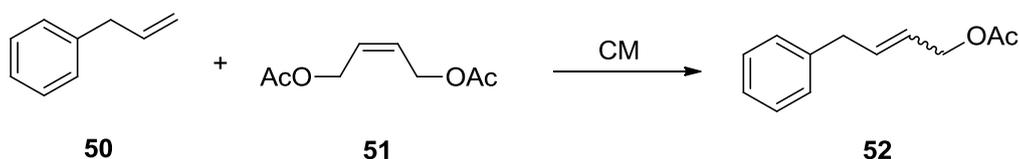


Schema 30. Bildung einer aktiven Alkyldenspezies und deren Funktion in der ARCM von **48**.

2.3. (A)CM

Die Kreuzmetathese ist ein äußerst komplexer Reaktionstyp, da die katalytisch aktive Spezies zwischen zwei Olefinen differenzieren muss und eine Homodimerisierung nicht bevorzugen sollte, um hohe Produktselektivitäten zu erhalten. Des Weiteren muss das entstehende (A)CM-Produkt gegenüber sekundären Metathese-Ereignissen inert sein. Darüber hinaus ist die Triebkraft im Vergleich zur (A)RCOM deutlich geringer, was diese Reaktion zur anspruchsvollsten Metatheseart macht. Wie schon in der AROCM angedeutet, ist der gezielte Aufbau von *Z*-konfigurierten Doppelbindungen *via* Metathesereaktionen von besonderem Interesse. Dies spiegelt sich vor allem in neueren Arbeiten im Bereich der CM wider.^[24a,b]

Im Folgenden wurde untersucht, ob in der bekannten nicht asymmetrischen Kreuzmetathese von Allylbenzol **50** mit dem *cis*-Buten **51** unter Verwendung der dargestellten chiralen Rutheniumkomplexe hohe *Z*-Anteile des Kreuzproduktes **52** erhalten werden können (Schema 31).^[24a,24b,37a,74]

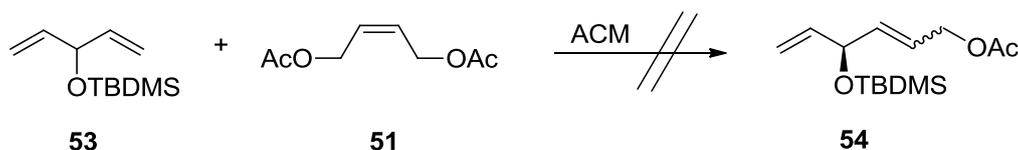


Schema 31. Repräsentative CM.

Zunächst wurde die Kreuzmetathese mit **Ru-7** als (Prä)katalysator in Dichlormethan unter Rückfluss untersucht. Aufgrund unzulänglicher Stabilität von **Ru-7** wurden keine

vollständigen Umsätze erhalten und mit 3:1 war für die *E/Z*-Selektivität kein erhöhter *Z*-Anteil zu beobachten. Daher wurden die weiteren Versuche mit den deutlich stabileren **H-II-Typen Ru-8** und **Ru-12** in THF bei 60 °C durchgeführt. Es wurden vollständige Umsätze und gute Produktselektivitäten erhalten, aber das *E/Z*-Verhältnis zeigte auch hier mit 5:1 bzw. 4:1 keine ausgeprägte Selektivität zum *Z*-Isomer, was zur Einstellung von weiteren Untersuchungen für diese CM führte.

Die asymmetrische Variante der Kreuzmetathese (ACM) ist die am wenigsten untersuchte und beschriebene Metatheseart. Die rutheniumkatalysierte ACM wurde bisher nur von *Grubbs* beschrieben, wobei lediglich befriedigende Ausbeuten und Enantioselektivitäten erhalten wurden.^[66] Daher war es von Interesse, ob (Prä)katalysatoren wie **Ru-7** in der Lage sind diese anspruchsvolle Reaktion zu den gewünschten Produkten effektiv zu katalysieren und ob eine bevorzugte Desymmetrisierung des acyclischen Olefins erreicht werden kann. Als Substrat für die ACM wurde **53** mit **51** als Kreuzpartner unter Verwendung von **Ru-7** bzw. **Ru-10** als (Prä)katalysatoren ausgewählt (Schema 32).



Schema 32. Versuchsreihe zur ACM von **53**.

In THF bei 60 °C war nach 18 h Reaktionszeit keine Bildung des gewünschten Metatheseproduktes **54** mittels ¹H-NMR festzustellen. Aus diesem Grund wurde von weiteren Versuchen zur ACM abgesehen.

2.4. Zusammenfassung

Die Effizienz der untersuchten Katalysatoren ist auf der einen Seite beeindruckend, jedoch gleichzeitig mit Einschränkungen verbunden. Vergleicht man die Ergebnisse der AROCM der Norbornenderivate mit Styrol als Kreuzpartner aus dieser Arbeit mit den Daten unter Verwendung anderer Rutheniumkomplexe, aber im Speziellen mit **Ru-6**, so sieht man ähnlich gute bis sehr gute Enantioselektivitäten an ausgewählten Beispielen.^[38] Die AROCM-Produkte wurden mit einem gesteigerten *E*-Anteil erhalten, wobei die *E*-Selektivität

bei **Ru-6** stärker ausgeprägt ist und mit wesentlich höheren Reaktivitäten verbunden ist. Dies äußert sich in höheren Umsätzen zu den AROCM-Produkten und begründet auch die größere Substratbandbreite, die in der AROCM unter Katalyse von **Ru-6** umgesetzt werden konnte.

Wie sich bereits bei der Verwendung von Styrol als Kreuzpartner abzeichnete, ist auch bei der Verwendung anderer Kreuzpartner mit Norbornenderivaten in der AROCM-Reaktion die beschränkte Reaktivität der Rutheniumkomplexe **Ru-7**, **Ru-8**, **Ru-10** sowie **Ru-12** ein limitierender Faktor. Dadurch wird die Substratbandbreite, aber auch die Möglichkeit weitere Kreuzpartner zu nutzen, eingeschränkt. Trotzdem wurde erstmalig die Verwendung von ATMS als Kreuzpartner in der rutheniumkatalysierten AROCM ermöglicht. Unter optimierten Reaktionsbedingungen wurden für mehrere Substrate sehr gute bis exzellente Enantioselektivitäten erhalten. Dies ist der Beleg dafür, dass das Ligandenkonzept vom NHC in den vorgestellten Rutheniumkomplexen hoch effektiv ist.

Im Gegensatz zu dem chiralen Katalysator **Ru-2** mit einem C_2 -symmetrischen NHC-Liganden mit *N*-Arylen, die eingeschränkt rotierbar sind, scheint das rigide NHC-Gerüst in bspw. **Ru-7** eine starre Reaktionstasche zu bilden, die notwendig ist, um hohe Enantioselektivitäten zu erhalten. Dies führt aber gleichzeitig zu einer verminderten Reaktivität, wohingegen das flexiblere System von **Ru-2** eine hohe Aktivität ermöglicht. Eine Vereinigung beider positiver Aspekte scheint hingegen in **Ru-6** gelungen, der hohe Selektivitäten bei hoher Reaktivität gewährleistet.

Zeitliche Abhängigkeiten und Einflüsse von Phosphanen auf die *E/Z*-Selektivität bzw. Enantiodiskriminierung in der AROCM waren zu beobachten, fielen aber kaum ins Gewicht.

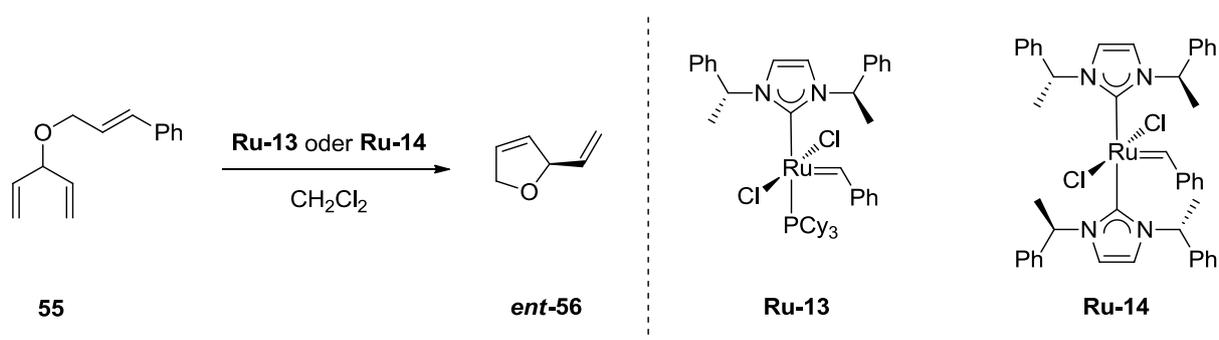
Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass der auf dem NHC-Ligandenkonzept basierende Rutheniumkomplex **Ru-10** sich neben der AROCM auch für die ARCM eignet. Unter Zusatz von Additiven konnten gute Ausbeuten und Enantioselektivitäten für die ARCM von **48** erhalten werden. Wie in der AROCM bereits zu sehen, schränkt die mangelnde Reaktivität trotz vielversprechender Ergebnisse die Anwendbarkeit der dargestellten Metallkomplexe auch für die ARCM ein.

3. Chirale Ruthenium-Hydrid-Komplexe

Ruthenium-Metathese-(Prä)katalysatoren können *in situ* durch Zugabe von „chemischen Triggern“ in eine Vielzahl von katalytisch aktiven Metallkomplexen umgewandelt werden. Dies ermöglicht die Durchführung von Reaktionssequenzen, die Metathesen mit z.B. Hydroxylierungs-,^[75] Hydrogenierungs-^[76] oder Isomerisierungsreaktionen^[77] der neu entstandenen Doppelbindung kombinieren. In den allgemein formulierten Reaktionsmechanismen für Isomerisierungsreaktionen an Doppelbindungen sind Ruthenium-Hydrid-Komplexe die katalytisch aktive Spezies oder treten zumindest im Katalysezyklus auf.^[78] Entsprechende Komplexe, die einen NHC-Liganden tragen, weisen aufgrund des σ -Donor-Charakters dieses Liganden, eine besondere Reaktivität auf.^[79]

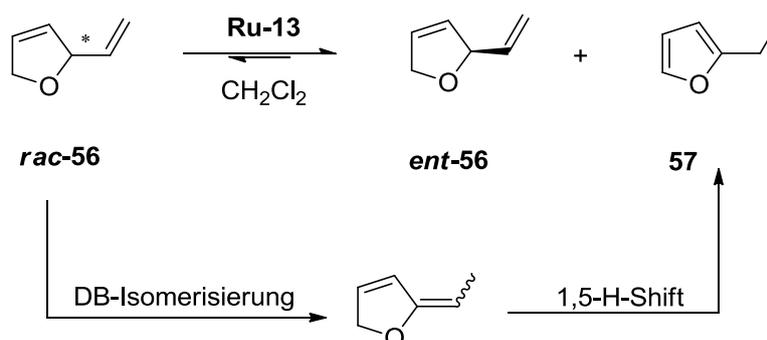
3.1. Darstellungsversuche von Ruthenium-Hydrid-Komplexen

Im Rahmen der Dissertationsarbeit von *Stephan Schürer*^[80] wurden erste Desymmetrisierungsreaktionen (ARCM) an prochiralen Substraten wie **55**, unter der Verwendung der chiralen Rutheniumkomplexe **Ru-13** und **Ru-14** als (Prä)katalysatoren (Schema 33), vorgestellt.



Schema 33. Ruthenium(prä)katalysatoren **Ru-13** und **Ru-14** nach *Herrmann* in der ARCM von **55**.

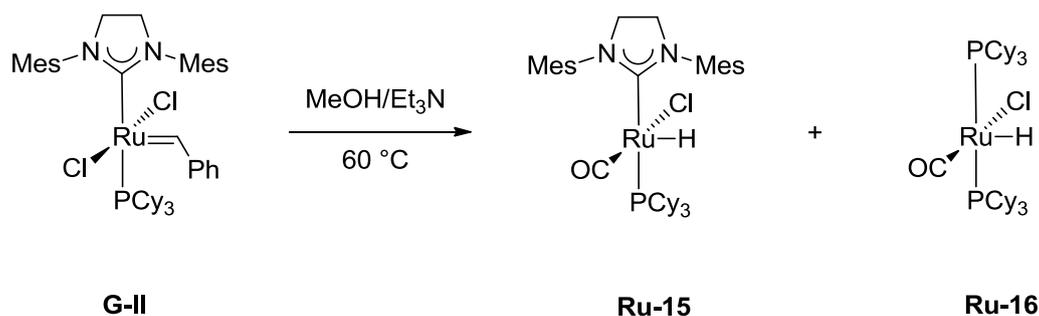
Es konnte jedoch nur eine, aus heutiger Sicht bestenfalls moderate Enantioselectivität für diese Reaktion festgestellt werden. Ein interessanter Aspekt war jedoch, dass die *ee*-Werte mit steigender Reaktionsdauer zunahm. Behandlungen einer racemischen Probe des RCM-Produktes *rac*-**56** mit **Ru-13** führten ebenfalls zu einer Enantiomerenanreicherung und es wurde zusätzlich die Bildung von 2-Ethylfuran (**57**) nachgewiesen (Schema 34).



Schema 34. Enantiomerenanreicherung von *rac*-56.

Diese Befunde zeigen klar, dass die Enantiomerenanreicherung nicht auf eine Metathesereaktion zurückzuführen ist (Schema 34). Darüber hinaus kann die Bildung vom Furan **57** durch die Kombination einer Doppelbindungsisomerisierung der terminalen Doppelbindung in *rac*-56 mit anschließendem 1,5-H-Shift erklärt werden (Schema 34). Triebkraft für die Isomerisierung wäre die Ausbildung einer höhersubstituierten Doppelbindung, die danach in Konjugation zur bestehenden Doppelbindung liegt. Der anschließende H-Shift ist durch die Ausbildung des aromatischen Systems begünstigt. Der Anstieg des Enantiomerenüberschusses belegt des Weiteren, dass die Isomerisierung von einer chiralen Spezies katalysiert werden muss.

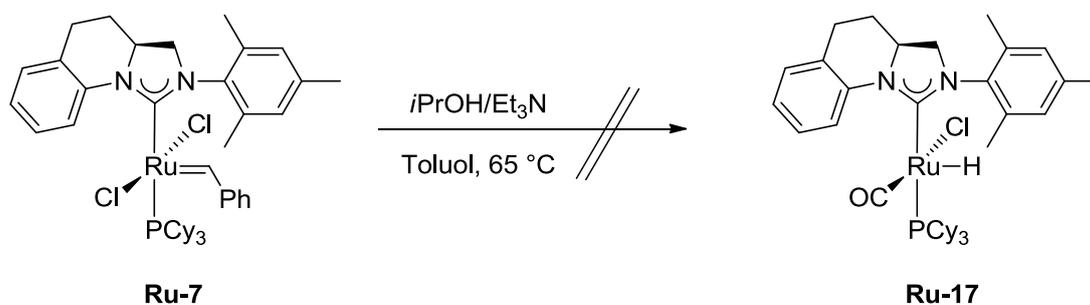
Mit dem Hintergrundwissen, dass Ruthenium-Hydrid-Komplexe solche Isomerisierungsreaktionen katalysieren, wurde nun in folgenden Arbeiten unter Verwendung von **Ru-13** bzw. **Ru-14** und „chemischen Triggern“ versucht, *in situ* eine chirale Ruthenium-Hydrid-Spezies mit NHC-Ligand zu erzeugen.^[81] Als Trigger wurden Hydride und Alkohole in Kombination mit Basen verwendet. Unter Zusatz von racemischen Olefinen als Substrate wurde untersucht, ob eine kinetische Racematspaltung (Enantiomerenanreicherung) möglich ist. In allen Fällen wurde eine Isomerisierungsreaktion erreicht. Eine Enantiodiskriminierung wurde jedoch nicht beobachtet. Arbeiten von *Mol* und *Grubbs* belegen, dass die Darstellung von Ruthenium-Hydrid-Komplexen, die einen NHC beinhalten, mit Alkohol/Basen-Systemen aus entsprechenden Metathese(prä)katalysatoren wie **G-II** zu Gemischen verschiedener Ruthenium-Hydrid-Spezies von **Ru-15** und **Ru-16** führt (Schema 35) und nicht trivial ist.^[79c,82]



Schema 35. Darstellung von Ru-Hydrid-Komplexen mittels chemischer Trigger.

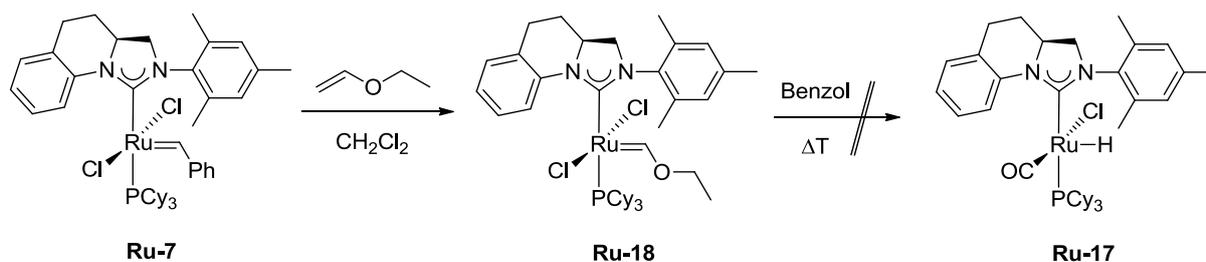
Gleiche Effekte könnten bei den erwähnten Isomerisierungsversuchen mit chemischen Triggern und **Ru-13** bzw. **Ru-14** aufgetreten sein. Insofern ist nicht nachzuvollziehen, ob eine chirale oder achirale Spezies bei den Versuchen die Aktive war und für eine Isomerisierung sorgte. Diese Ergebnisse gaben Anlass zur direkten Synthese eines Ruthenium-Hydrid-Komplexes mit einem chiralen NHC-Liganden.

In Analogie zur Reaktion in Schema 35 wurde zunächst versucht **Ru-7** nach bekannter Vorschrift unter Verwendung von *i*-PrOH und Et₃N als Base zum entsprechenden chiralen Hydridkomplex **Ru-17** umzusetzen (Schema 36).^[83] Die Bildung einer Hydrid-Spezies konnte jedoch nicht nachgewiesen werden.



Schema 36. Syntheseversuch des chiralen Hydrid-Komplexes **Ru-17** mittels chemischer Trigger.

Eine weitere Möglichkeit der Direktsynthese des Metallkomplexes **Ru-17** ist durch die Umsetzung des entsprechenden Metathese(prä)katalysators **Ru-7** mit Enolethern (hier Ethylvinylether) und anschließender thermischer Umsetzung zu **Ru-17** gegeben (Schema 38).^[83-84] Dabei wurde **Ru-18** nach Umsetzung isoliert und die ¹H-NMR-Analyse bestätigte die Entstehung einer entsprechenden Verbindung.



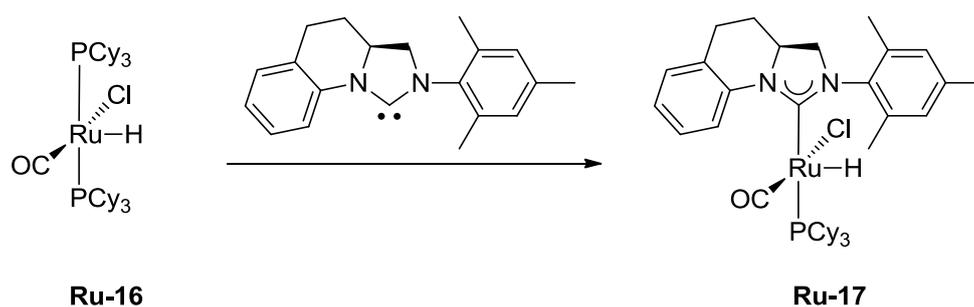
Schema 37. Möglicher Zugang zu **Ru-17** via thermischer Zersetzung von **Ru-18**.

Ru-18 wurde anschließend in Benzol aufgenommen und für 12 Stunden erhitzt. Entsprechende Hydrid-Signale, die die Bildung von **Ru-17** belegen, konnten mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie jedoch nicht nachgewiesen werden und weitere Versuche **Ru-17** auf diesem Wege darzustellen wurden daher eingestellt.

Ein vielversprechender Zugang zu **Ru-17** ist durch einen Phosphan-NHC-Austausch an dem Hydrid-Vorläufer **Ru-16** gegeben (Schema Tabelle 16).^[79c,82b] Analog zur Synthese von Metathese(prä)katalysatoren des **G-II-Typs** wurde zunächst das freie NHC durch Deprotonierung von **9** erzeugt und anschließend mit **Ru-16** umgesetzt (Tabelle 16, Nr. 1). Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wurde das bekannte Triplett-Signal von **Ru-16** bei -24.20 ppm (C_6D_6) beobachtet und gleichzeitig traten zwei neue Dubletts bei -21.27 bzw. -21.38 ppm auf. Diese Signale belegen, dass an **Ru-16** ein Phosphan ausgetauscht wurde. Das Vorhandensein von zwei Dubletts kann auf unterschiedliche Anordnungen der Liganden in der Koordinationssphäre vom Ruthenium oder auf eine Rotationsisomerie des C_1 -symmetrischen NHC-Liganden an **Ru-17** zurückgeführt werden. Die chemischen Verschiebungen und die Kopplungskonstanten der neuen Hydrid-Signale liegen in einem Bereich, der strukturverwandten und bekannten Hydridkomplexen entspricht.^[79c,82b] Dies untermauert somit die Vermutung, dass ein chiraler Metallkomplex mit dem NHC-Liganden gebildet wurde. Das Verhältnis aller Hydrid-Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum belegte, dass ca. 10% von **Ru-16** zum neuen Hydrid-Komplex **Ru-17** umgesetzt wurden. Temperaturerhöhungen führten zu einer Umsatzsteigerung, wohingegen in konzentrierteren Reaktionslösungen ein geringerer Umsatz festgestellt wurde (Tabelle 16, Nr. 2 und 3). Ein Lösungsmittelwechsel von Toluol zu THF führte zu deutlichen Umsatzsteigerungen (Nr. 4). Der Zusatz von Kupfer(I)-Salzen zum Abfangen von freigesetztem Phosphan (PCy_3) führte unter optimierten Reaktionsbedingungen zum vollständigen Umsatz von **Ru-16** und nur die hydridischen Signale von **Ru-17** waren im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sichtbar (Nr. 5). Eine Verringerung von zwei

auf 1.5 Äquivalenten vom NHC-Vorläufer **9** und Reaktionstemperaturen von 40 °C stellten sich als optimale Reaktionsbedingungen heraus (Nr. 6 und 7). Um die Kupfer-Phosphan-Spezies besser abtrennen zu können und so die Aufarbeitung der Versuche zu vereinfachen, wurde polymergebundenes Kupfer(I) (geb. Cu(I)Cl) verwendet. Dieses beeinträchtigte den Reaktionsausgang nicht (Nr. 8).^[37g]

Tabelle 16. Optimierungsversuche zur Darstellung von **Ru-17**.



Nr.	Temperatur [°C]	Lösungsmittel 0.02 M	Zusatz	Ligand [eq]	Umsatz [%] ^[a]
1	45	Toluol	--	2	10
2	90	Toluol	--	2	45
3	90	Toluol ^[b]	--	2	27
4	60	THF	--	2	60
5	60	THF	CuCl	2	100
6	60	THF	CuCl	1.5	100
7	40	THF	CuCl	1.5	100
8	40	THF	geb. CuCl	1.5	100

[a] bestimmt mittels ¹H-NMR. [b] 0.1 M.

Schon während dieser Optimierungsversuche stellte sich heraus, dass die resultierende Ruthenium-Spezies sehr instabil war. Es war zwingend notwendig die NMR-Messungen in absolutierten und inerten Lösungsmitteln vorzunehmen.

Zur Isolation von **Ru-17** wurde die Reaktionslösung über eine Schutzgasfritte filtriert, um das polymergetragerte Kupfer zu entfernen. Die klare Reaktionslösung wurde mit *n*-Hexan versetzt und ein weißer Feststoff fiel aus, welcher unter Schutzgas abfiltriert wurde. Dieser

Feststoff war jedoch nicht der erhoffte Hydrid-Komplex **Ru-17**. Nach Einengen des Filtrates wurde der Rückstand mit diversen Lösungsmitteln gewaschen, wobei keine Isolation von **Ru-17** realisiert werden konnte und der Rückstand zersetzte sich dabei mit der Zeit. Somit scheiterten die Versuche zur Isolation der chiralen Hydrid-Spezies aufgrund der hohen Instabilität selbiger. Daher wurden für die folgenden Isomerisierungsreaktionen die Hydrid-Spezies *in situ* erzeugt und direkt mit den Substraten umgesetzt.

3.2. Anwendung des *in situ* erzeugten Hydrid-Komplexes

Als Erstes wurde untersucht ob eine racemische Probe von **rac-56** (Schema 34, S. 79) unter Einwirkung der Hydrid-Spezies eine Enantiomerenanreicherung aufzeigt. Dazu wurde der Hydrid-Komplex **Ru-17** nach bekannter Vorschrift erzeugt und das Lösungsmittel wurde im Vakuum abdestilliert. Parallel dazu wurde **rac-56** *via* RCM mit **H-I** in Benzol dargestellt (Schema 33, S. 78) und anschließend zur Hydrid-Spezies überdestilliert. Es wurde 24 Stunden bei 50 °C gerührt und anschließend ein Enantiomerenüberschuss von **ent-56** mit 10% *ee* mittels GC an chiraler Phase bestimmt.

Als ein weiteres Substrat wurde der Alkohol **58** mit dem Hydrid-Komplex umgesetzt (Abb. 25), nach 18 h Reaktionszeit bei 50 °C wurde mittels chiraler GC festgestellt, dass keine Anreicherung eines Enantiomers stattgefunden hatte. Das Racemat des benzylgeschützten Alkohols **59** ließ sich mittels GC an chiraler Phase nicht trennen und eignete sich aus diesem Grund nicht als Substrat für diese Untersuchungen. Das Racemat des gleichen Alkohols als Methylether geschützt (**60**) ließ sich jedoch trennen. Wurde eine racemische Probe von **60** mit dem *in situ* erzeugten Hydrid bei 40 °C vorgelegt, war selbst nach ausgedehnten Reaktionszeiten von 3 Tagen lediglich eine Anreicherung von 4% *ee* zu **ent-60** zu beobachten.

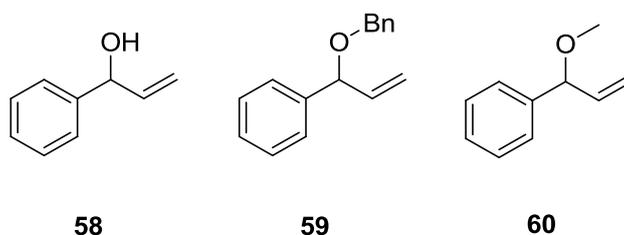


Abbildung 25. Substrate für die Isomerisierungsreaktion.

3.3. Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, dass sich durch Ligandenaustauschreaktion an **Ru-16** vermutlich ein chiraler Ruthenium-Hydrid-Komplex **Ru-17** darstellen lässt. Dieser konnte jedoch nicht isoliert und charakterisiert werden. Weiterführende Untersuchungen zeigten, dass der generierte Komplex (*in situ*) in der Lage ist, Doppelbindungen zu isomerisieren, da an zwei racemischen Substraten eine geringe Enantiomerenanreicherung beobachtet werden konnte, nachdem sie dem Katalysator zugesetzt wurden. Die lediglich schwache Enantiodiskriminierung kann damit begründet werden, dass die Reaktion entweder sehr langsam abläuft oder aber die Enantioinduktion der katalytisch aktiven Spezies schlecht ist und für diese Reaktion oder die untersuchten Substrate nicht geeignet ist. Weiterhin ist es möglich, dass die katalytisch aktive Spezies zu instabil ist und daher die Isomerisierung nur im eingeschränkten Maße abläuft, was ebenfalls in einer geringfügigen Enantiomerenanreicherung resultiert.

III. Experimenteller Teil

1. Allgemeines

¹H-NMR-Spektren wurden mit den Geräten *DRX 400* oder *DRX 500* der Firma *Bruker* bei 400 MHz bzw. 500 MHz aufgenommen. Die Spektren wurden, soweit nicht anders angegeben, bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Lösungsmittel sind für die jeweiligen Substanzen vermerkt. Die chemischen Verschiebungen sind als dimensionslose δ -Werte in ppm relativ zum internen Lösungsmittelpeak angegeben. In Klammern sind die Signalmultiplizität, die durch elektronische Integration ermittelte Protonenzahl und die Kopplungskonstanten J in Hz angegeben. Die Multiplizitäten sind wie folgt gekennzeichnet: s (Singulett), d (Duplett), t (Triplett), q (Quartett), quin (Quintett), sep (Septett), m (Multipllett), br (breites Singulett). Der Zusatz Ar bezieht sich auf aromatische und DB auf Protonensignale einer Doppelbindung.

¹³C-NMR-Spektren wurden mit dem Spektrometer *DRX 400* oder *DRX 500* der Firma *Bruker* bei 100 MHz bzw. 125 MHz aufgenommen. Die Lösungsmittel sind für die jeweiligen Substanzen vermerkt. Die chemischen Verschiebungen sind als dimensionslose δ -Werte in ppm angegeben. Die Multiplizitäten wurden durch DEPT-135 ermittelt und wie folgt angegeben: C_q, CH, CH₂, CH₃. Der Zusatz Ar bezieht sich auf aromatische und DB auf Kohlenstoffatome einer Doppelbindung.

IR-Spektren wurden mit einem FTIR-Spektrometer *Nicolet Magna 750* sowie *Nicolet Avatar 360* als ATR (Attenuated Total Reflectance) aufgenommen. Die Lage der Banden ist in Wellenzahlen (cm⁻¹) angegeben. Die Intensitäten wurden relativ zum stärksten Peak (100%) wie folgt gekennzeichnet: vs (sehr stark), s (stark), m (mittel), w (schwach), br (breit). Die Messungen wurden von Angestellten der TU Berlin durchgeführt.

Massenspektren (EI-MS) sowie hochaufgelöste Massenspektren (**HR-MS**) wurden auf den Spektrometern *Finnigan MAT 95 SQ* oder *Varian MAT 711* aufgenommen. Die Ionisierung der Proben erfolgte durch Elektronenstoß (EI) bei 70 °C und einem Ionisierungspotential von 70 eV. Die relativen Signalintensitäten sind in Prozent bezogen auf das intensivste Signal (100%) angegeben. Die Messungen wurden von Angestellten der TU Berlin durchgeführt.

ESI-MS-Spektren wurden auf einem *LTQ XL FTMS* von *Thermo Scientific* aufgenommen. Die Ionisierung erfolgte bei 5 kV durch Elektronenspray-Ionisierung. Die Proben wurden in MeOH, MeCN oder CH₂Cl₂ gelöst. Bei Messungen über den Autosampler galten folgende Bedingungen: MeOH + 0.1% HCOOH, Flussrate 200 µL/min. Bei Messungen mittels Direkteinspritzung betrug die Flussrate 5 µL/min. Die Messungen wurden von Angestellten der TU Berlin durchgeführt.

CHN-Analysen (Elementaranalysen) wurden mit einem *Elementar Vario El* der Firma *Analytik Jena* von Angestellten der TU Berlin durchgeführt.

Schmelzpunkte wurden mit einem *Leica Galen III* Heiztischmikroskop mit einer Steuereinheit der Firma *Wagner-Munz* bestimmt und sind nicht korrigiert.

GC-MS-Messungen wurden mit einer Anlage vom Typ *HP6980 Series GC System* von *Hewlett Packard* durchgeführt. Als Detektor diente ein *HP5973 Mass Selective Detective*. Als Säule wurde eine *Supelco 28482-U 30 m × 0.32 mm* mit Helium als Trägergas verwendet.

GC-Analysen erfolgten an einem GC-FID System *430-GC* von der Firma *Varian*. Als Säule mit chiraler Phase wurde eine *Lipodex E 50 m × 0.25 mm*, mit Luft als Trägergas, verwendet. Alternativ wurde ein GC-MS System *Thermo Quest Voyager GC-8000 Top* der Firma *Finnigan* mit Helium als Trägergas genutzt. Als Säule mit chiraler Phase wurde eine *Lipodex E 25 m × 0.25 mm* installiert. Enantiomerenüberschüsse wurden durch Vergleich mit racemischen Proben, erhalten durch Umsetzung mit **G-I**, **G-II** oder **H-I**, ermittelt.

HPLC-Analysen wurden an einer *Varian ProStar* Anlage (Autosampler *Modell 410*; UV/Vis-Detektor *Modell 320*; *Solvent Delivery Module Modell 210*) sowie einer *Agilent Technologies*

1200 Series (UV/Vis-Detektor G1315D DAD; Autosampler G1329A ALS; G1312A Bin Pump; Massenspektrometer Agilent Technologies 6130 Quadropole LC/MS) durchgeführt. Als Säulen wurden die *Chiralcel OD-H* ($\varnothing = 0.46$ cm, 25 cm), *Chiralcel OJ* ($\varnothing = 0.46$ cm, 25 cm) und eine *Regis (R,R)Beta Gem* ($\varnothing = 0.46$ cm, 25 cm) verwendet. HPLC-Grade Lösungsmittel wurden von den Firmen *Fisher Scientific* und *Sigma-Aldrich* bezogen. Enantiomerenüberschüsse wurden durch Vergleich mit racemischen Proben, erhalten durch Umsetzung mit **G-I**, **G-II** oder **H-I**, ermittelt.

Inertreaktionen wurden entweder mittels Schlenktechnik oder in einer Glovebox *MB 120 BG* der Firma *MBraun* unter Stickstoffatmosphäre mit getrockneten und entgasten Lösungsmitteln durchgeführt.

Lösungsmittel wurden vor Gebrauch destilliert und gegebenenfalls getrocknet. Als Trockenmittel für Diethylether, Tetrahydrofuran, *n*-Hexan und Toluol diente Natrium. Dichlormethan wurde über *Sicapent*[®] oder CaH_2 getrocknet. MeOH wurde über Mg getrocknet. DMF und Pyridin wurden über CaH_2 destilliert und anschließend über Molekularsieb 4 Å bzw. NaOH gelagert. MTBE wurde über NaH destilliert und anschließend über Molekularsieb 4 Å gelagert. Benzol wurde über Na destilliert und anschließend über Molekularsieb 4 Å gelagert. C_6D_6 wurde über Natrium-Kaliumlegierung gelagert und vor Gebrauch überkondensiert. CD_2Cl_2 wurde über CaH_2 destilliert und anschließend überkondensiert. Alle übrigen kommerziell erhältlichen Chemikalien wurden soweit nicht angegeben ohne weitere Reinigung verwendet.

Dünnschichtchromatogramme wurden auf Aluminiumfolien mit Fluoreszenzindikator 254 der Firma *Merck* (Kieselgel, *Merck 60 F254* Platten, Schichtdicke 0.2 mm) oder der Firma *Macherey-Nagel* (Kieselgel 60 mit Fluoreszenz-Indikator *UV254*, Schichtdicke 0.2 mm) erstellt. Zur Auswertung erfolgte nach UV-Detektion ($\lambda = 254$ nm) das Anfärben mit Kaliumpermanganatlösung oder *Seebach*-Reagenz (1.00 g Cer(IV)sulfat und 2.50 g Molybdätosphorsäure in 4 mL konzentrierter Schwefelsäure und 96 mL Wasser).

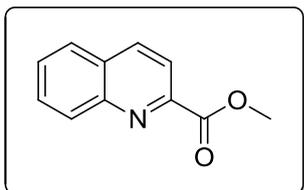
Säulenchromatographie wurde mit Kieselgel der Firma *Merck* (Korngröße 0.03-0.06 mm) und der Firma *DAVISIL (LC60A 40-63 Micron)* durchgeführt. Als Eluenten wurden die jeweils angegebenen Lösungsmittel verwendet.

Chemische Namen wurden mit Hilfe von *ChemDraw Ultra 12.0* erstellt. Die Nummerierung der Atome in den Abbildungen dient ausschließlich der Signalzuordnung der NMR-Spektren und muss nicht zwangsläufig mit der Nummerierung im Namen übereinstimmen.

2. Versuchsvorschriften und spektroskopische Daten

2.1. Vorschriften zu Kapitel 1.3: Ligandenvorläufer auf Tetrahydrochinolinbasis

Methyl-Chinolin-2-carboxylat (**2**)

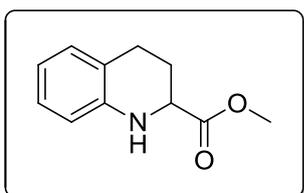


In einem 1 L Zweihalskolben mit Rückflusskühler, Tropftrichter und Gasableitung wurden 20.1 g Chinaldinsäure (**1**, 1 eq, 116 mmol,) in 430 mL Methanol bei 0 °C vorgelegt. Langsam wurden 25.2 ml SOCl₂ (3 eq, 347 mmol) dazugetropft. Die Reaktionslösung wurde anschließend langsam auf 70 °C erwärmt und über Nacht gerührt. Dann wurde sie mit NaHCO₃-Lsg. auf pH=8 eingestellt und das Methanol abdestilliert. Die wässrige Phase wurde mit EE extrahiert (5x100 mL). Die vereinten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und eingeeengt. Es wurden 20.9 g eines weißen Feststoffs (112 mmol, 97%) erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.^[41]

R_f: 0.33 (SiO₂, cHex:EE, 2:1).

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ = 8.22 (d, 1H, *J* = 7.3 Hz, Ar-H), 8.09 (d, 1H, *J* = 7.6 Hz, Ar-H), 8.04 (d, 1H, *J* = 7.4, Ar-H), 7.92 (d, 1H, *J* = 7.8 Hz, Ar-H), 7.85 (t, 1H, *J* = 7.7 Hz, Ar-H), 7.73 (t, 1H, *J* = 7.7 Hz, Ar-H), 3.88 (s, 3H, CH₃).

Methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-2-carboxylat (*rac*-**3**)



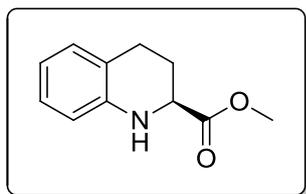
In einem ausgeheizten 400 mL Reaktionsrohr wurden 20.7 g **2** (1 eq, 111 mmol) vorgelegt und in 120 mL MeOH (abs.) gelöst. PtO₂ wurde in katalytischer Menge zur Reaktionslösung gegeben. Nach Atmosphären austausch mit Argon wurde die Reaktionslösung bei 50 bar H₂-Druck und Raumtemperatur 27 h gerührt. Die Reaktionslösung wurde über Celite filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es

wurden 21.1 g eines gelblich, klaren Öls erhalten (111 mmol, quant.). Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.^[42]

R_f: 0.65 (SiO₂, cHex:EE, 2:1).

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ = 7.00 (t, 1H, J = 7.5 Hz, Ar-H), 6.95 (d, 1H, J = 7.4 Hz, Ar-H), 6.66 (t, 1H, J = 7.5 Hz, Ar-H), 6.58 (d, 1H, J = 7.4 Hz, Ar-H), 4.35 (bs, 1H, NH), 4.04 (dd, 1H, J = 3.7, 9.0 Hz, CH), 3.78 (s, 3H, CH₃), 2.87-2.72 (m, 2H, CH₂), 2.32-2.25 (m, 1H, CH₂), 2.05-1.96 (m, 1H, CH₂).

(S)-Methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-2-carboxylat (*ent*-3)

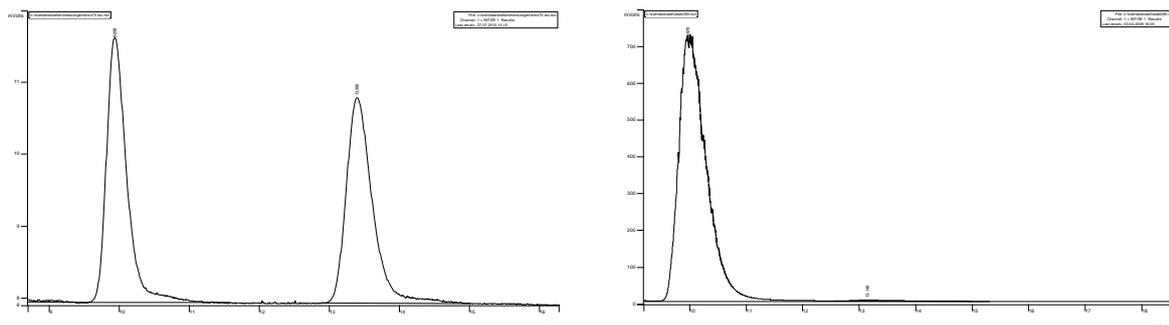


10.0 g Methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-2-carboxylat (*rac*-3, 1 eq, 52.3 mmol) wurden in 1 L Sörensen-Puffer emulgiert (pH 7.4-7.5, 0.1 M) und α -Chymotrypsin (230 mg, 350 U/mg, Merck) wurde dazugegeben. Die Reaktionslösung wurde 3 d bei 30 °C gerührt.

Die Reaktionsmischung wurde filtriert und mit MTBE (5x120 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und eingengt. Nach Säulenchromatographie (SiO₂, cHex:EE, 10:1) wurden 4.10 g (21.4 mmol, 41%) eines gelblich, klaren Öls erhalten. Die korrespondierende und enantiomerenangereicherte Säure konnte aus der acidifizierten, wässrigen Phase mit MTBE extrahiert werden. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.^[42,85]

R_f: 0.65 (SiO₂, cHex:EE, 2:1).

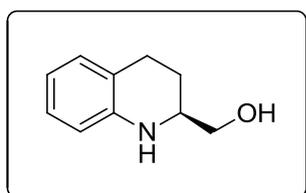
¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ = 7.00 (t, 1H, J = 7.5 Hz, Ar-H), 6.95 (d, 1H, J = 7.4 Hz, Ar-H), 6.66 (t, 1H, J = 7.5 Hz, Ar-H), 6.58 (d, 1H, J = 7.4 Hz, Ar-H), 4.35 (bs, 1H, NH), 4.04 (dd, 1H, J = 3.7 Hz, 9.0 Hz, CH), 3.78 (s, 3H, CH₃), 2.87-2.72 (m, 2H, CH₂), 2.32-2.25 (m, 1H, CH₂), 2.05-1.96 (m, 1H, CH₂).



Retentionszeit [min]	Integral	Retentionszeit [min]	Integral
9.94	73767	9.98	24688786
13.4	73861	13.15	148404

Bedingungen: Chiracel[®] OD-H, *n*Hex:*i*-PrOH, 80:20, 0.7 mL/min, 254 nm, 99.8 % *ee*.

(S)-(1,2,3,4-Tetrahydrochinolin-2-yl)methanol (10)

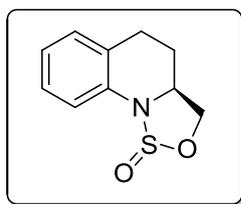


In einem ausgeheizten 250 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter wurden 1.00 g LAH (2 eq, 26.2 mmol) vorgelegt und in 22 mL THF (abs.) aufgenommen. Bei 0 °C wurden 2.50 g (S)-Methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-2-carboxylat (1 eq, 13.1 mmol) gelöst in 60 mL THF (abs.) zur Suspension dazugetropft. Nach der Zugabe wurde 5 min bei RT und anschließend 3.5 h unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionslösung wurde auf 0 °C abgekühlt und mit EE versetzt, bis keine Gasentwicklung zu beobachten war. Die Reaktionslösung wurde mit EE/H₂O versetzt, über Celite filtriert und im Vakuum eingedunstet. Es wurden 2.20 g eines gelblich, klaren Öls erhalten (13.1 mmol, quant.). Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.^[85]

R_f: 0.28 (SiO₂, *c*Hex:EE, 2:1).

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.00-6.91 (m, 2H, Ar-H), 6.64 (dt, 1H, J = 4.0, 6.0 Hz, Ar-H), 6.54 (d, 1H, J = 7.9 Hz, Ar-H), 3.76 (dd, 1H, J = 4.0, 8.0 Hz, CH₂), 3.56 (t, 1H, J = 8.0 Hz, CH₂), 3.49-3.43 (m, 1H, CH), 2.89-2.71 (m, 2H, CH₂), 1.94-1.87 (m, 1H, CH₂), 1.76-1.66 (m, 1H, CH₂).

(S)-Sulfamidite (**11**)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 500 mg des Aminoalkhols **10** (3.06 mmol, 1 eq) mit 6.16 mL Pyridin (76.5 mmol, 25 eq) in 7.1 mL CH₂Cl₂ (abs.) vorgelegt. Bei 0 °C (Eisbad) wurde eine Lösung von SOCl₂ (311 μ L, 1.4 eq, 4.28 mmol) in 3.5 mL CH₂Cl₂ (abs.) innerhalb von 15 min zur Reaktionslösung getropft. Anschließend wurde das Eisbad entfernt, die Reaktionslösung auf RT erwärmt und 4.5 h gerührt. Dann wurden 15 mL MTBE hinzugegeben und der entstandene Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat wurde mit 30 mL Wasser gewaschen und die wässrige Phase wurde mit MTBE extrahiert (3x15 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über K₂CO₃ getrocknet, filtriert und eingengt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie gereinigt (SiO₂, Gradient cHex:EE von 40:1 bis 2:1). Es wurden 530 mg (2.53 mmol, 83%) eines gelben, klaren Öls erhalten. GC-MS-Messungen und ¹H-NMR-Analysen ergaben, dass **11** als ein Diastereomerenmisch im Verhältnis von rund 1.5:1 vorlag.

R_f: 0.41 (SiO₂, cHex:EE, 2:1).

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.25-7.10 (m, 3H, Ar-H), 7.04-6.88 (m, 1H, Ar-H), 5.16 (dd, 1H, J = 5.9, 8.6 Hz, CH₂), 4.83 (dd, 1H, J = 6.8, 8.5 Hz, CH₂), 4.66 (t, 1H, J = 9.0 Hz, CH₂), 4.41 (dd, 1H, J = 3.5, 8.5 Hz, CH₂), 4.18-4.08 (m, 1H, CH), 3.91-3.82 (m, 1H, CH), 2.95-2.80 (m, 2H, CH₂), 2.30-2.20 (m, 1H, CH₂), 2.05-1.95 (m, 1H, CH₂), 1.90-1.67 (m, 1H, CH₂).

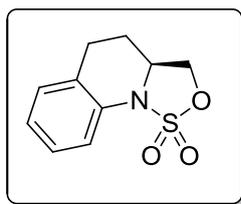
¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 136.9 (C_q), 136.8 (C_q), 129.8 (CH), 127.4 (CH, C-Ar), 127.3 (CH, C-Ar), 124.5 (C_q), 124.4 (C_q), 122.8 (CH, C-Ar), 121.7 (CH, C-Ar), 117.7 (CH, C-Ar), 117.0 (CH,

C-Ar), 75.9 (CH₂), 74.6 (CH₂), 57.1 (CH), 56.5 (CH), 26.7 (CH₂), 26.0 (CH₂), 25.7 (CH₂), 24.7 (CH₂).

IR (ATR): ν = 3071 (w), 3034 (w), 2927 (w), 2884 (w), 2849 (w), 1603 (m), 1579 (m), 1490 (s), 1454 (s), 1434 (m), 1307 (m), 1264 (m), 1167 (vs), 1113 (s), 1071 (s), 1041 (m), 942 (s), 917 (s), 820 (w), 750 (s), 716 (s), 676 (m).

HR-MS (ESI): für C₁₀H₁₂NO₂S (M+H⁺) ber.: 210.0583, gef.: 210.0582.

(S)-Sulfamidate (**14**)



40.0 mg RuCl₃·H₂O (2 mol%, 0.19 mmol) wurden in 13.3 mL H₂O bei RT vorgelegt. Es wurde so viel NaIO₄ (insgesamt 6.13 g, 3 eq, 28.7 mmol) zugegeben, bis die Lösung gesättigt war. Dann wurden 13.4 g Kieselgel und das restliche NaIO₄ hinzugefügt, sodass sich ein homogener Feststoff bildete. Nach Zugabe von 80 mL EE wurde die Suspension auf 0 °C abgekühlt. 2.00 g Sulfamidite **11** (1 eq, 9.56 mmol) gelöst in 53 mL EE wurden langsam zur Suspension dazu getropft. Anschließend wurde die Mischung 2 h bei 0 °C gerührt und über eine dreilagige Filtersäule filtriert (von oben nach unten 1. Celite, 2. Al₂O₃, 3. Kieselgel) und mit EE eluiert. Nach Einengen wurden 1.96 g des Sulfamidates **14** als weißer Feststoff erhalten (8.70 mmol, 91%). Um den Enantiomerenüberschuss zu erhöhen, wurde sechsmal (Minimum) aus cHex/EE umkristallisiert und es wurden 1.49 g eines Feststoffes in Form von klaren Kristallen erhalten (6.61 mmol, 69%, >99%*ee* auf der Stufe vom Diamin **ent-8** bestimmt).

R_f: 0.41 (SiO₂, cHex:EE, 2:1).

Schmelzpunkt: 130 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.43 (dd, 1H, *J* = 0.7, 8.2 Hz, Ar-H), 7.22 (dt, 1H, *J* = 0.7, 8.2 Hz, Ar-H), 7.16 (dd, 1H, *J* = 0.7, 7.6 Hz, Ar-H), 7.05 (dt, 1H, *J* = 1.1, 7.5 Hz, Ar-H), 4.81 (dd, *J* = 6.3,

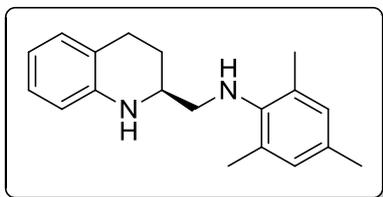
8.6 Hz, CH₂), 4.39 (dd, $J = 7.6, 8.6$ Hz, CH₂), 4.32-4.22 (m, 1H, CH), 2.95-2.88 (m, 2H, CH₂), 2.17-2.10 (m, 1H, CH₂), 2.04-1.94 (m, 1H, CH₂).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): $\delta = 133.9$ (C_q), 129.7 (CH), 127.7 (CH), 124.8 (C_q), 123.9 (CH), 117.6 (CH), 71.3 (CH₂), 56.4 (CH), 26.0 (CH), 24.9 (CH₂).

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 2928 (w), 2853 (w), 1700 (w), 1605 (w), 1582 (w), 1494 (s), 1456 (m), 1350 (s), 1310 (m), 1272 (m), 1182 (vs), 1118 (w), 1076 (w), 1045 (w), 963 (s), 805 (s), 753 (s), 688 (m).

HR-MS (ESI): für C₁₀H₁₂NO₃S (M+H⁺) ber.: 226.0532, gef.: 226.0532.

(S)-2,4,6-Trimethyl-N-((1,2,3,4-tetrahydrochinolin-2-yl)methyl)benzylamin (*ent*-8)



In einem ausgeheizten 25 mL Schlenkrohr wurden unter Stickstoffatmosphäre 800 mg Boc-Mesidin (1.2 eq, 3.40 mmol) in 11 mL THF (abs.) vorgelegt. In einer Portion wurden 158 mg NaH (60% in Öl, 1.4 eq, 3.96 mmol) hinzugegeben und es wurde 30 min bei RT gerührt. Anschließend wurden 638 mg Sulfamidat **14** (1 eq, 2.83 mmol) hinzugegeben und es wurde 16 h bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wurde im Vakuum eingengt und der Rückstand in 11 mL CH₂Cl₂ (abs.) aufgenommen. Bei 0 °C wurden 2.80 mL TFA (10 eq, 34.0 mmol) zur Reaktionslösung getropft und es wurde 12 h gerührt, wobei sich die Lösung langsam auf RT erwärmte. Die flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand wurde in CH₂Cl₂ aufgenommen und mit NaHCO₃-Lösung neutralisiert. Die wässrige Phase wurde mit CH₂Cl₂ extrahiert (3x20 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und eingengt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie gereinigt (SiO₂, Gradient cHex:EE von 50:1 bis 5:1). Rückstände von Mesidin wurden im Vakuum mittels Kugelrohrdestillation abdestilliert (150 °C, 10⁻⁴ bar). Es wurden 725 mg eines gelblich, klaren Öls erhalten

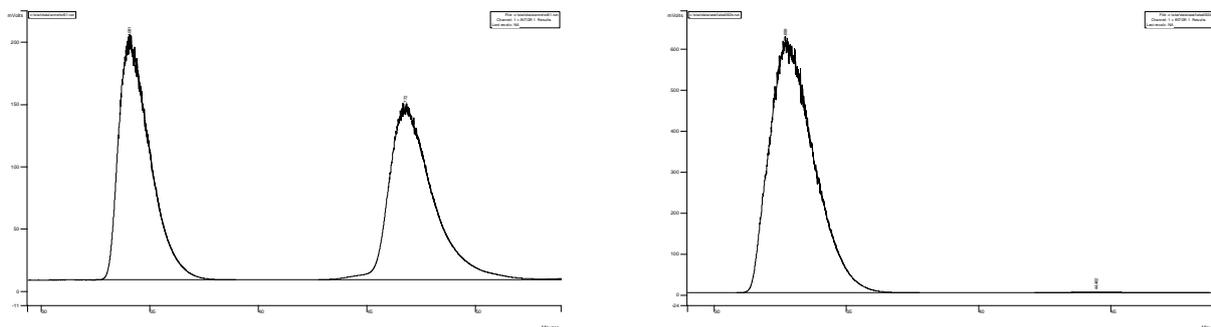
(2.58 mmol, 91%), das in der Kälte auskristallisierte. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.^[43,47]

R_f: 0.60 (SiO₂, cHex:EE, 4:1).

Schmelzpunkt: 56 °C.

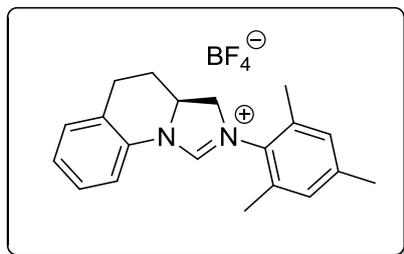
¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.04-6.97 (m, 2H, Ar-H), 6.87 (s, 2H, Ar-H), 6.65 (dt, 1H, J = 1.0, 7.5 Hz, Ar-H), 6.55 (dd, 1H, J = 1.0, 8.0 Hz, Ar-H), 3.55-3.47 (m, 1H, CH), 3.07 (dd, 1H, J = 4.0, 12.0 Hz, CH₂), 2.97 (dd, 1H, J = 8.5, 12.0 Hz, CH₂), 2.89 (ddd, 1H, J = 5.5, 11.0, 16.5 Hz, CH₂), 2.78 (td, 1H, J = 5.0, 16.5 Hz, CH₂), 2.31 (s, 6H, CH₃), 2.26 (s, 3H, CH₃), 2.04-1.96 (m, 1H, CH₂), 1.83-1.71 (m, 1H, CH₂).

HR-MS (ESI) für C₁₉H₂₅N₂ (M+H⁺) ber.: 281.2012, gef.: 281.2003.



Retentionszeit [min]	Integral	Retentionszeit [min]	Integral
34.08	19353450	32.70	72202032
46.77	19629456	44.46	212685

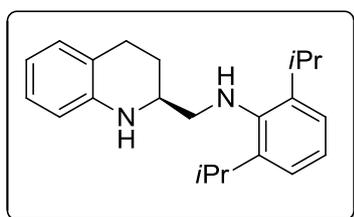
Bedingungen: Chiralcel[®] OD-H, *n*Hex:*i*-PrOH, 99:1, 0.7 mL/min, 254 nm, 99.4% *ee*.

(S)-2-Mesityl-3,3 α ,4,5-tetrahydroimidazo[1,5- α]chinolin-2-ium Tetrafluoroborat (9)

In einem ausgeheizten 25 mL Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurden unter Stickstoffatmosphäre 556 mg Diamin **ent-8** (1 eq, 1.98 mmol) mit 832 mg NH_4BF_4 (4 eq, 7.93 mmol) und 1.65 mL Triethylorthoformiat (5 eq, 1.47 g, 9.90 mmol) in 10 mL Toluol (abs.) vorgelegt. Es wurden ca. 4 Tropfen Ameisensäure zur Reaktionsmischung gegeben und es wurde bei 90 °C für 18 h gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde die Reaktionsmischung filtriert und der Rückstand gründlich mit Toluol gewaschen. Der Rückstand wurde in CH_2Cl_2 aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wurde mit Aktivkohle behandelt und über Celite filtriert. Das Filtrat wurde mit *n*Hex versetzt und am Rotationsverdampfer wurde vorsichtig das CH_2Cl_2 abdestilliert, bis eine Kristallisation einsetzte. Zur Vervollständigung der Kristallisation wurde abgekühlt und erneut filtriert. Der Rückstand wurde mit EE gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Es wurden 666 mg an weißen Kristallen erhalten (1.76 mmol, 89%). Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.^[43,47]

Schmelzpunkt: 250 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400 MHz): δ = 8.68 (s, 1H, CH), 7.56 (d, 1H, J = 8.0 Hz, Ar-H), 7.39-7.27 (m, 3H, Ar-H), 7.06 (s, 2H, Ar-H), 4.93-4.83 (m, 1H, CH), 4.61-4.53 (m, 1H, CH_2), 3.99 (dd, 1H, J = 10.0, 12.0 Hz, CH_2), 3.24-3.06 (m, 2H, CH_2), 2.57-2.49 (m, 1H, CH_2), 2.39-2.18 (m, 10H, 1 \times CH_2 , 3 \times CH_3).

(S)-2,6-Diisopropyl-*N*-((1,2,3,4-tetrahydrochinolin-2-yl)methyl)anilin (ent-15)

In einem ausgeheizten 25 mL Schlenkrohr wurden unter Stickstoffatmosphäre 217 mg NaH (60% in Öl, 1.4 eq, 5.43 mmol) in 14 mL THF (abs.) vorgelegt. In einer Portion wurden 1.29 g Boc-aktiviertes 2,6-Diisopropylanilin (1.2 eq,

4.65 mmol) hinzugegeben und es wurde 20 min bei RT gerührt. Anschließend wurden 873 mg Sulfamidat **14** (1 eq, 3.88 mmol) hinzugegeben und es wurde 14 h bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wurde im Vakuum eingeeengt und der Rückstand in 14 mL CH₂Cl₂ (abs.) aufgenommen. Bei 0 °C wurden 9.00 mL TFA (14 eq, 52.9 mmol) zur Reaktionslösung getropft und es wurde 28 h gerührt, wobei sich die Lösung langsam auf RT erwärmte. Die flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand wurde in CH₂Cl₂ aufgenommen und mit NaHCO₃-Lösung neutralisiert. Die wässrige Phase wurde mit CH₂Cl₂ extrahiert (4x10 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und eingeeengt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie gereinigt (SiO₂, Gradient cHex:EE von 80:1 bis 5:1). Es wurden 1.23 g eines gelblich, klaren Öls erhalten (3.81 mmol, 98%), das in der Kälte auskristallisierte.

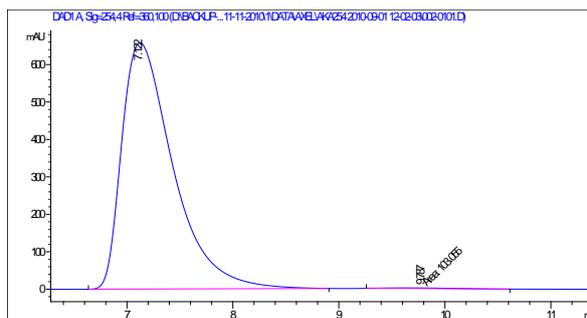
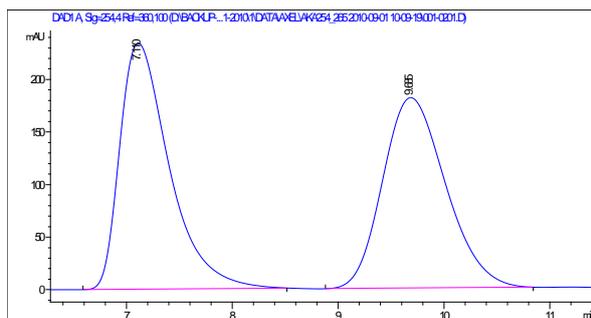
R_f: 0.55 (SiO₂, cHex:EE, 4:1).

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.13-6.97 (m, 5H, Ar-H), 6.64 (dt, 1H, J = 1.1, 7.5 Hz, Ar-H), 6.56 (dd, 1H, J = 0.8, 7.8 Hz, Ar-H), 3.59-3.50 (m, 1H, CH), 3.30 (sept, J = 6.9 Hz, *i*Pr-CH), 3.02 (dd, J = 3.9, 11.8 Hz, CH₂), 2.93-2.83 (m, 2H, CH₂), 2.77 (td, 1H, J = 4.9, 16.3 Hz, CH₂), 2.05-1.97 (m, 1H, CH₂), 1.82-1.71 (m, 1H, CH₂), 1.27 (d, 6H, J = 6.8 Hz, *i*Pr-CH₃), 1.22 (d, 6H, J = 6.8 Hz, *i*Pr-CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 144.3 (Ar-C_q), 142.8 (3xAr-C_q), 129.3 (Ar-CH), 126.9 (Ar-CH), 124.2 (Ar-CH), 123.6 (2xAr-CH), 121.4 (Ar-C_q), 117.2 (Ar-CH), 114.4 (Ar-CH), 57.1 (CH₂), 52.1 (CH), 27.7 (2x*i*Pr-CH), 26.3 (CH₂), 26.1 (CH₂), 24.4 (*i*-Pr-CH₃), 24.1 (*i*-Pr-CH₃).

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3399 (m), 3189 (w), 3053 (m), 3014 (m), 2960 (vs), 2928 (s), 2866 (s), 2843 (m), 2726 (w), 2680 (w), 2564 (w), 1917 (w), 1858 (w), 1727 (w), 1689 (w), 1607 (s), 1586 (s), 1502 (s), 1495 (s), 1480 (vs), 1458 (vs), 1445 (vs), 1383 (m), 1362 (s), 1351 (s), 1335 (m), 1309 (s), 1274 (m), 1254 (s), 1225 (m), 1196 (m), 1172 (m), 1154 (m), 1134 (m), 1119 (m), 1087 (m), 1055 (m), 1038 (m), 1002 (w), 941 (m), 931 (m), 896 (m), 841 (m), 802 (s), 746 (vs), 716 (s), 681 (m).

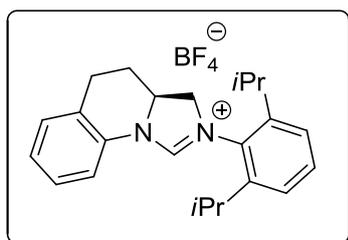
HR-MS (ESI): für C₂₂H₃₁N₂ (M+H⁺) ber.: 323.2482, gef.: 323.2480.



Retentionszeit [min]	Integral	Retentionszeit [min]	Integral
7.10	7609	7.12	22122
9.66	7498	9.79	103

Bedingungen: Chiralcel[®] OD-J, *n*Hex:*i*PrOH, 90:10, 0.8 mL/min, 254 nm, 99.1% *ee*.

**(S)-2-(2,6-Diisopropylphenyl)-3,3a,4,5-tetrahydroimidazo[1,5-*a*]chinolin-2-ium
Tetrafluoroborat (*ent*-16)**



In einem ausgeheizten 25 mL Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurden unter Stickstoffatmosphäre 1.21 g Diamin ***ent*-15** (1 eq, 3.75 mmol) mit 1.57 g NH₄BF₄ (4 eq, 15.0 mmol) und 3.12 mL Triethylorthoformiat (5 eq, 2.78 g, 18.8 mmol) in 15 mL Toluol (abs.) vorgelegt. Es wurden ca. 4 Tropfen Ameisensäure zur Reaktionsmischung gegeben und es wurde bei 1 h bei 130 °C und für 14 h bei 110 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde die Reaktionsmischung filtriert und der Rückstand gründlich mit Toluol gewaschen. Der Rückstand wurde in CH₂Cl₂ aufgenommen, filtriert und eingengt. Der Rückstand wurde aus Aceton/MTBE umkristallisiert und es wurden 1.14 g an weißen Kristallen erhalten (2.71 mmol, 72%).

Schmelzpunkt: >230 °C

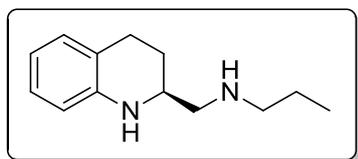
¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ = 8.73 (s, 1H, CH), 7.60-7.50 (m, 2H, Ar-H), 7.43-7.25 (m, 5H, Ar-H), 4.99-4.86 (m, 1H, CH), 4.59 (t, 1H, J = 11.8 Hz, CH₂), 3.99 (dd, 1H, J = 10.1, 12.2 Hz, CH₂), 3.26-3.07 (m, 2H, CH₂), 3.00 (sept, 1H, J = 6.8 Hz, *i*Pr-CH), 2.81 (sept, 1H, J = 6.8 Hz, *i*Pr-CH), 2.62-2.52 (m, 1H, CH₂), 2.31-2.17 (m, 1H, CH₂), 1.36-1.24 (m, 12H, *i*Pr-CH₃).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 100 MHz): δ = 152.7 (CH), 146.5 (Ar-C_q), 145.8 (Ar-C_q), 131.5 (Ar-CH), 131.4 (Ar-C_q), 130.5 (Ar-CH), 129.5 (Ar-C_q), 128.2 (Ar-CH), 127.7 (Ar-CH), 127.1 (Ar-C_q), 125.1 (Ar-CH), 125.0 (Ar-CH), 117.3 (Ar-CH), 59.7 (CH), 59.4 (CH₂), 28.9 (2x*i*Pr-CH), 27.8 (CH₂), 25.8 (CH₂), 24.3 (*i*Pr-CH₃), 24.2 (*i*Pr-CH₃), 24.2 (*i*Pr-CH₃), 23.9 (*i*Pr-CH₃).

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3533 (w), 3066 (m), 2966 (s), 2931 (m), 2872 (m), 1740 (w), 1700 (m), 1621 (vs), 1608 (vs), 1585 (s), 1512 (w), 1463 (s), 1437 (m), 1389 (w), 1367 (m), 1334 (m), 1308 (m), 1281 (s), 1262 (s), 1243 (m), 1212 (m), 1204 (m), 1186 (m), 1166 (m), 1150 (m), 1057 (vs), 959 (m), 937 (m), 885 (w), 863 (w), 809 (m), 760 (s), 715 (w).

HR-MS (ESI): für C₂₃H₂₉N₂ (M⁺) ber.: 333.2325, gef.: 333.2323.

(S)-N-((1,2,3,4-tetrahydrochinolin-2-yl)methyl)propan-1-amin (**18**)



In einem ausgeheizten 10 mL Schlenkrohr wurden unter Stickstoffatmosphäre 50 mg Sulfamidat **14** (1 eq, 0.22 mmol) bei 0 °C vorgelegt und in 1.50 mL Propylamin (64 eq, 63.8 mmol) aufgenommen. Die Reaktionslösung erwärmte sich langsam auf RT und wurde anschließend 16 h bei 40 °C gerührt. Die flüchtigen Reaktionsbestandteile wurden im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wurde in CH₂Cl₂ aufgenommen und bei 0 °C mit 340 μ L TFA (20 eq, 4.50 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung erwärmte sich langsam auf RT und wurde 16 h bei RT gerührt. Die flüchtigen Reaktionsbestandteile wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand wurde in CH₂Cl₂ aufgenommen und mit NaHCO₃-Lösung neutralisiert. Die wässrige Phase wurde mit CH₂Cl₂ extrahiert (3x12 mL). Die vereinigten organischen Phasen

wurden über MgSO_4 getrocknet, filtriert und eingeeengt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie gereinigt (SiO_2 , Gradient cHex:EE von 4:1 bis EE). Es wurden 34 mg eines gelblich, klaren Öls erhalten (0.17 mmol, 75%), das in der Kälte auskristallisierte.

R_f: 0.05 (SiO_2 , cHex:EE, 4:1).

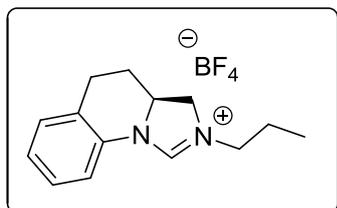
Schmelzpunkt: 129 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 6.95 (t, 1H, J = 7.7 Hz, Ar-H), 6.91 (d, 1H, J = 7.7 Hz, Ar-H), 6.60 (td, 1H, J = 1.1, 7.4 Hz, Ar-H), 6.51 (d, 1H, J = 8.1, Ar-H), 4.89 (bs, 1H, NH), 3.57-3.48 (m, 1H, CH), 2.93 (dd, 1H, J = 3.2, 12.0 Hz, CH_2), 2.85-2.60 (m, 5H, CH_2), 1.92-1.82 (m, 1H, CH_2), 1.70-1.55 (m, 3H, CH_2), 0.90 (t, 3H, J = 7.4 Hz, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 144.6 (Ar- C_q), 129.2 (Ar-CH), 126.8 (Ar-CH), 121.3 (Ar- C_q), 116.8 (Ar-CH), 114.1 (Ar-CH), 55.3 (CH_2), 51.8 (CH_2), 50.9 (CH), 26.6 (CH_2), 26.4 (CH_2), 23.2 (CH_2), 11.8 (CH_3).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3392 (m), 3340 (m), 3190 (w), 3051 (m), 3015 (m), 2956 (s), 2929 (vs), 2874 (s), 2843 (s), 2686 (w), 2674 (w), 2564 (w), 2109 (w), 1881 (w), 1675 (w), 1606 (vs), 1584 (s), 1502 (vs), 1496 (vs), 1480 (vs), 1460 (s), 1436 (m), 1411 (m), 1375 (m), 1351 (s), 1309 (s), 1277 (s), 1253 (m), 1211 (m), 1181 (m), 1153 (m), 1116 (s), 1065 (m), 1037 (m), 1003 (w), 943 (m), 928 (m), 888 (m), 846 (m), 745 (vs), 717 (m).

HR-MS (ESI): für $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{N}_2$ ($\text{M}+\text{H}^+$) ber.: 205.1699, gef.: 205.1694.

(S)-2-Propyl-3,3a,4,5-tetrahydroimidazo[1,5-a]chinolin-2-ium Tetrafluoroborat (19)

In einem ausgeheizten 10 mL Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurden unter Stickstoffatmosphäre 200 mg Diamin **18** (1 eq, 0.98 mmol) mit 411 mg NH_4BF_4 (4 eq, 3.92 mmol) und 815 μL Triethylorthoformiat (5 eq, 725 mg, 4.90 mmol) in 7 mL Toluol (abs.) vorgelegt. Es wurden ca. 2 Tropfen Ameisensäure zur Reaktionsmischung gegeben und es wurde bei 30 min bei 90 °C und für 12 h bei 75 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde die Reaktionsmischung filtriert und der Rückstand gründlich mit Toluol gewaschen. Der Rückstand wurde in CH_2Cl_2 aufgenommen, filtriert und eingengt. Der Rückstand wurde mit EE gewaschen (3x8 mL) und es wurden 214 mg eines weiß-kristallinen Feststoffes erhalten (0.71 mmol, 72%).

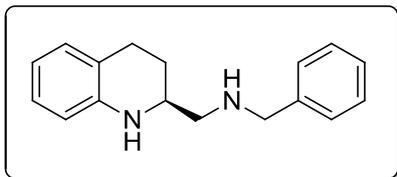
Schmelzpunkt: 169 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 8.76 (s, 1H, CH), 7.45 (d, 1H, J = 8.1 Hz, Ar-H), 7.20-7.10 (m, 3H, Ar-H), 4.58 (q, 1H, J = 11.3 Hz, CH), 4.30 (t, 1H, J = 11.5 Hz, CH_2), 3.74 (t, 1H, J = 11.0 Hz, CH_2), 3.71-3.59 (m, 2H, CH_2), 3.05-2.87 (m, 2H, CH_2), 2.38-2.29 (m, 1H, CH_2), 2.16-2.02 (m, 1H, CH_2), 1.71 (sext, 2H, J = 7.4 Hz, CH_2), 0.94 (t, 3H, J = 7.4 Hz, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 152.4 (CH), 132.0 (Ar- C_q), 130.1 (Ar-CH), 128.1 (Ar-CH), 126.5 (Ar-CH), 125.8 (Ar- C_q), 116.9 (Ar-CH), 58.8 (CH), 53.9 (CH_2), 50.4 (CH_2), 27.1 (CH_2), 25.9 (CH_2), 20.5 (CH_2), 10.7 (CH_3).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3396 (m), 3304 (w), 3083 (w), 3054 (m), 3025 (m), 2924 (s), 2892 (m), 2839 (s), 2681 (w), 2561 (w), 1948 (w), 1883 (w), 1808 (w), 1772 (w), 1605 (vs), 1584 (s), 1494 (vs), 1480 (vs), 1453 (s), 1435 (m), 1372 (m), 1350 (s), 1309 (s), 1276 (s), 1252 (m), 1207 (m), 1171 (m), 1154 (m), 1136 (m), 1115 (s), 1074 (m), 1056 (w), 1037 (m), 1028 (m), 1002 (w), 969 (w), 930 (m), 911 (w), 888 (w), 844 (m), 827 (m), 745 (vs), 717 (s), 698 (vs).

HR-MS (ESI): für $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}_2$ (M^+) ber.: 215.1543, gef.: 215.1539.

(S)-N-Benzyl-1-(1,2,3,4-tetrahydrochinolin-2-yl)methanamin (20)

In einem ausgeheizten 10 mL Schlenkrohr wurden unter Stickstoffatmosphäre 50 mg Sulfamidat **14** (1 eq, 0.22 mmol) bei 0 °C vorgelegt und in Benzylamin (im Überschuss) aufgenommen. Die Reaktionslösung erwärmte sich langsam auf RT und wurde anschließend 18 h bei 40 °C gerührt. Die flüchtigen Reaktionsbestandteile wurden mittels Kugelrohrdestillation abdestilliert (60 °C, 10⁻⁴ bar). Der Rückstand wurde in CH₂Cl₂ aufgenommen und bei 0 °C mit 340 µL TFA (20 eq, 4.50 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung erwärmte sich langsam auf RT und wurde 16 h bei RT gerührt. Die flüchtigen Reaktionsbestandteile wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand wurde in CH₂Cl₂ aufgenommen und mit NaHCO₃-Lösung neutralisiert. Die wässrige Phase wurde mit CH₂Cl₂ extrahiert (3x15 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und eingeeengt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie gereinigt (SiO₂, Gradient, cHex:EE von 20:1 bis 5:1). Es wurden 37 mg eines gelblich, klaren Öls erhalten (0.15 mmol, 67%).

R_f: 0.30 (SiO₂, cHex:EE, 4:1).

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.40-7.31 (m, 4H, Ar-H), 7.30-7.26 (m, 1H, Ar-H), 6.60 (t, 1H, *J* = 7.4 Hz, Ar-H), 6.53 (d, 1H, *J* = 7.8 Hz, Ar-H), 4.50 (bs, 1H, NH), 3.84 (dd, 2H, *J* = 13.2, 19.5 Hz, CH₂), 3.41-3.30 (m, 1H, CH), 2.91-2.79 (m, 1H, CH₂), 2.74 (dt, 1H, *J* = 4.5, 16.0 Hz, CH₂), 2.61 (dd, 1H, *J* = 9.3, 11.8 Hz, CH₂), 1.96-1.87 (m, 1H, CH₂), 1.70-1.57 (m, 1H, CH₂), 1.45 (bs, 1H, NH).

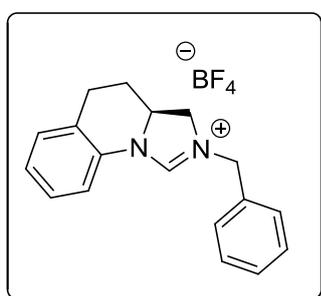
¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 144.6 (Ar-C_q), 140.4 (Ar-C_q), 129.2 (Ar-CH), 128.5 (2xAr-CH), 128.1 (2xAr-CH), 127.1 (Ar-CH), 126.8 (Ar-CH), 116.8 (Ar-CH), 114.1 (Ar-CH), 54.8 (CH₂), 54.0 (CH₂), 51.0 (CH), 26.6 (CH₂), 26.5 (CH₂).

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3392 (m), 3340 (m), 3190 (w), 3051 (m), 3015 (m), 2956 (s), 2929 (vs), 2874 (s), 2843 (s), 2686 (w), 2674 (w), 2564 (w), 2109 (w), 1881 (w), 1675 (w), 1606 (vs), 1584 (s), 1502 (vs), 1496 (vs), 1480 (vs), 1460 (s), 1436 (m), 1411 (m), 1375 (m), 1351 (s),

1309 (s), 1277 (s), 1253 (m), 1211 (m), 1181 (m), 1153 (m), 1116 (s), 1065 (m), 1037 (m), 1003 (w), 943 (m), 928 (m), 888 (m), 846 (m), 745 (vs), 717 (m).

HR-MS (ESI): für $C_{17}H_{21}N_2$ ($M+H^+$) ber.: 253.1699, gef.: 253.1691.

(S)-2-Benzyl-3,3a,4,5-tetrahydroimidazo[1,5-a]chinolin-2-ium Tetrafluoroborat (21)



In einem ausgeheizten 25 mL Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurden unter Stickstoffatmosphäre 280 mg Diamin **20** (1 eq, 1.11 mmol) mit 465 mg NH_4BF_4 (4 eq, 4.44 mmol) und 924 μ L Triethylorthoformiat (5 eq, 823 mg, 5.55 mmol) in 7 mL Toluol (abs.) vorgelegt. Es wurden ca. 2 Tropfen Ameisensäure zur Reaktionsmischung gegeben und es wurde bei 30 min bei 95 °C und für 12 h bei 70 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde die Reaktionsmischung filtriert, mit CH_2Cl_2 nachgespült und anschließend eingengt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie gereinigt (SiO_2 , Gradient, $CH_2Cl_2:MeOH$). Es wurden 240 mg eines wachsartigen, gelblichen Feststoffes (0.69 mmol, 62%) erhalten, der nach azetropen Trocknen mit CH_2Cl_2 zu einem weißen Schaum wurde.

1H -NMR (CD_2Cl_2 , 400 MHz): δ = 8.95 (bs, 1H, CH), 7.57-7.39 (m, 6H, Ar-H), 7.33-7.17 (m, 3H, Ar-H), 4.87 (s, 2H, CH_2), 4.60-4.46 (m, 1H, CH), 4.12 (t, 1H, J = 11.5 Hz, CH_2), 3.62 (t, 1H, J = 10.9 Hz, CH_2), 3.08-2.90 (m, 2H, CH_2), 2.33-2.23 (m, 1H, CH_2), 2.12-1.97 (m, 1H, CH_2).

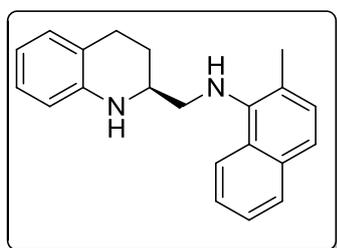
^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 100 MHz): δ = 152.1 (CH), 132.1 (Ar- C_q), 131.8 (Ar- C_q), 130.3 (Ar-CH), 129.3 (2xAr-CH), 129.3 (Ar-CH), 129.0 (2xAr-CH), 128.0 (Ar-CH), 126.8 (Ar-CH), 126.3 (Ar- C_q), 116.7 (Ar-CH), 59.0 (CH), 53.5 (CH_2), 52.8 (CH_2), 27.0 (CH_2), 25.7 (CH_2).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3085 (m), 3033 (w), 2927 (s), 2852 (w), 1817 (w), 1738 (w), 1696 (w), 1634 (vs), 1610 (m), 1584 (s), 1520 (m), 1498 (w), 1477 (m), 1457 (m), 1447 (m), 1366 (m),

1349 (m), 1327 (m), 1313 (m), 1291 (m), 1254 (s), 1222 (m), 1210 (m), 1167 (m), 1056 (vs), 923 (w), 900 (w), 872 (w), 816 (w), 761 (s), 704 (s).

HR-MS (ESI): für $C_{18}H_{19}N_2$ (M^+) ber.: 263.1543, gef.: 263.1536.

(S)-2-Methyl-N-((1,2,3,4-tetrahydrochinolin-2-yl)methyl)naphthalin-1-amin (22)



In einem ausgeheizten 25 mL Schlenkrohr wurden unter Stickstoffatmosphäre 151 mg NaH (60% in Öl, 1.7 eq, 3.77 mmol) in 8 mL DMF (abs.) vorgelegt. In einer Portion wurden 857 mg Boc-aktiviertes 2-Methylnaphthalin-1-amin (1.5 eq, 3.33 mmol) hinzugegeben und es wurde 30 min bei RT gerührt. Anschließend wurden 500 mg Sulfamidat **14** (1 eq, 2.22 mmol) hinzugegeben und es wurde 18 h bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wurde im Vakuum eingedampft und der Rückstand in 8 mL CH_2Cl_2 (abs.) aufgenommen. Bei 0 °C wurden 3.0 mL TFA (17 eq, 37.7 mmol) zur Reaktionslösung getropft und es wurde 24 h gerührt, wobei sich die Lösung langsam auf RT erwärmte. Die flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt, der Rückstand wurde in CH_2Cl_2 aufgenommen und mit $NaHCO_3$ -Lösung neutralisiert. Die wässrige Phase wurde mit CH_2Cl_2 extrahiert (3x30 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und eingedampft. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie gereinigt (SiO_2 , cHex:EE, 20:1). Es wurden 534 mg eines gelblich, klaren Öls erhalten (1.77 mmol, 80%).

R_f: 0.50 (SiO_2 , cHex:EE, 4:1).

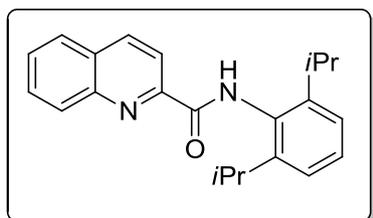
¹H-NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 8.14 (d, 1H, J = 8.5 Hz, Ar-H), 7.80 (d, 1H, J = 8.0 Hz, Ar-H), 7.52-7.38 (m, 3H, Ar-H), 7.30 (d, 1H, J = 8.5 Hz, Ar-H), 7.06-6.96 (m, 2H, Ar-H), 6.66 (dt, 1H, J = 1.1, 7.3 Hz, Ar-H), 6.66 (dd, 1H, J = 1.0, 7.9 Hz, Ar-H), 3.66-3.56 (m, 1H, CH), 3.32 (d, 1H, J = 6.3 Hz, CH_2), 2.95-2.83 (m, 1H, CH_2), 2.78 (td, 1H, J = 4.9, 16.2 Hz, CH_2), 2.48 (s, 3H, CH_3), 2.05-1.98 (m, 1H, CH_2), 1.87-1.75 (m, 1H, CH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 144.3 (Ar- C_q), 142.1 (Ar- C_q), 133.6 (Ar- C_q), 129.4 (Ar-CH), 129.3 (Ar-CH), 128.6 (Ar- C_q), 128.4 (Ar-CH), 126.9 (Ar-CH), 126.0 (Ar- C_q), 125.6 (Ar-CH), 125.0 (Ar-CH), 123.1 (Ar-CH), 122.5 (Ar-CH), 121.4 (Ar- C_q), 117.4 (Ar-CH), 114.5 (Ar-CH), 55.3 (CH_2), 52.2 (CH), 26.2 (CH_2), 26.1 (CH_2), 18.2 (CH_3).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3392 (m), 3050 (m), 3013 (m), 2922 (s), 2841 (m), 2675 (w), 2565 (w), 2564 (w), 1916 (w), 1890 (w), 1735 (w), 1718 (w), 1606 (s), 1584 (s), 1572 (s), 1502 (vs), 1495 (vs), 1480 (vs), 1445 (s), 1435 (s), 1390 (s), 1376 (s), 1364 (s), 1349 (s), 1309 (s), 1274 (s), 1255 (s), 1236 (s), 1208 (m), 1188 (m), 1172 (m), 1154 (m), 1120 (m), 1096 (s), 1029 (m), 1004 (w), 942 (m), 927 (m), 890 (w), 861 (w), 806 (vs), 785 (s), 745 (vs), 717 (m), 696 (m), 668 (m).

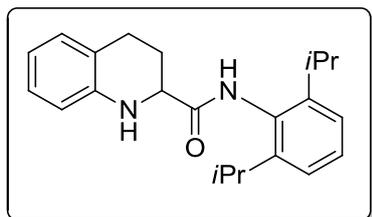
HR-MS (ESI): für $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{N}_2$ ($\text{M}+\text{H}^+$) ber.: 303.1861, gef.: 303.1859.

***N*-(2,6-Diisopropylphenyl)chinolin-2-carboxamid (24)**



In einem ausgeheizten 100 mL Zweihalskolben wurden bei RT unter Stickstoffatmosphäre 2.00 g Chinaldinsäure **1** (1 eq, 11.5 mmol), 457 mg Pyridin (0.5 eq, 5.77 mmol) und 1.60 mL Et_3N (1 eq, 11.5 mmol) in 48 mL CH_2Cl_2 (abs.) vorgelegt.

Bei $-5\text{ }^\circ\text{C}$ wurden 1.56 mL Pivalinsäurechlorid (1.1 eq, 12.7 mmol) zur Reaktionslösung getropft und es wurde 15 min bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurden 1.60 mL Et_3N (1 eq, 11.5 mmol) und 2.40 mL 2,6-Diisopropylanilin (1.1 eq, 12.7 mmol) dazugegeben und es wurde 24 h gerührt, wobei sich die Reaktionsmischung langsam auf RT erwärmte. Die Reaktionslösung wurde im Vakuum eingengt und der Rückstand wurde in 200 mL CH_2Cl_2 aufgenommen und nacheinander mit je 150 mL einer 5%- NaHCO_3 - und einer 5%-Zitronensäure-Lösung gewaschen. Anschließend wurde die organische Phase nacheinander mit 50 mL H_2O und 50 mL gesättigter NaCl -Lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet, filtriert und eingengt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (SiO_2 , Gradient, $c\text{Hex:EE}$, 50:1 bis 25:1) gereinigt und anschließend mit wenig MTBE

***N*-(2,6-Diisopropylphenyl)-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-2-carboxamid (25)**

1.70 g des Amids **24** (1 eq, 5.11 mmol) wurden in einem 50 mL Einhalskolben mit 27 mL Essigsäure vorgelegt. Bei 0 °C wurden 650 mg NaCNBH₃ (2 eq, 10.2 mmol) zur Suspension hinzugegeben und es wurde 14 h gerührt, wobei sich die Reaktionslösung langsam auf RT erwärmte. Die Reaktionslösung wurde mit wässriger NaOH-Lösung basifiziert und die wässrige Phase wurde nacheinander mit MTBE (3x50 mL) und CH₂Cl₂ extrahiert (1x20 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und eingengt. Der Rückstand wurde aus cHex/CH₂Cl₂ umkristallisiert. Es wurden 1.60 g an weißen Kristallen (4.76 mmol, 93%) erhalten.

Schmelzpunkt: 128 °C

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8.27 (bs, 1H, NH), 7.29-7.23 (m, 1H, Ar-H), 7.15 (d, 2H, *J* = 7.7 Hz, Ar-H), 6.78 (dt, 1H, *J* = 1.1, 7.8 Hz, Ar-H), 6.72 (d, 1H, *J* = 7.8 Hz, Ar-H), 4.36 (d, 1H, *J* = 5.7 Hz, NH), 4.20 (q, 1H, *J* = 7.8 Hz, CH), 2.99-2.68 (m, 4H, 2xCH₂, 2xiPr-CH), 2.56-2.46 (m, 1H, CH₂), 2.05-1.94 (m, 1H, CH₂), 1.16 (d, 6H, *J* = 6.9 Hz, 2xiPr-CH₃), 1.10 (d, 6H, *J* = 6.8 Hz, 2xiPr-CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 173.0 (C_q), 145.7(2xAr-C_q), 141.6 (Ar-C_q), 130.9 (Ar-C_q), 129.6 (Ar-CH), 128.2 (Ar-CH), 127.2 (Ar-CH), 123.4 (2xAr-CH), 122.7 (Ar-C_q), 119.2 (Ar-CH), 115.6 (Ar-CH), 55.6 (CH), 28.9 (2xiPr-CH), 24.7 (CH₂), 24.1 (CH₂), 23.7 (2xiPr-CH₃), 23.4 (2xiPr-CH₃).

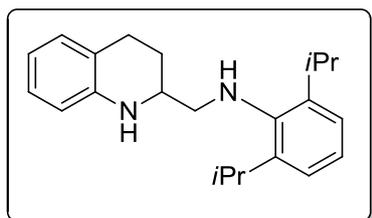
IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3342 (m), 3059 (w), 3020 (w), 2963 (s), 2928 (m), 2868 (m), 2848 (w), 1661 (s), 1608 (m), 1588 (m), 1501 (vs), 1486 (vs), 1474 (vs), 1445 (m), 1383 (m), 1362 (m), 1331 (m), 1311 (s), 1256 (m), 1199 (w), 1179 (m), 1167 (m), 1154 (m), 1119 (m), 1058 (m), 1041 (w), 1012 (w), 934 (m), 897 (w), 853 (w), 827 (w), 799 (m), 743 (s), 720 (m), 684 (w).

HR-MS (ESI): für C₂₂H₂₉N₂O (M+H⁺) ber.: 337.2274, gef.: 337.2264.

CHN-Analyse: für C₂₂H₂₈N₂O

ber.: C 78.51%, H 8.40%, N 8.33%

gef.: C 78.44%, H 8.29%, N 8.35%

2,6-Diisopropyl-N-((1,2,3,4-tetrahydrochinolin-2-yl)methyl)anilin (*rac*-15)

In einem ausgeheizten 500 mL Zweihalskoben mit Rückflusskühler wurden 1.10 g NaBH₄ (9 eq, 29.1 mmol) in 125 mL THF (abs.) vorgelegt. Bei 0 °C wurden 4.60 mL BF₃·Et₂O (11 eq, 36.3 mmol) zur Reaktionslösung getropft und es wurde für 10 min gerührt. Anschließend wurden 1.10 g des Amids **25** (1 eq, 3.27 mmol) zur Reaktionslösung gegeben. Die Reaktionslösung wurde auf RT erwärmt, 15 min gerührt und dann für 4 h unter Rückfluss erhitzt. Bei 0 °C wurde die Lösung mit MeOH versetzt, bis sie aufklarte und es wurde für 20 min bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wurde eingeeengt, der Rückstand in EE aufgenommen und mit wässriger NH₄Cl-Lösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit wässriger NaOH-Lösung auf pH 8-9 basifiziert und mit EE extrahiert (3x50 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 50 mL gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und eingeeengt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (SiO₂, Gradient, cHex:EE, 80:1 bis 25:1) gereinigt. Es wurden 850 mg eines gelblich, klaren Öls (2.64 mmol, 81%) erhalten.

R_f: 0.55 (SiO₂, cHex:EE, 4:1).

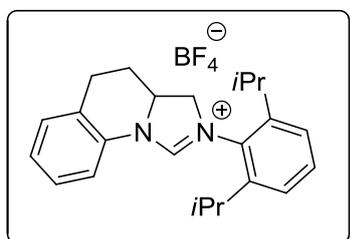
¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.13-6.97 (m, 5H, Ar-H), 6.64 (dt, 1H, *J* = 1.2, 7.4 Hz, Ar-H), 6.56 (dd, 1H, *J* = 1.0, 7.9 Hz, Ar-H), 4.50 (bs, 1H, NH), 3.59-3.50 (m, 1H, CH), 3.30 (sept, *J* = 6.9 Hz, *i*Pr-CH), 3.02 (dd, *J* = 3.9, 11.8 Hz, CH₂), 2.93-2.83 (m, 2H, CH₂), 2.77 (td, 1H, *J* = 4.9, 16.3 Hz, CH₂), 2.05-1.97 (m, 1H, CH₂), 1.82-1.71 (m, 1H, CH₂), 1.27 (d, 6H, *J* = 6.8 Hz, *i*Pr-CH₃), 1.22 (d, 6H, *J* = 6.8 Hz, *i*Pr-CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 144.3 (Ar- C_q), 142.8 (3xAr- C_q), 129.3 (Ar-CH), 126.9 (Ar-CH), 124.2 (Ar-CH), 123.6 (2xAr-CH), 121.4 (Ar- C_q), 117.2 (Ar-CH), 114.4 (Ar-CH), 57.1 (CH_2), 52.1 (CH), 27.7 (2x*i*Pr-CH), 26.3 (CH_2), 26.1 (CH_2), 24.4 (*i*Pr- CH_3), 24.1 (*i*Pr- CH_3).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3401 (m), 3053 (m), 3015 (m), 2960 (vs), 2927 (s), 2866 (s), 2842 (m), 2725 (w), 2562 (w), 1915 (w), 1860 (w), 1703 (w), 1607 (s), 1586 (s), 1502 (s), 1495 (s), 1480 (vs), 1458 (vs), 1446 (vs), 1383 (m), 1361 (s), 1351 (s), 1335 (m), 1309 (s), 1274 (s), 1254 (s), 1225 (m), 1196 (m), 1172 (m), 1154 (m), 1119 (m), 1087 (m), 1068 (m), 1055 (m), 1038 (m), 1001 (w), 980 (w), 931 (m), 895 (m), 841 (m), 802 (s), 746 (vs), 716 (s), 681 (m).

HR-MS (ESI): für $\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{N}_2$ ($\text{M}+\text{H}^+$) ber.: 323.2482, gef.: 323.2477.

2-(2,6-Diisopropylphenyl)-3,3 α ,4,5 tetrahydroimidazo[1,5-*a*]chinolin-2-ium (*rac*-16)



In einem ausgeheizten 25 mL Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurden unter Stickstoffatmosphäre 815 mg Diamin *rac*-15 (1 eq, 2.53 mmol) mit 1.06 g NH_4BF_4 (4 eq, 10.1 mmol) und 2.10 mL Triethylorthoformiat (5 eq, 1.87 g, 12.7 mmol) in 10 mL Toluol (abs.) vorgelegt. Es wurden ca.

3 Tropfen Ameisensäure zur Reaktionsmischung gegeben und es wurde bei 1 h bei 130 °C und für 7 h bei 110 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde die Reaktionsmischung filtriert und der Rückstand gründlich mit Toluol gewaschen. Der Rückstand wurde in CH_2Cl_2 aufgenommen, filtriert und eingengt. Der Rückstand wurde aus Aceton/MTBE/*c*Hex umkristallisiert und es wurden 745 mg an weißen Kristallen erhalten (1.77 mmol, 70%).

Schmelzpunkt: >230 °C

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400 MHz): δ = 8.71 (s, 1H, CH), 7.60-7.50 (m, 2H, Ar-H), 7.43-7.25 (m, 5H, Ar-H), 4.99-4.86 (m, 1H, CH), 4.59 (t, 1H, J = 11.8 Hz, CH_2), 3.99 (dd, 1H, J = 10.1, 12.2 Hz,

CH₂), 3.26-3.07 (m, 2H, CH₂), 3.00 (sept, 1H, *J* = 6.8 Hz, *i*Pr-CH), 2.81 (sept, 1H, *J* = 6.8 Hz, *i*Pr-CH), 2.62-2.52 (m, 1H, CH₂), 2.31-2.17 (m, 1H, CH₂), 1.36-1.24 (m, 12H, *i*Pr-CH₃).

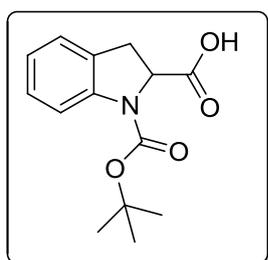
¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 100 MHz): δ = 152.7 (CH), 146.5 (Ar-C_q), 145.8 (Ar-C_q), 131.6 (Ar-CH), 131.4 (Ar-C_q), 130.5 (Ar-CH), 129.4 (Ar-C_q), 128.2 (Ar-CH), 127.8 (Ar-CH), 127.1 (Ar-C_q), 125.2 (Ar-CH), 125.1 (Ar-CH), 117.3 (Ar-CH), 59.7 (CH), 59.4 (CH₂), 28.9 (2x*i*Pr-CH), 27.9 (CH₂), 25.8 (CH₂), 24.3 (*i*Pr-CH₃), 24.3 (*i*Pr-CH₃), 24.2 (*i*Pr-CH₃), 24.0 (*i*Pr-CH₃).

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3533 (w), 3330 (w), 3068 (m), 2967 (s), 2931 (m), 2873 (m), 1700 (m), 1621 (vs), 1608 (vs), 1585 (s), 1512 (m), 1462 (s), 1435 (m), 1389 (m), 1367 (m), 1335 (m), 1307 (m), 1280 (s), 1262 (s), 1243 (m), 1212 (m), 1183 (m), 1166 (m), 1056 (vs), 959 (m), 945 (m), 885 (w), 862 (w), 809 (m), 762 (s), 714 (w), 659 (w).

HR-MS (ESI): für C₂₃H₂₉N₂ (M⁺) ber.: 333.2325, gef.: 333.2319.

2.2. Vorschriften zu Kapitel 1.4: Ligandenvorläufer auf Indolinbasis

1-(*tert*-Butoxycarbonyl)indolin-2-carbonsäure (*rac*-27)

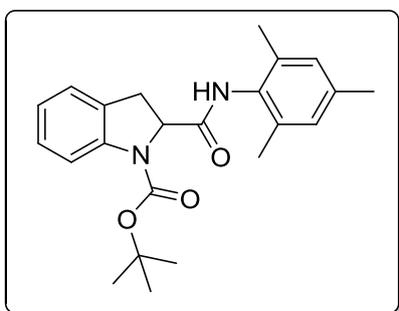


2.50 g Indolin-2-carbonsäure *rac*-26 (1 eq, 15.3 mmol) wurden in 35 mL Dioxan bei 0 °C in einem 100 mL Einhalskolben vorgelegt. Es wurden langsam 30.6 mL einer 0.5 M NaOH-Lösung (1 eq, 15.3 mmol) zur Suspension gegeben. Dabei löste sich der Feststoff und es bildete sich eine klare gelbliche Lösung. 5.01 g Boc-Anhydrid (1.5 eq, 23.0 mmol) wurden portionsweise zur Reaktionslösung gegeben. Es wurde 16 h gerührt, wobei sich die Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur erwärmte. Es wurden 40 mL *n*Hex zur Reaktionslösung gegeben und die wässrige Phase wurde mit gesättigter Zitronensäurelösung auf pH 5-6 angesäuert und mit EE (4x40 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl-Lösung (3x30 mL) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und eingeeengt. Es wurden 3.86 g eines hochviskosen, braunen Öls

(14.7 mmol, 96%) erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur für die enantiomerenreine Verbindung angegebenen Daten überein.^[86]

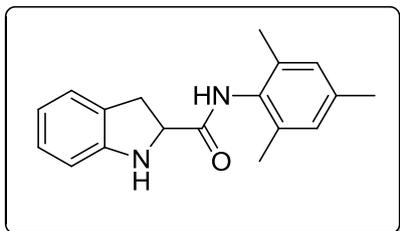
¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ = 7.88-7.44 (bs, 1H, Ar-H), 7.19 (t, 1H, J = 7.7 Hz, Ar-H), 7.11 (d, 1H, J = 6.9 Hz, Ar-H), 6.94 (t, 1H, J = 7.2 Hz, Ar-H), 4.87 (bs, 1H, CH), 3.21-3.51 (bs, 2H, CH₂), 1.49-1.58 (bs, 9H, *t*Bu-CH₃).

***tert*-Butyl-2-(mesitylcarbamoyl)indolin-1-carboxylat (*rac*-28)**



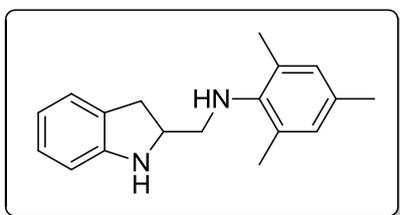
In einem ausgeheizten 100 mL Zweihalskolben wurden unter Stickstoffatmosphäre 1.93 g ***rac*-27** (1 eq, 7.33 mmol) mit 296 μ L Pyridin (0.5 eq, 3.67 mmol) und 1.02 mL Et₃N (1 eq, 7.33 mmol) in 50 mL CH₂Cl₂ (abs.) bei -5 °C vorgelegt. Es wurden langsam 993 μ L Pivalinsäurechlorid (1.1 eq, 8.06 mmol) zur Reaktionslösung getropft und es wurde 20 min bei -5 °C gerührt. Zur Reaktionsmischung wurden erneut 1.02 mL Et₃N (1 eq, 7.33 mmol) und 1.14 mL Mesidin (1.1 eq, 13.5 mmol) gegeben. Es wurde 16 h gerührt, wobei sich die Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur erwärmte. Die Reaktionslösung wurde eingengt und der weiß-bräunliche Rückstand wurde in CH₂Cl₂ aufgenommen und nacheinander mit je 100 mL einer 5%-NaHCO₃- und einer 5%-Zitronensäure-Lösung gewaschen. Anschließend wurde die organische Phase nacheinander mit je 50 mL Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und eingengt. Es verblieb ein weiß-brauner Feststoff der mit MTBE gewaschen und anschließend filtriert und getrocknet wurde. Es wurden 2.00 g eines weißen Feststoffes (5.26 mmol, 74%) erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.^[52]

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ = 7.69 (s, 1H, Ar-H), 7.24-7.17 (m, 2H, Ar-H), 7.02 (dt, 1H, J = 1.0, 7.5 Hz, Ar-H), 6.84 (s, 2H, Ar-H), 5.12-5.02 (m, 1H, CH), 3.68-3.32 (m, 1H, CH₂), 2.23 (s, 3H, CH₃), 2.06 (s, 6H, CH₃), 1.60 (s, 9H, *t*Bu-CH₃)

***N*-Mesitylindolin-2-carboxamid (*rac*-29)**

In einem 100 mL Einhalskolben wurden 2.06 g vom Boc-geschützten Amid ***rac*-28** (1 eq, 5.42 mmol) in 90 mL CH₂Cl₂ (abs.) vorgelegt. Zur Reaktionslösung wurden 8.30 mL TFA (20 eq, 108 mmol) getropft und es wurde 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Die flüchtigen Reaktionsbestandteile wurden im Vakuum entfernt. Der gelb-braune Rückstand wurde in 100 mL CH₂Cl₂ aufgenommen und mit 50 mL gesättigter NaHCO₃-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde mit 50 mL gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und eingeeengt. Der Rückstand wurde mit einer Mischung aus MTBE/Aceton gewaschen. Es wurden 1.35 g eines weißen Feststoffes (48.2 mmol, 89%) erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.^[52]

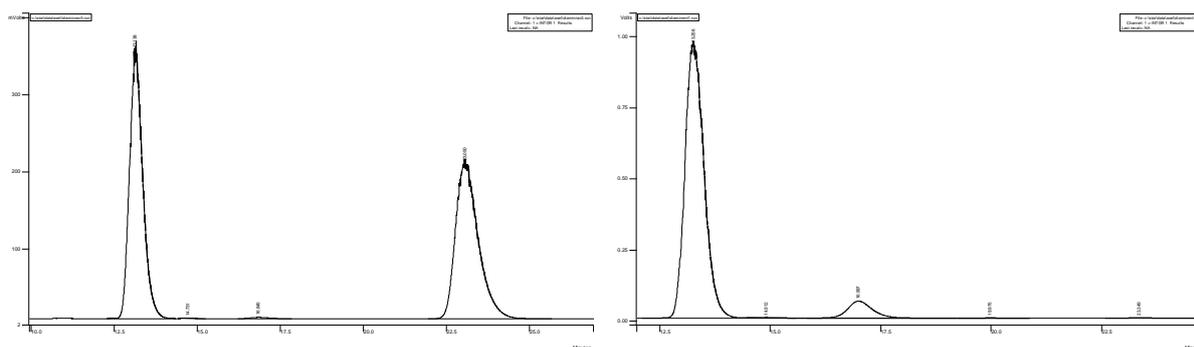
¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ = 8.44 (bs, 1H, NH), 7.17 (d, 1H, *J* = 7.4 Hz, Ar-H), 7.12 (t, 1H, *J* = 7.6 Hz, Ar-H), 6.90-6.85 (m, 3H, Ar-H), 6.82 (d, 1H, *J* = 7.8 Hz, Ar-H), 4.60 (dd, 1H, *J* = 8.9, 10.5 Hz, CH), 3.71 (dd, 1H, *J* = 10.3, 16.4 Hz, CH₂), 3.26 (dd, 1H, *J* = 8.9, 16.4 Hz, CH₂), 2.26 (s, 3H, CH₃), 2.16 (s, 6H, CH₃).

***N*-(Indolin-2-ylmethyl)-2,4,6-trimethylanilin (*rac*-30)**

In einem ausgeheizten 50 mL Zweihalskoben mit Rückflusskühler wurden 216 mg NaBH₄ (8 eq, 5.71 mmol) in 30 mL THF (abs.) vorgelegt. Bei 0 °C wurden 943 μ L BF₃·Et₂O (10 eq, 7.14 mmol) zur Reaktionslösung getropft und es wurde für 10 min gerührt. Anschließend wurden 200 mg des Amids ***rac*-29** (1 eq, 0.71 mmol) zur Reaktionslösung gegeben. Man ließ die Reaktionslösung auf RT erwärmen, rührte 15 min und erhitze dann für 16 h unter Rückfluss. Bei 0 °C wurde die Lösung mit MeOH versetzt, bis sie aufklarte und rührte nun für 1 h bei RT. Die Reaktionslösung wurde

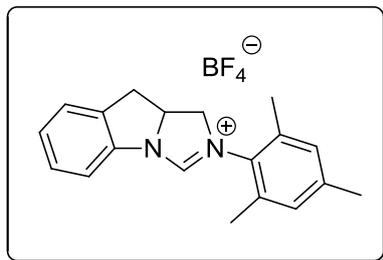
eingengt und der Rückstand in EE aufgenommen und mit wässriger NH_4Cl -Lösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit wässriger NaOH -Lösung auf pH 8-9 basifiziert und mit EE extrahiert (3x40 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 40 mL gesättigter NaCl -Lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet, filtriert und eingengt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (SiO_2 , $n\text{Hex:EE}$, 10:1) gereinigt. Es wurden 161 mg eines weiß, gelblichen Feststoffes (0.60 mmol, 85%) erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.^[53]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ = 7.10 (d, 1H, J = 7.3 Hz, Ar-H), 7.04 (t, 1H, J = 7.6 Hz, Ar-H), 6.83 (s, 2H, Ar-H), 6.76 (dt, 1H, J = 1.0, 7.4 Hz, Ar-H), 6.67 (d, 1H, J = 7.8 Hz, Ar-H), 4.14-4.04 (m, 1H, CH), 3.57 (bs, 1H, NH), 3.19 (dd, 1H, J = 9.1, 15.7 Hz, CH_2), 3.05 (d, 1H, J = 5.9 Hz, CH_2), 2.89 (dd, 1H, J = 7.6, 15.7 Hz, CH_2), 2.27 (s, 6H, CH_3), 2.24 (s, 3H, CH_3).



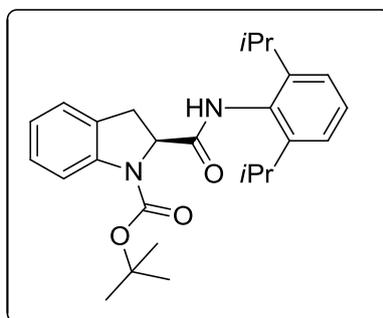
Retentionszeit [min]	Integral	Retentionszeit [min]	Integral
13.14	9610771	13.26	29132258
23.05	9598818	23.35	58460

Bedingungen: Chiralcel[®] OD-H, $n\text{Hex:}i\text{PrOH}$, 85:15, 0.7 mL/min, 254 nm, 99.6% *ee*.

2-Mesityl-9,9a-dihydro-1H-imidazo[1,5-a]indol-2-ium Tetrafluoroborat (*rac*-31)

In einem ausgeheizten 10 mL Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurden unter Stickstoffatmosphäre 180 mg Diamin *rac*-30 (1 eq, 0.68 mmol) mit 283 mg NH_4BF_4 (4 eq, 2.70 mmol) und 566 μL Triethylorthoformiat (5 eq, 3.40 mmol) in 10 mL Toluol (abs.) vorgelegt. Es wurden ca. 2 Tropfen Ameisensäure zur Reaktionsmischung gegeben und es wurde 16 h bei 110 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde die Reaktionsmischung filtriert und der Rückstand gründlich mit Toluol gewaschen. Der Rückstand wurde in CH_2Cl_2 aufgenommen, filtriert und eingengt. Der Rückstand wurde aus Aceton/*c*Hex umkristallisiert und es wurden 214 mg an weißen Kristallen erhalten (0.59 mmol, 87%). Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.^[53]

¹H-NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ = 8.85 (s, 1H, CH), 7.79 (d, 1H, J = 8.3 Hz, Ar-H), 7.37 (t, 2H, J = 6.0 Hz, Ar-H), 7.30 (t, 1H, J = 7.4 Hz, Ar-H), 6.95 (s, 2H, Ar-H), 5.32-5.19 (m, 1H, CH), 4.46 (t, 1H, J = 11.5 Hz, CH_2), 4.12 (t, 1H, J = 12.4 Hz, CH_2), 3.57 (dd, 1H, J = 8.2, 15.4 Hz, CH_2), 3.24 (dd, 1H, J = 10.4, 15.5 Hz, CH_2), 2.4-2.15 (m, 9H, CH_3).

(S)-tert-Butyl 2-((2,6-diisopropylphenyl)carbamoyl)indolin-1-carboxylat (32)

In einem ausgeheizten 50 mL Zweihalskolben wurden unter Stickstoffatmosphäre 2.72 g *ent*-27 (1 eq, 10.3 mmol) mit 410 μL Pyridin (0.5 eq, 5.15 mmol) und 1.43 mL Et_3N (1 eq, 10.3 mmol) in 40 mL CH_2Cl_2 (abs.) bei -5 °C vorgelegt. Es wurden langsam 1.39 mL Pivalinsäurechlorid (1.1 eq, 11.2 mmol) zur Reaktionslösung getropft und es wurde 15 min bei -5 °C gerührt. Zur Reaktionsmischung wurden erneut 1.43 mL Et_3N (1 eq, 10.3 mmol) und 2.13 mL 2,6-Diisopropylanilin (1.1 eq, 11.3 mmol) gegeben. Es wurde 16 h gerührt, wobei sich die Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur erwärmte. Die

Reaktionslösung wurde eingengt und der Rückstand wurde in CH_2Cl_2 aufgenommen und nacheinander mit je 100 mL einer 5%- NaHCO_3 - und einer 5%-Zitronensäure-Lösung gewaschen. Anschließend wurde die organische Phase nacheinander mit je 50 mL Wasser und 60 mL gesättigter NaCl -Lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet, filtriert und eingengt. Es verblieb ein weiß-brauner Feststoff der mit MTBE gewaschen und anschließend filtriert und getrocknet wurde. Es wurden 3.47 g eines weißen Feststoffes (8.21 mmol, 80%) erhalten.

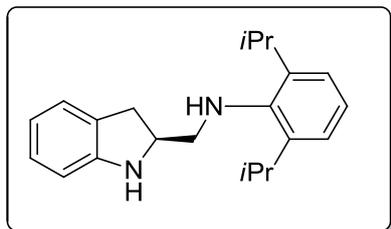
Schmelzpunkt: 198 °C

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 7.69 (s, 1H, Ar-H), 7.29-7.00 (m, 7H, Ar-H), 7.15-6.99 (m, 3H, Ar-H), 5.16-5.05 (m, 1H, CH), 3.68-3.30 (m, 2H, CH_2), 2.84 (bs, 1H, NH), 1.61 (s, 9H, CH_3), 1.17-0.96 (m, 12H, *i*Pr-CH, $-\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 146.1 (Ar- C_q), 141.2 (Ar- C_q), 130.3 (Ar- C_q), 130.0 (Ar- C_q), 128.4 (Ar-CH), 127.8 (Ar-CH), 125.0 (Ar-CH), 123.7 (Ar-CH), 123.4 (2xAr-CH), 115.7 (Ar- C_q), 82.6 (C_q), 62.4 (CH), 28.6 (*t*Bu- CH_3), 28.3 (*t*Bu- CH_3), 23.6 (2x*i*Pr-CH), 23.3 (4x*i*Pr- CH_3), 2xCarbonylkohlenstoffe und 1x CH_2 nicht detektierbar.

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3239 (m), 3211 (m), 3063 (m), 3004 (s), 2964 (m), 2948 (m), 2927 (m), 2865 (m), 1939 (w), 1707 (vs), 1667 (vs), 1639 (w), 1604 (w), 1595 (w), 1547 (s), 1506 (w), 1484 (s), 1466 (m), 1457 (m), 1376 (s), 1366 (s), 1360 (s), 1339 (s), 1308 (m), 1289 (m), 1273 (m), 1256 (m), 1229 (m), 1169 (m), 1155 (m), 1142 (m), 1051 (m), 1025 (m), 1007 (m), 974 (w), 939 (w), 921 (w), 893 (w), 882 (w), 861 (w), 846 (w), 799 (m), 769 (w), 750 (s), 722 (m), 648 (w).

HR-MS (ESI): für $\text{C}_{26}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{O}_3$ ($\text{M}+\text{H}^+$) ber.: 423.2642, gef.: 423.2640.

(S)-N-(Indolin-2-ylmethyl)-2,6-diisopropylanilin (33)

In einem 250 mL Zweihalskolben wurden 3.47 g Boc-geschütztes Amid **32** (1 eq, 8.21 mmol) in 150 ml CH₂Cl₂ (abs.) vorgelegt. Bei 0 °C wurden zur Reaktionslösung 12.6 mL TFA (20 eq, 164 mmol) getropft und es wurde 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Die flüchtigen Reaktionsbestandteile wurden im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in CH₂Cl₂ aufgenommen und mit 50 mL gesättigter NaHCO₃-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde mit 50 mL gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und eingengt. Der Rückstand wurde aus cHex/EE umkristallisiert. Es wurden 2.22 g eines weißen Feststoffes erhalten, der ohne weitere Aufreinigung direkt umgesetzt wurde.

Dazu wurden in einem ausgeheizten 50 mL Zweihalskoben mit Rückflusskühler 163 mg NaBH₄ (7 eq, 4.32 mmol) in 36 mL THF (abs.) vorgelegt. Bei 0 °C wurden 684 µL BF₃·Et₂O (15 eq, 9.40 mmol) zur Reaktionslösung getropft und es wurde für 10 min gerührt. Anschließend wurden 200 mg des Feststoffes (1 eq, 0.62 mmol) zur Reaktionslösung gegeben. Es wurde die Reaktionslösung auf RT erwärmt, 15 min gerührt und dann für 16 h unter Rückfluss erhitzt. Bei 0 °C wurde die Lösung mit MeOH versetzt, bis sie aufklarte und es wurde nun für 1 h bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wurde eingengt und der Rückstand in EE aufgenommen und mit wässriger NH₄Cl-Lösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit wässriger NaOH-Lösung auf pH 8-9 basifiziert und mit EE extrahiert (3x40 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 40 mL gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und eingengt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (SiO₂, cHex:EE, 10:1) gereinigt. Es wurden 192 mg eines klaren, gelblichen Öls (0.62 mmol, 99%, Ausbeute über zwei Stufen ca. 80%) erhalten.

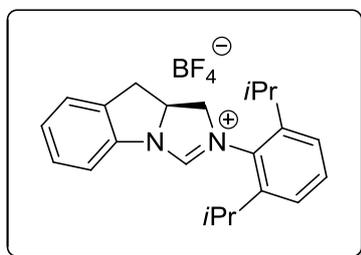
¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.17-7.02 (m, 5H, Ar-H), 6.72 (dt, 1H, J = 1.0, 7.4 Hz, Ar-H), 6.69 (d, 1H, J = 7.7 Hz, Ar-H), 4.17-4.08 (m, 1H, CH), 3.32-3.16 (m, 3H, *i*Pr-CH, CH₂), 3.05-2.86 (m, 3H, *i*Pr-CH, CH₂), 1.25 (d, 6H, J = 6.8 Hz, *i*Pr-CH₃), 1.20 (d, 6H, J = 6.8 Hz, *i*Pr-CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 150.8 (Ar- C_q), 142.9 (Ar- C_q), 142.8 (Ar- C_q), 128.7 (Ar- C_q), 127.4 (Ar-CH), 124.9 (Ar-CH), 124.1 (Ar-CH), 123.6 (2xAr-CH), 118.9 (Ar-CH), 109.8 (Ar-CH), 59.7 (CH), 56.3 (CH_2), 33.7 (CH_2), 27.7 (2xiPr-CH), 24.4 (2xiPr- CH_3), 24.1 (2xiPr- CH_3).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3358 (m), 3051 (m), 3030 (m), 2960 (vs), 2927 (s), 2867 (s), 1919 (w), 1864 (w), 1701 (w), 1609 (s), 1594 (m), 1484 (s), 1463 (vs), 1446 (s), 1401 (m), 1383 (m), 1362 (m), 1328 (m), 1319 (m), 1289 (w), 1245 (s), 1209 (m), 1196 (m), 1179 (w), 1151 (w), 1105 (m), 1070 (m), 1055 (m), 1042 (w), 1019 (m), 962 (w), 937 (m), 911 (w), 883 (w), 846 (w), 802 (m), 748 (vs), 711 (m).

HR-MS (ESI): für $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{N}_2$ ($\text{M}+\text{H}^+$) ber.: 309.2325, gef.: 309.2319.

(S)-2-(2,6-Diisopropylphenyl)-9,9a-dihydro-1H-imidazo[1,5-a]indol-2-ium Tetrafluoroborat (34)



In einem ausgeheizten 10 mL Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurden unter Stickstoffatmosphäre 267 mg Diamin **33** (1 eq, 0.87 mmol) mit 365 mg NH_4BF_4 (4 eq, 3.49 mmol) und 725 μL Triethylorthoformiat (5 eq, 4.36 mmol) in 5 mL Toluol (abs.) vorgelegt. Es wurden ca. 2 Tropfen Ameisensäure zur Reaktionsmischung gegeben und es wurde 5 h bei 110 °C gerührt und über Nacht wurde auf RT abgekühlt. Die Reaktionsmischung wurde filtriert und der Rückstand gründlich mit Toluol gewaschen. Der Rückstand wurde in CH_2Cl_2 aufgenommen, filtriert und eingeeengt. Der Rückstand wurde in Aceton aufgenommen, mit Aktivkohle behandelt, über Celite filtriert und eingeeengt. Der Rückstand wurde aus Aceton/cHex umkristallisiert und es wurden 178 mg eines weißen Feststoffes erhalten (0.44 mmol, 50%).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 8.92 (s, 1H, CH), 7.81 (d, 1H, J = 7.7 Hz, Ar-H), 7.44 (t, 1H, J = 7.8 Hz, Ar-H), 7.40-7.28 (m, 3H, Ar-H), 7.28-7.21 (m, 2H, Ar-H), 5.24 (quint, 1H, J = 10.5 Hz, CH), 4.51 (dd, 1H, J = 11.1, 12.3 Hz, CH_2), 4.08 (t, 1H, J = 12.6 Hz, CH_2), 3.62 (dd, 1H, J = 8.1,

15.8 Hz, CH₂), 3.21 (dd, 1H, $J = 10.3, 15.8$ Hz, CH₂), 2.97 (sept, 1H, $J = 7.0$ Hz, *i*Pr-CH), 2.64 (sept, 1H, $J = 6.8$ Hz, *i*Pr-CH), 1.36-1.17 (m, 12H, *i*Pr-CH₃).

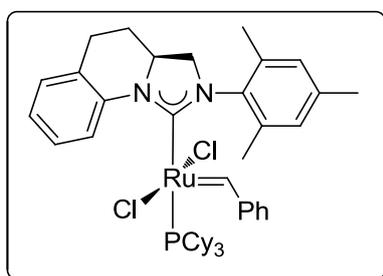
¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): $\delta = 153.6$ (CH), 146.7 (Ar-C_q), 145.5 (Ar-C_q), 136.0 (Ar-C_q), 134.2 (Ar-C_q), 131.5 (Ar-CH), 130.0 (Ar-C_q), 129.4 (Ar-CH), 128.2 (Ar-CH), 126.5 (Ar-CH), 125.0 (Ar-CH), 124.9 (Ar-CH), 115.9 (Ar-CH), 65.2 (CH), 59.6 (CH₂), 35.2 (CH₂), 29.0 (*i*Pr-CH), 28.9 (*i*Pr-CH), 24.6 (*i*Pr-CH₃), 24.5 (*i*Pr-CH₃), 24.4 (*i*Pr-CH₃), 23.9 (*i*Pr-CH₃).

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3537 (w), 3064 (m), 2968 (s), 2931 (m), 2872 (m), 1700 (w), 1614 (vs), 1583 (vs), 1503 (w), 1466 (s), 1443 (m), 1389 (m), 1367 (m), 1333 (m), 1301 (m), 1270 (s), 1245 (m), 1225 (m), 1216 (m), 1182 (w), 1158 (m), 1057 (vs), 1035 (vs), 949 (w), 936 (w), 917 (w), 868 (w), 809 (m), 759 (s), 713 (w).

HR-MS (ESI): für C₂₂H₂₇N₂ (M⁺) ber.: 319.2169, gef.: 319.2165.

2.3. Vorschriften zu Kapitel 1.5: Darstellung der Rutheniumkomplexe

[RuCl₂((*S*)-2-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-1,2,3,3 α ,4,5-hexahydroimidazo[1,5-*a*]chinolin-yliden)(PCy₃)(=CH-C₆H₅)] (Ru-7)



In einem ausgeheizten 50 mL Schlenkrohr wurden unter Stickstoffatmosphäre 230 mg Imidazolinium-Tetrafluoroborat **9** (1 eq, 0.61 mmol) vorgelegt und in CH₂Cl₂ (abs.) aufgenommen. Die flüchtigen Bestandteile wurden vorsichtig abdestilliert; dieser Vorgang wurde 2x wiederholt (azeotropes Trocknen) und anschließend wurde 1 h am HV getrocknet. Der Rückstand wurde in 33 mL *n*-Hexan (abs.) suspendiert. Dann wurden 354 μ L einer Kalium-*tert*-Amylat-Lösung (1 eq, 0.61 mmol, 1.72 M) dazu gegeben und es wurde ca. 40 min bei RT gerührt, wobei die Suspension langsam aufklarte. Nun wurden 300 mg von **G-I** (0.6 eq, 0.36 mmol) zur Reaktionslösung gegeben und es wurde 16 h bei 35 °C Ölbadtemperatur gerührt. Nach

Abkühlen auf RT wurde die Reaktionsmischung unter Stickstoffatmosphäre filtriert und nacheinander mit *n*-Hexan (3x6 mL, abs.), kaltem MeOH (2x6 mL, abs.) und *n*-Hexan (1x4 mL, abs.) gewaschen und anschließend am HV getrocknet. Der Rückstand wurde in CH₂Cl₂ (abs.) aufgenommen und unter Schutzgas in ein Schlenkrohr halbgefüllt mit *n*-Hexan (abs.) filtriert. Die Lösung wurde eingengt und am HV getrocknet. Es wurden 289 mg eines hellgrünen, amorphen Feststoffes (0.34 mmol, 95%) erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.^[43,47]

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ = 19.21 (s, 1H, CH), 8.94 (d, 1H, *J* = 7.9 Hz, CH), 7.80-5.50 (m, 10H, Ar-H), 4.29-4.12 (m, 1H, CH), 4.12-3.93 (m, 1H, CH₂), 3.64-3.33 (m, 1H, CH₂), 3.20-2.93 (m, 2H, CH₂), 2.50-0.85 (m, 44H)

HR-MS (ESI) für C₄₅H₆₁Cl₂N₂PRu (M⁺) ber.: 832.2987, gef: 832.2985.

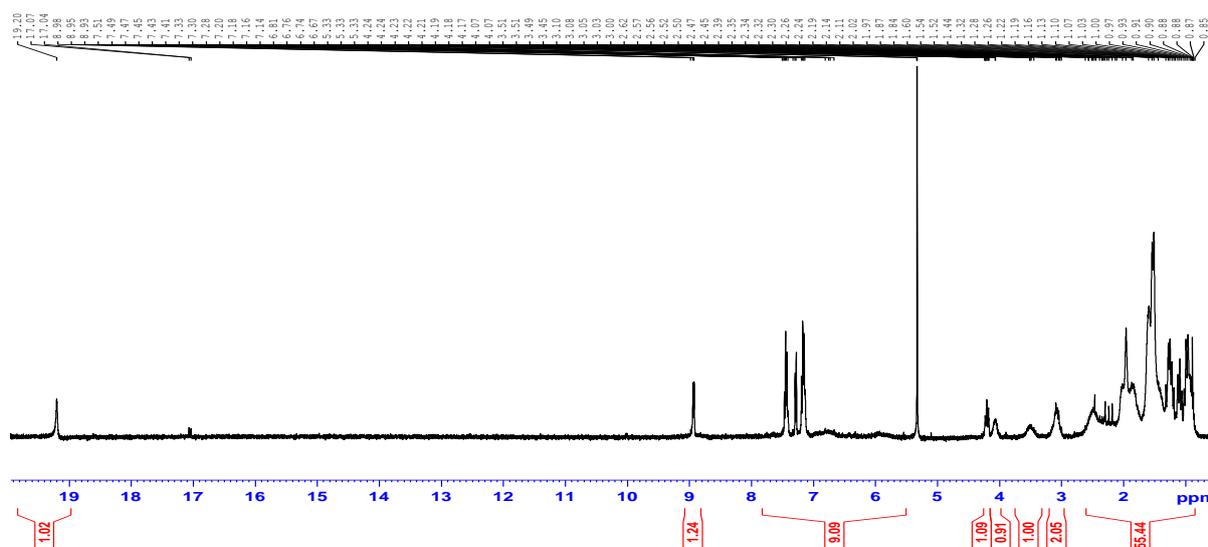
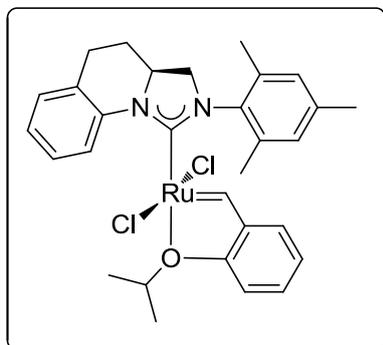


Abbildung 21. ¹H-NMR von Ru-7.

RuCl₂((S)-2-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-1,2,3,3a,4,5-hexahydroimidazo[1,5-a]chinolin-yliden)(=CH-*o*-O*i*Pr-C₆H₄)] (Ru-8)



In einem ausgeheizten 10 mL Schlenkrohr wurden unter Stickstoffatmosphäre 70 mg **G-II-Typ Ru-7** (1 eq, 80.0 μ mol) in 4 mL CH₂Cl₂ (abs.) vorgelegt. 27.2 mg des 2-Isopropoxystyrenethers (2 eq, 0.17 mmol) wurden hinzugegeben und es wurde 1 h bei 45 °C Ölbadtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde eingengt und der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie gereinigt (SiO₂, Gradient, *c*Hex/CH₂Cl₂). Nach Umkristallisation aus *c*Hex/CH₂Cl₂ wurden 19 mg eines dunkelgrünen, kristallinen Feststoffes (30.0 μ mol, 37%) erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.^[43,47]

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ = 16.55 (s, 1H, CH), 9.28 (d, 1H, *J* = 7.7 Hz, Ar-H), 7.52 (dt, 1H, *J* = 1.6, 7.7 Hz, Ar-H), 7.38 (t, 1H, *J* = 7.6 Hz, Ar-H), 7.22 (d, 1H, *J* = 7.5 Hz, Ar-H), 7.15 (t, 1H, *J* = 7.5 Hz, Ar-H), 7.05 (s, 1H, Ar-H), 6.91 (d, 1H, *J* = 8.5 Hz, Ar-H), 6.88 (t, 1H, *J* = 7.5 Hz, Ar-H), 6.81 (d, 1H, *J* = 7.6 Hz, Ar-H), 5.08-4.96 (m, 1H, *i*Pr-CH), 4.38-4.22 (m, 2H, CH₂), 3.61 (dd, 1H, *J* = 3.2, 10.0 Hz, CH₂), 3.06-2.92 (m, 1H, CH₂), 2.40 (s, 3H, Mes-CH₃), 2.26 (s, 3H, Mes-CH₃), 2.18 (s, 3H, Mes-CH₃), 2.17-2.09 (m, 1H, CH₂), 2.04-1.95 (m, 1H, CH₂), 1.64 (d, 3H, *J* = 6.2 Hz, *i*Pr-CH₃), 1.46 (d, 3H, *J* = 6.2 Hz, *i*Pr-CH₃).

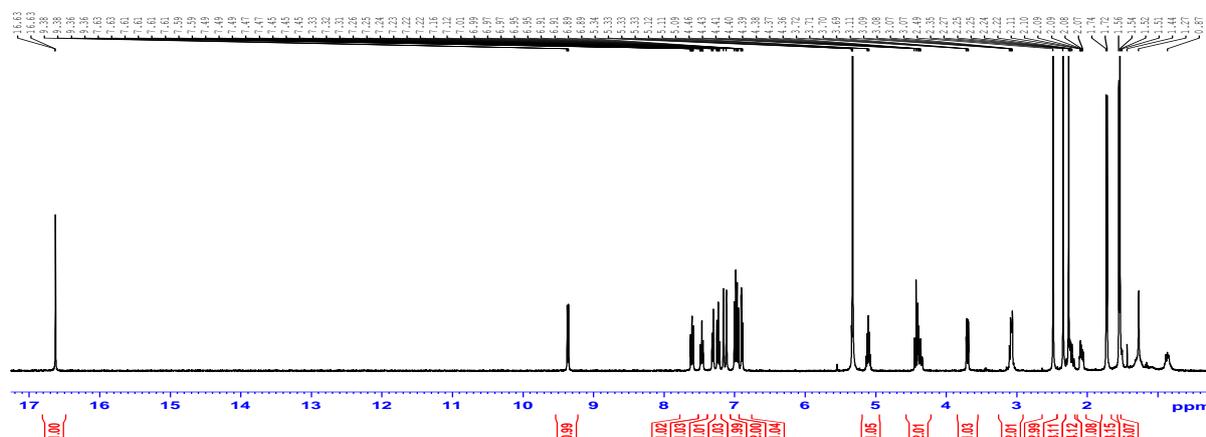
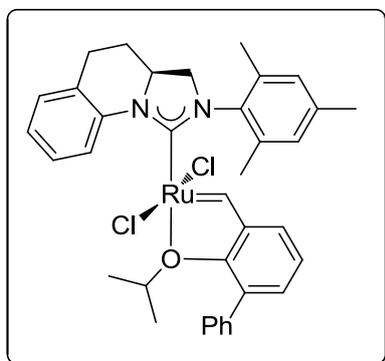


Abbildung 22. ¹H-NMR von Ru-8.

[RuCl₂((S)-2-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-1,2,3,3a,4,5-hexahydroimidazo[1,5-a]chinolin-yliden)(=CH-o-OiPr-m-C₆H₅-C₆H₄)] (Ru-9)



In einem ausgeheizten 10 mL Schlenkrohr wurden unter Stickstoffatmosphäre 30 mg **G-II-Typ Ru-9** (1 eq, 36.0 μ mol) in 1.2 mL CH₂Cl₂ (abs.) vorgelegt. 17.2 mg des Styrenethers (2 eq, 72.0 μ mol) wurden hinzugegeben und es wurde 1 h bei 40 °C Ölbadtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde eingengt und der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie gereinigt (SiO₂, Gradient, cHex/CH₂Cl₂). Es wurden 3 mg eines grünen, amorphen Feststoffes (4.37 μ mol, 12%) erhalten.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ = 16.69 (s, 1H, CH), 9.44 (d, 1H, J = 7.8 Hz, Ar-H), 7.66-7.61 (m, 2H, Ar-H), 7.52 (dd, 1H, J = 1.7, 7.6 Hz, Ar-H), 7.49-7.42 (m, 3H, Ar-H), 7.41-7.35 (m, 1H, Ar-H), 7.32 (d, 1H, J = 7.5 Hz, Ar-H), 7.21 (t, 1H, J = 7.5 Hz, Ar-H), 7.16 (s, 1H, Ar-H), 7.12 (s, 1H, Ar-H), 7.07 (t, 1H, J = 7.6 Hz, Ar-H), 6.82 (dd, 1H, J = 1.6, 7.5 Hz, Ar-H), 4.50-4.40 (m, 3H, CH, CH₂), 3.78-3.68 (m, 1H, CH₂), 3.18-3.03 (m, 2H, CH₂), 2.50 (s, 3H, Mes-CH₃), 2.34 (s, 3H, Mes-CH₃), 2.28 (s, 3H, Mes-CH₃), 2.27-2.18 (m, 1H, CH₂), 2.14-2.06 (m, 1H, CH₂), 1.07 (d, 3H, J = 6.4 Hz, *i*Pr-CH₃), 1.02 (d, 3H, J = 6.4 Hz, *i*Pr-CH₃).

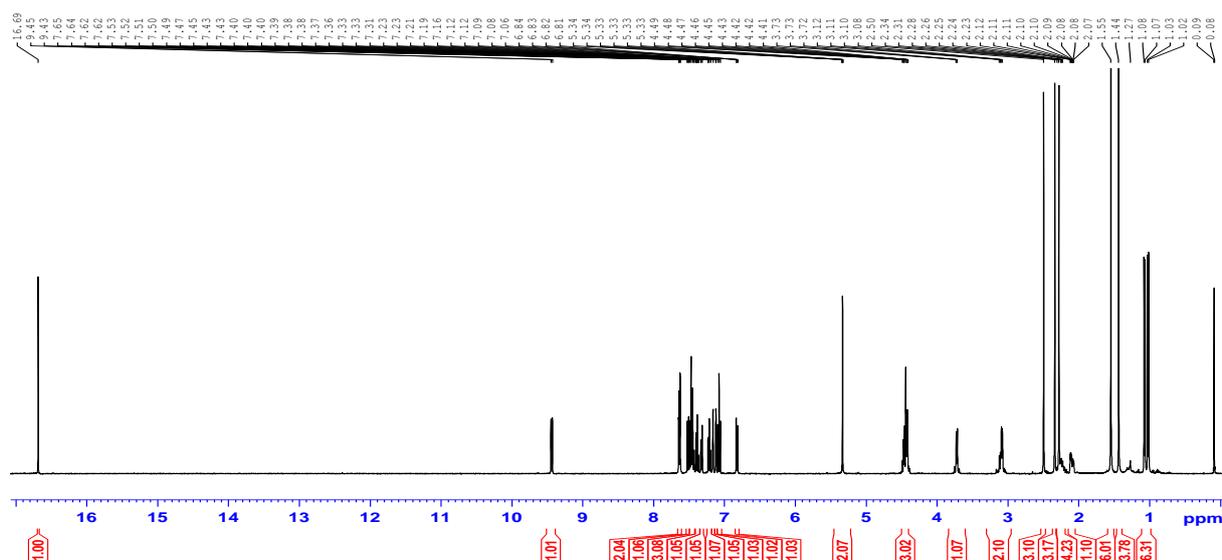
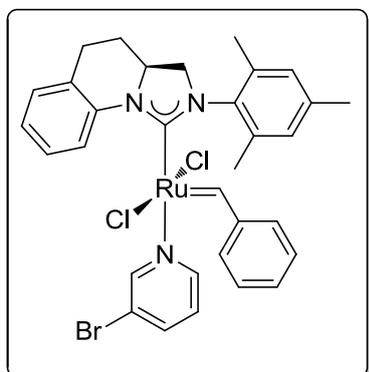


Abbildung 23. ¹H-NMR von Ru-9.

[RuCl₂((S)-2-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-1,2,3,3a,4,5-hexahydroimidazo[1,5-a]chinolin-yliden)(3-bromopyridyl)(=CH-C₆H₅)] (Ru-10)



In einem ausgeheizten 10 mL Schlenkrohr wurden unter Stickstoffatmosphäre 83 mg **G-II-Typ Ru-7** (1 eq, 99.6 μ mol) vorgelegt. 100 μ L 3-Brompyridin (10 eq, 102 μ mol) wurden hinzugegeben und es wurde 5 min bei RT gerührt. Die Suspension wurde in *n*-Pentan (entgast) aufgenommen und 3 h bei 0 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde unter Schutzgas filtriert und mit kaltem *n*-Pentan (3x4 mL)

gewaschen. Es wurden 55 mg eines neongrünen Feststoffes erhalten (77.0 μ mol, 77%). Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.^[43]

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ = 18.85 (s, 1H, CH), 9.72 (d, 1H, *J* = 7.6 Hz, Ar-H), 8.54 (d, 1H, *J* = 2.1 Hz, Ar-H), 8.28 (dd, 1H, *J* = 1.2, 5.6 Hz, Ar-H), 7.80 (d, 1H, *J* = 8.1 Hz, Ar-H), 7.58-7.48 (m, 3H, Ar-H), 7.37 (d, 1H, *J* = 7.6 Hz, Ar-H), 7.32 (t, 1H, *J* = 7.5 Hz, Ar-H), 7.23 (dt, 1H, *J* = 1.0, 7.6 Hz, Ar-H), 7.11 (t, 1H, *J* = 7.7 Hz, Ar-H), 7.05 (dd, 1H, *J* = 5.5, 8.1 Hz, Ar-H), 6.95 (s, 1H, Ar-H), 6.69 (s, 1H, Ar-H), 4.54-4.44 (m, 1H, CH), 4.38 (t, 1H, *J* = 10.3 Hz, CH₂), 3.57 (dd, 1H, *J* = 3.7, 10.4 Hz, CH₂), 3.20-2.99 (m, 2H, CH₂), 2.48 (s, 3H, Mes-CH₃), 2.33 (s, 3H, Mes-CH₃), 2.19-2.07 (m, 1H, CH₂), 2.07-1.99 (m, 1H, CH₂), 1.88 (s, 3H, Mes-CH₃).

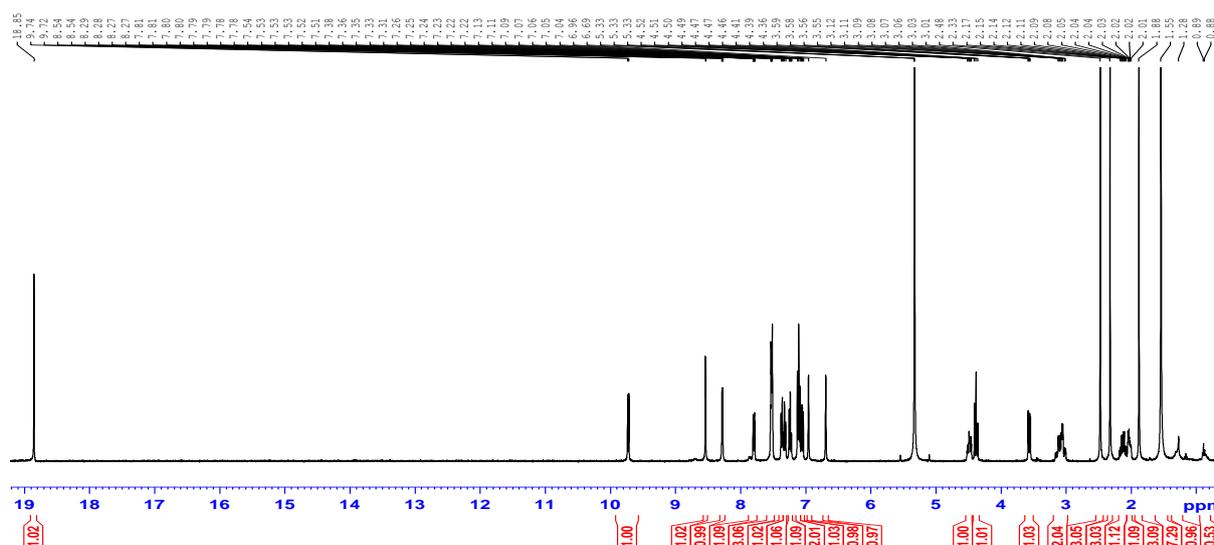
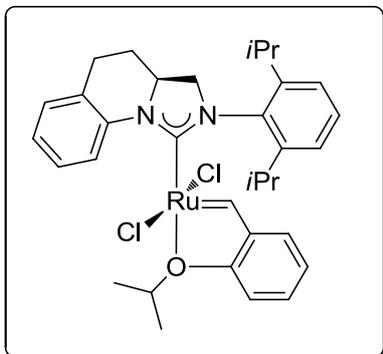


Abbildung 24. ¹H-NMR von Ru-10.

[RuCl₂((S)-2-(2,6-diisopropyl-phenyl)-1,2,3,3a,4,5-hexahydroimidazo[1,5-a]chinolin-yliden)(=CH-o-O*i*Pr-C₆H₄)] (Ru-12)



In einem ausgeheizten 50 mL Schlenkrohr wurden unter Stickstoffatmosphäre 178 mg Imidazolinium-Tetrafluoroborat **ent-16** (1.7 eq, 0.42 mmol) vorgelegt und in CH₂Cl₂ (abs.) aufgenommen. Die flüchtigen Bestandteile wurden vorsichtig abdestilliert; dieser Vorgang wurde 2x wiederholt (azeotropes Trocknen) und anschließend wurde 1 h am HV getrocknet. Der Rückstand wurde in 17 mL

n-Hexan (abs.) suspendiert. Dann wurden 244 µL einer Kalium-*tert*-Amylat-Lösung (1.7 eq, 0.42 mmol, 1.72 M) dazu gegeben und es wurde ca. 30 min bei RT gerührt, wobei die Suspension langsam aufklarte. Nun wurden 150 mg von **H-I** (1 eq, 0.25 mmol) zur Reaktionslösung gegeben und es wurde 2.5 h bei 65 °C Ölbadtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde eingeeengt und der Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (SiO₂, Gradient, *c*Hex/CH₂Cl₂, von 2:1 bis CH₂Cl₂). Es wurden 125 mg eines olivgrünen Feststoffes erhalten (0.19 mmol, 77%). Eine entsprechende racemische Verbindung wurde ebenfalls dargestellt und isoliert.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ = 16.66 (d, 1H, *J* = 0.78 Hz, CH), 9.48 (dd, 1H, *J* = 1.0, 7.8 Hz, Ar-H), 7.66 (t, 1H, *J* = 7.8 Hz, Ar-H), 7.60-7.55 (m, 1H, Ar-H), 7.51-7.42 (m, 3H, Ar-H), 7.34-7.29 (m, 1H, Ar-H), 7.24 (dt, 1H, *J* = 1.2, 7.5 Hz, Ar-H), 6.99 (d, 1H, *J* = 8.4 Hz, Ar-H), 6.92 (dt, 1H, *J* = 0.8, 7.4 Hz, Ar-H), 6.83 (dd, 1H, *J* = 1.6, 7.6 Hz, Ar-H), 5.09 (sept, 1H, *J* = 6.3 Hz, *i*Pr-CH), 4.46 (t, 1H, *J* = 10.1 Hz, CH₂), 4.42-4.32 (m, 1H, CH), 3.71 (m, 1H, *J* = 3.6 Hz, 10.1 Hz, CH₂), 3.31 (sept, 1H, *J* = 6.8 Hz, *i*Pr-CH), 3.21 (sept, 1H, *J* = 6.8 Hz, *i*Pr-CH), 3.14-3.03 (m, 2H, CH₂), 2.31-2.18 (m, 1H, CH₂), 2.14-2.04 (m, 1H, CH₂), 1.76 (d, 3H, *J* = 6.2 Hz, *i*Pr-CH₃), 1.60 (d, 3H, *J* = 6.2 Hz, *i*Pr-CH₃), 1.27 (d, 3H, *J* = 3.0 Hz, *i*Pr-CH₃), 1.25 (d, 3H, *J* = 3.0 Hz, *i*Pr-CH₃), 0.97 (d, 3H, *J* = 6.7 Hz, *i*Pr-CH₃), 0.80 (d, 3H, *J* = 6.7 Hz, *i*Pr-CH₃).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 125 MHz): δ = 210.7 (C_q), 152.6 (Ar-C_q), 148.0 (Ar-C_q), 148.0 (Ar-C_q), 143.7 (Ar-C_q), 141.5 (Ar-C_q), 137.7 (Ar-C_q), 130.3 (Ar-CH), 130.1 (Ar-CH), 129.8 (Ar-CH), 128.4 (Ar-CH), 128.2 (Ar-C_q), 125.1 (Ar-CH), 124.9 (Ar-CH), 124.9 (Ar-CH), 122.4 (Ar-CH), 122.4

(Ar-CH), 120.8 (Ar-CH), 113.1 (Ar-CH), 74.8 (*i*Pr-CH), 61.6 (CH₂), 58.4 (CH), 29.6 (CH₂), 27.9 (*i*Pr-CH), 27.6 (*i*Pr-CH), 26.4 (CH₂), 25.9 (*i*Pr-CH₃), 25.0 (*i*Pr-CH₃), 23.7 (*i*Pr-CH₃), 23.3 (*i*Pr-CH₃), 22.4 (*i*Pr-CH₃), 22.3 (*i*Pr-CH₃).

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3490 (w), 3067 (w), 3046 (w), 3028 (w), 2964 (s), 2926 (m), 2867 (m), 2023 (w), 1950 (w), 1701 (m), 1606 (w), 1589 (m), 1577 (m), 1494 (s), 1477 (vs), 1455 (vs), 1422 (s), 1386 (s), 1363 (m), 1336 (s), 1311 (m), 1298 (m), 1292 (s), 1280 (vs), 1252 (vs), 1230 (vs), 1204 (m), 1183 (m), 1158 (m), 1142 (m), 1114 (s), 1100 (s), 1070 (w), 1056 (m), 1039 (m), 1019 (w), 1002 (w), 975 (w), 936 (s), 897 (w), 882 (m), 843 (m), 809 (m), 787 (w), 763 (s), 751 (s), 731 (w), 676 (w).

HR-MS (ESI): für C₃₄H₄₀N₂Cl₂Ru (M⁺) ber.: 652.1556, gef.: 652.1547.

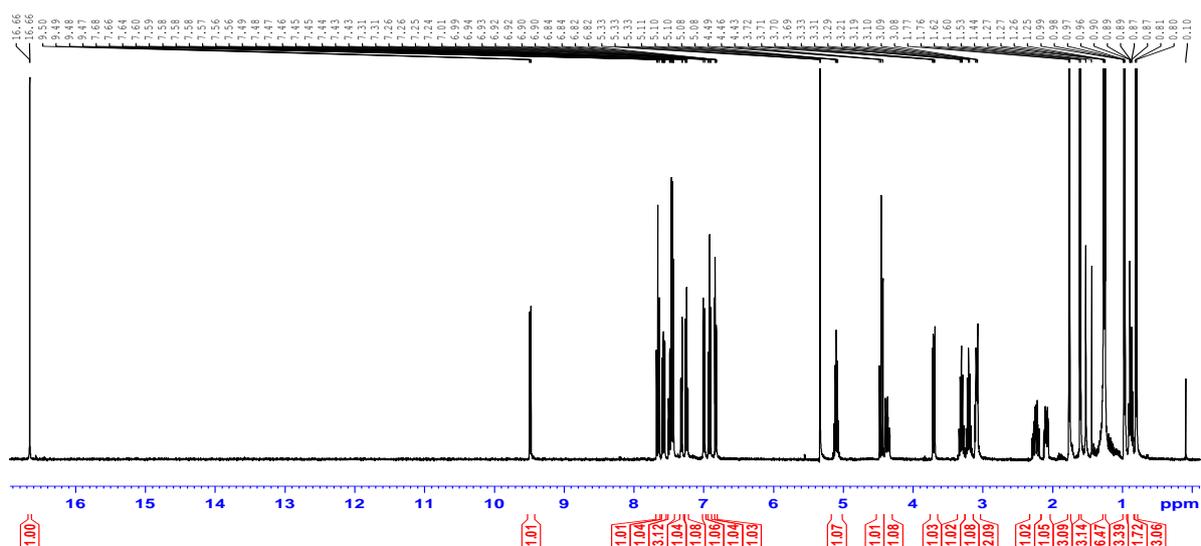


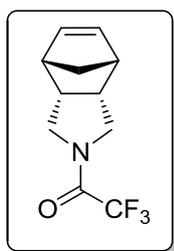
Abbildung 25. ¹H-NMR von Ru-12.

2.4. Vorschriften zu Kapitel 2.1: AROCM

Substrate:

Die entsprechenden Substrate wurden nach literaturbekannten Vorschriften synthetisiert und die spektroskopischen Daten waren in Übereinstimmung mit den Angaben aus der Literatur (**37**,^[38] **38**,^[38] **39**,^[38] und **45**^[87]). Das Anhydrid **35** wurde aus CH₂Cl₂ vor Verwendung umkristallisiert.

2,2,2-Trifluoro-1-((3*aR*,4*S*,7*R*,7*aS*)-3*a*,4,7,7*a*-tetrahydro-1*H*-4,7-methanoisindol-2(3*H*)-yl)ethanon (**42**)



In einem ausgeheizten 25 mL Schlenkrohr wurden 309 mg des Amins (1 eq, 2.25 mmol) in CH₂Cl₂ (abs.) unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt. Bei RT wurden 544 μ L Pyridin (3 eq, 6.76 mmol) zur Reaktionslösung gegeben und es wurde 20 min gerührt. Bei 0 °C wurden 698 μ L TFAA zur Reaktionslösung getropft und es wurde 16 h gerührt, wobei sich die Reaktionslösung langsam auf RT erwärmte. Die Reaktionslösung wurde eingengt und der Rückstand in CH₂Cl₂ aufgenommen und mit gesättigter NaHCO₃-Lösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit CH₂Cl₂ extrahiert (5x10 mL) und die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet, filtriert und eingengt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie gereinigt (SiO₂, cHex/EE, 9:1). Es wurden 348 mg eines klaren Öls erhalten (1.49 mmol, 66%).

R_f: 0.53 (SiO₂, cHex:EE, 3:1)

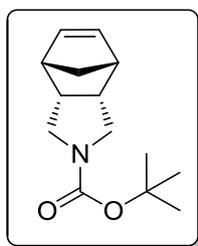
¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 6.24-6.13 (m, 2H, DB-CH), 3.55-3.47 (m, 1H, CH₂), 3.45-3.32 (m, 3H, CH₂), 3.06-2.86 (m, 4H, CH), 1.57 (dt, 1H, J = 1.7, 8.6 Hz, CH₂), 1.47-1.41 (m, 1H, CH₂).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 135.4 (DB-CH), 135.1 (DB-CH), 114.9 (CF₃), 51.8 (CH₂), 49.3 (CH₂), 48.7 (CH₂), 46.8 (CH), 46.5 (CH), 46.1 (CH), 42.9 (CH), Carbonylkohlenstoff wurde nicht detektiert.

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3145 (w), 3061 (w), 2970 (m), 2886 (w), 2872 (w), 1688 (vs), 1649 (w), 1573 (w), 1514 (w), 1459 (m), 1355 (m), 1339 (w), 1308 (w), 1275 (m), 1259 (m), 1205 (s), 1185 (s), 1170 (s), 1139 (vs), 1101 (m), 1042 (w), 1021 (w), 990 (w), 954 (w), 925 (m), 904 (w), 893 (w), 812 (w), 786 (w), 757 (m), 748 (m), 714 (m).

HR-MS (ESI) für C₁₁H₁₃ONF₃ (M+H⁺) ber.: 232.0944, gef.: 232.0942.

(3*aR*,4*S*,7*R*,7*aS*)-tert-Butyl 3*a*,4,7,7*a*-tetrahydro-1*H*-4,7-methanoisindole-2(3*H*)-carboxylat



In einem ausgeheizten 25 mL Zweihalskolben wurden 270 mg desamins (1 eq, 2.00 mmol) in 26 mL MeCN (HPLC-Grade) unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt. Bei RT wurden 437 mg Boc-Anhydrid (1 eq, 2.00 mmol) und 244 mg DMAP (1 eq, 2.00 mmol) zur Reaktionslösung gegeben und es wurde 16 h gerührt. Die Reaktionslösung wurde eingeeengt und der Rückstand in EE aufgenommen und mit gesättigter NH₄Cl-Lösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit EE extrahiert (3x20 mL), die vereinigten organischen Phasen mit 50 mL gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und eingeeengt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie gereinigt (SiO₂, cHex/EE, 10:1). Es wurden 380 mg eines klaren Öls erhalten (1.61 mmol, 81%), das in der Kälte zu einem wachsartigen Feststoff auskristallisierte.

R_f: 0.65 (SiO₂, cHex:EE, 3:1)

Schmelzpunkt: 35 °C

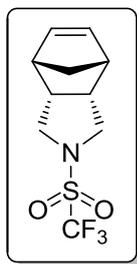
¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 6.24-6.09 (m, 2H, DB-CH), 3.27-3.16 (m, 2H, CH₂), 3.10-3.02 (m, 1H, CH₂), 3.02-2.93 (m, 1H, CH₂), 2.92-2.77 (m, 4H, CH), 1.54-1.49 (m, 1H, CH₂), 1.44-1.36 (m, 10H, CH₂, tBu-CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 154.0 (C_q), 135.5 (DB-CH), 135.0 (DB-CH), 78.7 (C_q), 51.8 (CH_2), 48.4 (CH), 48.0 (CH_2), 46.5 (CH), 45.7 (CH), 44.6 (CH), 28.6 ($t\text{Bu-CH}_3$).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3490 (w), 3060 (w), 2968 (s), 2938 (m), 2870 (m), 1695 (vs), 1572 (w), 1475 (m), 1456 (m), 1396 (vs), 1365 (s), 1351 (m), 1305 (w), 1255 (m), 1234 (m), 1178 (s), 1136 (s), 1116 (s), 1092 (m), 1040 (w), 989 (w), 954 (w), 922 (w), 902 (w), 878 (m), 851 (w), 802 (m), 773 (m), 761 (m), 732 (m), 712 (m).

HR-MS (ESI) für $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}$ ($\text{M}+\text{H}^+$) ber.: 236.1645, gef.: 236.1654.

(3*a*R,4*S*,7*R*,7*a*S)-2-((Trifluoromethyl)sulfonyl)-2,3,3*a*,4,7,7*a*-hexahydro-1*H*-4,7-methanoisindol



In einem ausgeheizten 25 mL Schlenkrohr wurden 170 mg des Amins (1 eq, 1.26 mmol) in 6.5 mL CH_2Cl_2 (abs.) mit 254 mg Et_3N (2 eq, 2.51 mmol) unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt und es wurde 15 min bei RT gerührt. Bei -10°C (Eisbad+NaCl) wurden 233 μL Tf_2O (1.1 eq, 1.39 mmol) zur Reaktionslösung getropft und es wurde 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Man ließ die Reaktionslösung langsam auf RT erwärmen und neutralisierte mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung. Die wässrige Phase wurde mit CH_2Cl_2 extrahiert (3x15 mL) und die vereinigten organischen Phasen wurden mit 40 mL gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet, filtriert und eingengt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie gereinigt (SiO_2 , cHex/EE, 10:1). Es wurden 210 mg eines klaren Öls erhalten (0.79 mmol, 62%), das in der Kälte zu einem Feststoff auskristallisierte.

R_f: 0.73 (SiO_2 , cHex:EE, 3:1)

Schmelzpunkt: 54°C

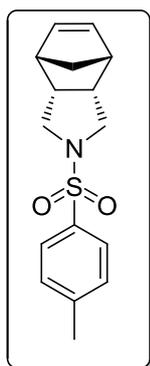
¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 6.27 (t, 2H, J = 1.9 Hz, DB-CH), 3.50-3.43 (m, 2H, CH₂), 3.19 (d, 2H, J = 11.0 Hz, CH₂), 3.03-2.98 (m, 2H, CH), 2.97-2.94 (m, 2H, CH), 1.61 (dt, 1H, J = 1.7, 8.5 Hz, CH₂), 1.45 (d, 1H, J = 8.5 Hz, CH₂).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 135.4 (2xDB-CH), 52.2 (CH₂), 51.0 (2xCH₂), 46.6 (2xCH), 45.9 (2xCH₂), CF₃ wurde nicht detektiert.

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3067 (w), 2996 (w), 2979 (m), 2957 (m), 2902 (w), 2875 (w), 1743 (w), 1483 (w), 1474 (w), 1374 (vs), 1360 (m), 1343 (m), 1336 (m), 1308 (m), 1285 (m), 1264 (m), 1230 (s), 1204 (m), 1185 (vs), 1172 (s), 1141 (s), 1133 (m), 1107 (m), 1087 (w), 1061 (m), 1039 (w), 1026 (w), 1009 (w), 990 (w), 957 (w), 921 (w), 896 (w), 821 (w), 759 (w), 743 (m), 720 (w).

HR-MS (ESI) für C₁₀H₁₃O₂NF₃S (M+H⁺) ber.: 268.0614, gef.: 268.0612.

2-Tosylhexahydro-1H-4,7-methanoisindol (40)



In einem ausgeheizten 100 mL Zweihalskolben wurden 1.50 mg des Amins (1 eq, 11.1 mmol) in 65 mL CH₂Cl₂ (abs.) mit 6.22 g NaOH (14 eq, 155 mmol) unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt. Es wurde 1 h bei 0 °C gerührt und anschließend wurden 2.74 g Tosylchlorid (1.3 eq, 14.4 mmol) zur Reaktionslösung gegeben und 4 h gerührt, wobei sie sich langsam auf RT erwärmte. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und das Filtrat nacheinander mit 10%iger Zitronensäure-Lösung und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen.

Die organische Phase wurde mit Aktivkohle behandelt, über Celite filtriert, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und eingengt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie gereinigt (SiO₂, Gradient, cHex/EE, von 80:1 bis 50:1). Es wurden 1.85 g eines weißen Feststoffes erhalten (6.40 mmol, 58%). Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.^[43]

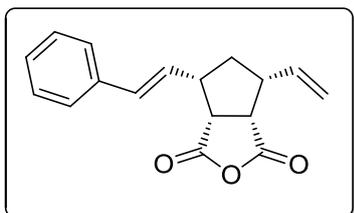
¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.63 (d, 2H, J = 8.2 Hz, Ar-H), 7.30 (d, 2H, J = 8.7 Hz, Ar-H), 6.04-5.98 (m, 2H, DB-CH), 3.18-3.07 (m, 2H, CH oder CH₂), 2.88-2.78 (m, 6H, CH, CH₂), 2.43 (s, 3H, Tos-CH₃), 1.52 (d, 1H, J = 8.6 Hz, CH), 1.37 (d, 1H, J = 8.5 Hz, CH).

AROCCM-Produkte:

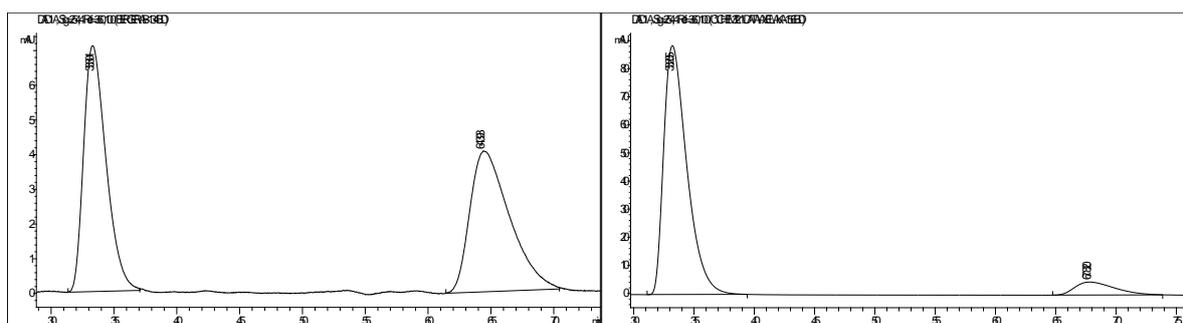
Allgemeine Vorschrift zur Durchführung der AROCCM-Reaktionen:

In einem ausgeheizten 10 mL Schlenkrohr wurden unter Stickstoffatmosphäre das Substrat (1 eq, 0.10 mmol) und der Kreuzpartner (2-5 eq, 0.20-0.50 mmol) im entsprechenden Lösungsmittel vorgelegt. Die Reaktionslösung wurde durch einen Freeze-Pump-Thaw-Cyclus entgast und der Katalysator wurde bei der entsprechenden Temperatur in einer Portion zugegeben. Es wurde bei der entsprechenden Temperatur gerührt bis zum vollständigen Umsatz des Substrates (bestimmt mittels DC oder ¹H-NMR). Ethylvinylether wurde im Überschuss zugegeben und die Reaktionslösung wurde eingeeengt. Proben zur Bestimmung der *E/Z*-Verhältnisse wurden entnommen und nach Säulenchromatographie (SiO₂) wurde der Enantiomerenüberschuss des AROCCM-Produktes mittels HPLC an chiraler Phase bestimmt.

Racemische Gegenproben wurden unter Verwendung der achiralen (Prä)katalysatoren **G-I**, **G-II**, **H-I** oder **H-II** erhalten.

(E)-4-(Styryl)-6-vinyltetrahydro-1H-cyclopenta[c]furan-1,3-dion (36)

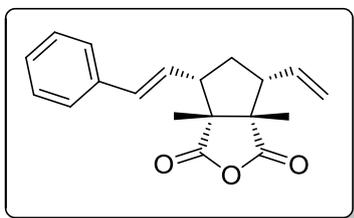
Nach der allgemeinen Vorschrift für die AROCM-Reaktionen wurden 24.6 mg des Anhydrids **35** (1 eq, 0.15 mmol) mit 78.1 mg Styrol (5 eq, 0.75 mmol) und 9.0 mg von **Ru-7** (7 mol%, 10.5 μ mol) in CH_2Cl_2 (0.04 M, abs.) vorgelegt. Es wurde 18 h bei 40 °C gerührt und der Umsatz blieb unverändert bei 78% (via $^1\text{H-NMR}$). Nach Säulenchromatographie (SiO_2 , *n*Hex/EE, 5:1) wurde **36** erhalten. Das *E/Z*-Verhältnis betrug 17:1 und der Enantiomerenüberschuss des *E*-Isomers betrug 86% *ee*. Die racemische Gegenprobe wurde unter Verwendung von **H-II** erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.^[66]



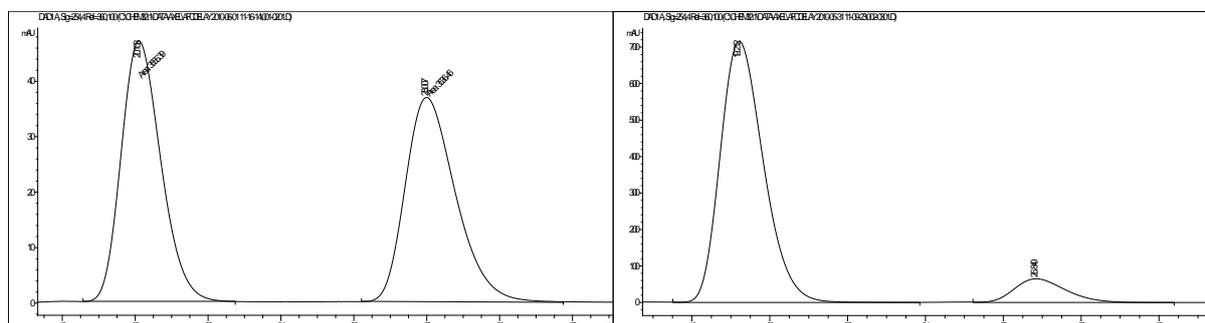
<i>rac</i> Probe (<i>E</i> -Isomer), H-II		<i>ent</i> Probe (<i>E</i> -Isomer), Ru-7	
Retentionszeit [min]	Integral	Retentionszeit [min]	Integral
33.29	893.9	33.21	11838.6
64.39	892.3	67.73	981.1

Bedingungen: Chiralcel[®] OJ, *n*Hex:*i*PrOH, 70:30, Flussrate 0.75 mL/min, 254 nm; 86% *ee*.

(E)-3a,6a-Dimethyl-4-(styryl)-6-vinyltetrahydro-cyclopenta[c]furan-1,3-dion
(AROCCM-Produkt von 37 und Styrol)

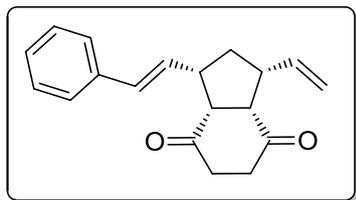


Nach der allgemeinen Vorschrift für die AROCCM-Reaktionen wurden 29.0 mg des Anhydrids **37** (1 eq, 0.15 mmol) mit 78.1 mg Styrol (5 eq, 0.75 mmol) und 6.2 mg von **Ru-7** (5 mol%, 7.5 μ mol) in CH_2Cl_2 (0.04 M, abs.) vorgelegt. Es wurde 24 h bei 40 °C gerührt und der Umsatz blieb unverändert bei 97% (via $^1\text{H-NMR}$). Nach Säulenchromatographie (SiO_2 , Gradient, *c*Hex/EE von 30:1 bis 20:1) wurde das AROCCM-Produkt erhalten. Das *E/Z*-Verhältnis betrug 8:1 und der Enantiomerenüberschuss des *E*-Isomers betrug 80% *ee*. Die racemische Gegenprobe wurde unter Verwendung von **H-II** erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.^[38]

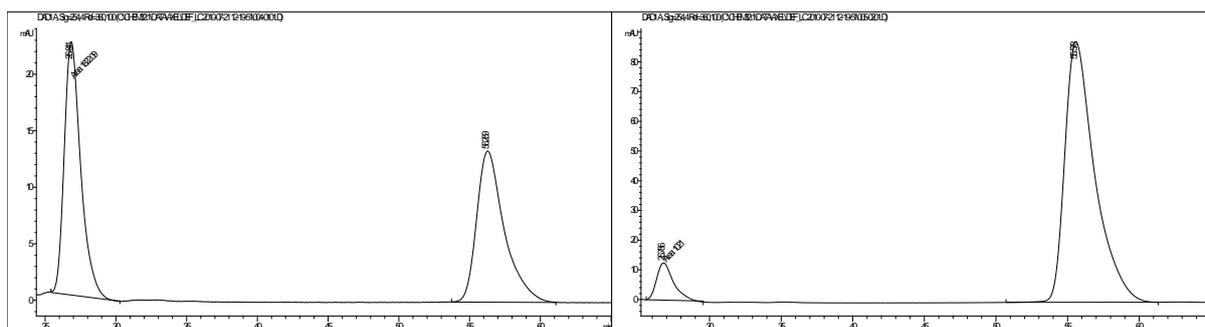


<i>rac</i> Probe (<i>E</i> -Isomer), H-II		<i>ent</i> Probe (<i>E</i> -Isomer), Ru-7	
Retentionszeit [min]	Integral	Retentionszeit [min]	Integral
20.10	3555.4	19.21	55198.2
28.01	3536.5	26.84	5964.9

Bedingungen: Chiralcel[®] OD-H, *n*Hex:*i*PrOH, 70:30, Flussrate 0.75 mL/min, 254 nm; 80% *ee*.

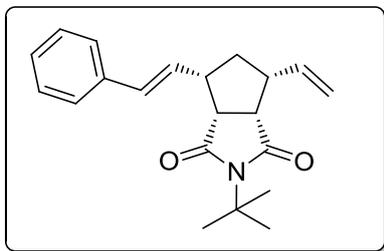
(E)-1-Styryl-3-vinyltetrahydro-1H-inden-4,7(7aH)-dion (AROCM-Produkt von 38 und Styrol)

Nach der allgemeinen Vorschrift für die AROCM-Reaktionen wurden 27.0 mg des Diketons (1 eq, 0.15 mmol) mit 78.1 mg Styrol (5 eq, 0.75 mmol) und 7.6 mg von **Ru-7** (6 mol%, 9.2 μ mol) in THF (0.04 M, abs.) vorgelegt. Es wurde 18 h bei 40 °C gerührt und der Umsatz blieb unverändert bei 36% (via $^1\text{H-NMR}$). Nach Säulenchromatographie (SiO_2 , Gradient, *c*Hex/EE von 30:1 bis 20:1) wurde das AROCM-Produkt erhalten. Das *E/Z*-Verhältnis betrug 3:1 und der Enantiomerenüberschuss des *E*-Isomers betrug 85% *ee*. Die racemische Gegenprobe wurde unter Verwendung von **H-II** erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.^[38]

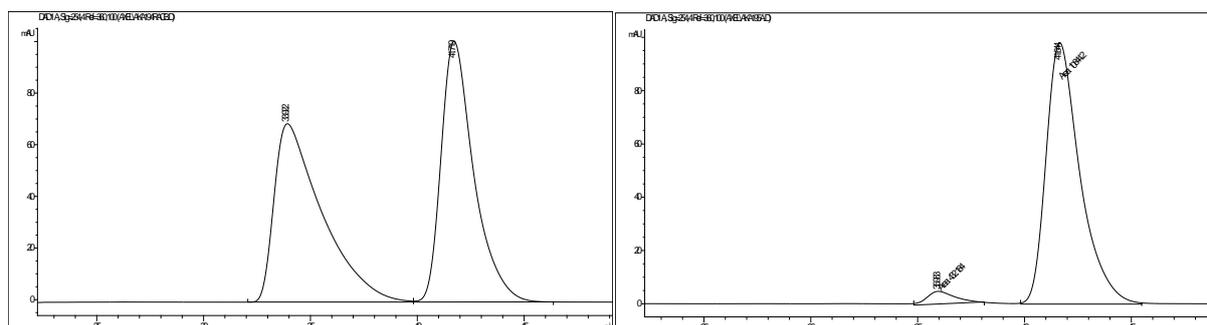


<i>rac</i> Probe (<i>E</i> -Isomer), H-II		<i>ent</i> Probe (<i>E</i> -Isomer), Ru-7	
Retentionszeit [min]	Integral	Retentionszeit [min]	Integral
26.84	1822.1	26.90	1021.0
56.27	1807.2	55.60	12768.4

Bedingungen: Chiralcel[®] OD-H, *n*Hex:*i*PrOH, 80:20, Flussrate 0.70 mL/min, 254 nm; 85% *ee*.

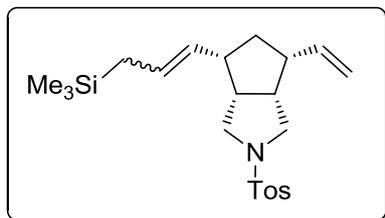
(E)-2-N-tert-Butyl-4-styryl-6-vinyl-tetrahydrocyclopenta[c]pyrrol-1,3-dion (AROCCM-Produkt von 39 und Styrol)

Nach der allgemeinen Vorschrift für die AROCCM-Reaktionen wurden 22.0 mg des Diketons (1 eq, 0.10 mmol) mit 53.0 mg Styrol (5 eq, 0.50 mmol) und 2.1 mg von **Ru-7** (2.5 mol%, 2.5 μ mol) in CH_2Cl_2 (0.04 M, abs.) vorgelegt. Es wurde 18 h bei 40 °C gerührt und der Umsatz blieb unverändert bei 98% (via DC und $^1\text{H-NMR}$). Nach Säulenchromatographie (SiO_2 , *c*Hex/EE 10:1) wurde das AROCCM-Produkt erhalten. Das *E/Z*-Verhältnis betrug 9:1 und der Enantiomerenüberschuss des *E*-Isomers betrug 92% *ee*. Die racemische Gegenprobe wurde unter Verwendung von **H-II** erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.^[38]

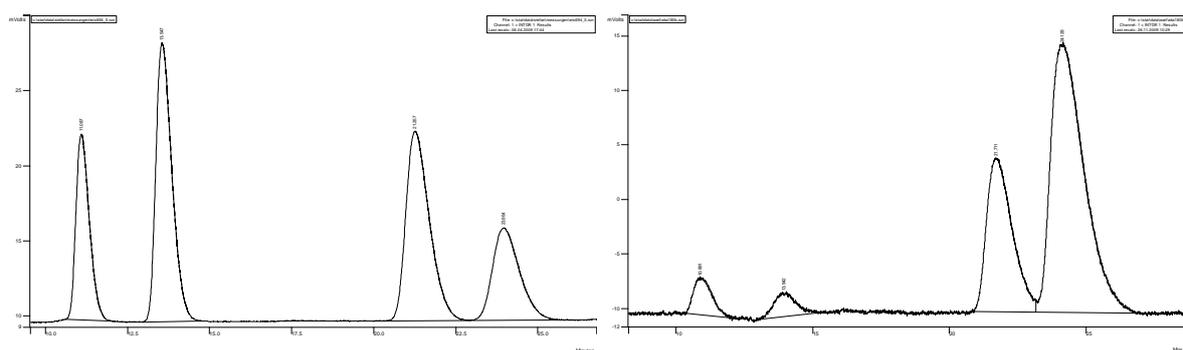


<i>rac</i> Probe (E-Isomer), H-II		<i>ent</i> Probe (E-Isomer), Ru-7	
Retentionszeit [min]	Integral	Retentionszeit [min]	Integral
33.92	10735.2	35.98	432.2
41.72	10762.9	41.64	10844.2

Bedingungen: Chiralcel[®] OD-H, *n*Hex:*i*PrOH, 97:3, Flussrate 1.0 mL/min, 254 nm; 92% *ee*.

2-Tosyl-4-(3-(trimethylsilyl)prop-1-en-1-yl)-6-vinyloctahydrocyclopenta[*c*]pyrrol (41)


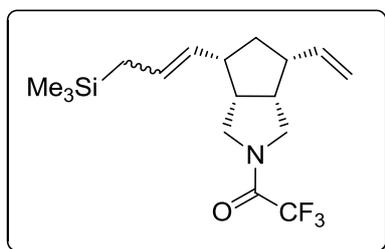
Nach der allgemeinen Vorschrift für die AROCM-Reaktionen wurden 29.0 mg des Substrates (1 eq, 0.10 mmol) mit 23.0 mg ATMS (2 eq, 0.20 mmol) und 2.5 mg von **Ru-7** (3 mol%, 3.0 μ mol) in CH_2Cl_2 (0.04 M, abs.) bei 0 °C vorgelegt. Es wurde 2 h bei 0 °C gerührt und das Substrat wurde vollständig umgesetzt (*via* DC und $^1\text{H-NMR}$). Nach Säulenchromatographie (SiO_2 , *c*Hex/EE 25:1) wurden 36 mg von **41** (0.09 mmol, 89%) in Form eines klaren Öls, als Mischung der *E/Z*-Isomere erhalten. Das *E/Z*-Verhältnis betrug 1:2 und der Enantiomerenüberschuss des *E*-Isomers betrug 79% *ee* und der des *Z*-Isomers 85% *ee*. Die racemische Gegenprobe wurde unter Verwendung von **G-I** erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.^[43,47]



<i>rac</i> Probe G-I		<i>ent</i> Probe, Ru-7	
Retentionszeit [min]	Integral	Retentionszeit [min]	Integral
11.09	353352	10.05	293383
13.55	635281	12.26	185975
21.26	632346	21.71	1586253
23.95	354849	24.13	3727097

Bedingungen: Chiralcel[®] OD-H, *n*Hex:*i*PrOH, 99:1, Flussrate 1.0 mL/min, 254 nm; 85% *ee* (*Z*),
79% *ee* (*E*).

2,2,2-Trifluoro-1-((3*aR*,4*S*,6*R*,6*aS*)-4-(3-(trimethylsilyl)prop-1-en-1-yl)-6-vinylhexahydro-cyclopenta[*c*]pyrrol-2(1*H*)-yl)ethanon (43**)**



Nach der allgemeinen Vorschrift für die AROCM-Reaktionen wurden 56.0 mg des Substrates **42** (1 eq, 0.24 mmol) mit 55.0 mg ATMS (2 eq, 0.48 mmol) und 4.0 mg von **Ru-7** (2 mol%, 4.8 μ mol) in CH_2Cl_2 (0.05 M, abs.) bei 0 °C vorgelegt. Es wurde 4 h bei 0 °C gerührt und das Substrat

wurde vollständig umgesetzt (*via* DC und $^1\text{H-NMR}$). Nach Säulenchromatographie (SiO_2 , Gradient, *c*Hex/EE von 50:1 bis 30:1) wurden 81 mg von **43** (0.23 mmol, 97%) in Form eines klaren Öls, als Mischung der *E/Z*-Isomere erhalten.

R_f: 0.65 (SiO_2 , *c*Hex:EE, 4:1).

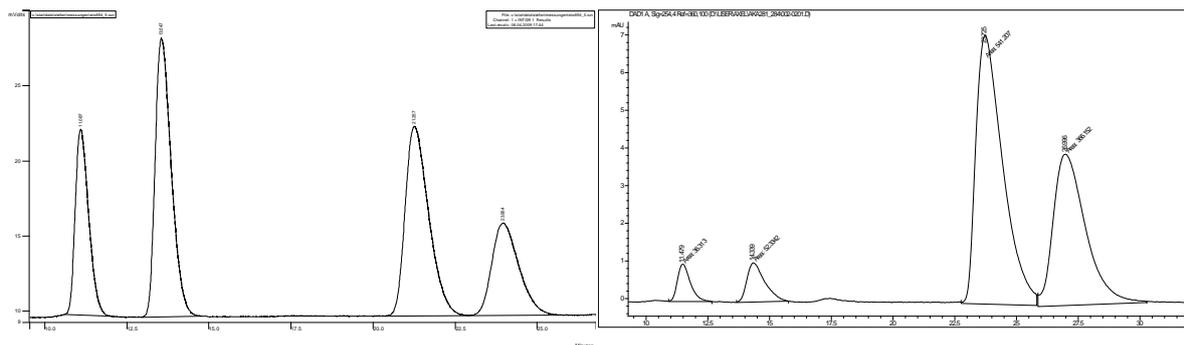
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) Mischung der *E/Z*-Isomere: δ = 5.83-5.66 (m, 1H, DB-CH), 5.56-5.42 (m, 1H, DB-CH), 5.22-5.04 (m, 3H, DB-CH, -CH₂), 3.75-3.48 (m, 4H, CH oder CH₂), 3.00-2.70 (m, 4H, CH oder CH₂), 1.93-1.82 (m, 1H, CH₂), 1.50-1.38 (m, 3H, CH₂), 0.01 (d, 3H, *J* = 0.9 Hz, CH₃), 0.00 (d, 6H, *J* = 0.9 Hz, CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz) Mischung der *E/Z*-Isomere: δ = 138.0, 138.0 (CH-DB), 128.7, 128.5 (CH-DB), 127.7, 127.0 (CH-DB), 116.3, 116.1 (CH-DB), 48.7, 48.6, 48.5, 48.1, 48.1, 48.1, 48.0 (CH₂), 47.4, 47.2, 47.1, 46.8 (CH), 45.5, 45.3, 45.2, 45.1, 45.0, 44.7, 44.7, 44.3, 44.3 (3xCH), 36.4, 36.3, 35.2, 35.1 (CH₂), 23.0, 19.2 (CH₂), -1.8, -2.0, -2.0 (CH₃) zusätzliche Signale resultieren aus Isomerisierung der Amidbindung.

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3081 (m), 3002 (m), 2953 (s), 2888 (m), 1833 (w), 1692 (vs), 1654 (m), 1641 (m), 1514 (w), 1477 (m), 1457 (s), 1419 (m), 1351 (m), 1321 (m), 1248 (vs), 1202 (vs), 1173 (s), 1141 (vs), 1049 (w), 1001 (m), 970 (m), 917 (m), 856 (vs), 801 (w), 757 (m), 721 (m), 713 (m), 696 (m), 669 (w).

HR-MS (ESI) für $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{NOSi}$ ($\text{M}+\text{H}^+$) ber.: 346.1809, gef.: 346.1809.

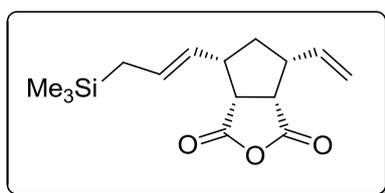
Zur Bestimmung der *ee*-Werte mittels HPLC an chiraler Phase, musste in **43** ein Chromophor eingeführt werden. Dies gelang durch die im Folgenden beschriebene Überführung von **43** in das Tosyl-geschützte Derivat **41**. Zur Entschützung wurden 76 mg vom Amid **43** (1 eq, 0.22 mmol) in einem 10 mL Einhalskolben in einer Mischung aus MeOH/H₂O (5:2) vorgelegt. Es wurden 220 mg K₂CO₃ (entspricht einer 10%igen K₂CO₃-Lösung) hinzugegeben und es wurde 5 h bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wurde in 30 mL H₂O aufgenommen und mit EE extrahiert (3x20 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und eingeeengt. Es wurden 60 mg eines gelblichen Öls erhalten. Ohne weitere Charakterisierung und unter Annahme einer quantitativen Umsetzung wurde das frei Amin durch Tosyl-Schützung in **41** überführt. Dazu wurde das gelbliche Öl in einem ausgeheizten 10 mL Schlenkrohr in 3 mL CH₂Cl₂ (abs.) unter Stickstoffatmosphäre bei 0 °C vorgelegt. 176 mg NaOH (20 eq, 44.0 mmol) wurden zur Reaktionslösung gegeben und es wurde 1 h bei 0 °C gerührt. Anschließend wurden 55.3 mg Tosylchlorid (1.3 eq, 0.29 mmol) zur Reaktionsmischung gegeben und es wurde 3 h gerührt, wobei sich die Reaktionsmischung langsam auf RT erwärmte. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und das Filtrat nacheinander mit je 10 mL einer 10%igen Zitronensäure-Lösung und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet, filtriert und eingeeengt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie gereinigt (SiO₂, Gradient, cHex/EE, von 50:1 bis 30:1). Es wurden 43 mg von **41** als klares Öl erhalten (0.11 mmol, 48% über zwei Stufen). Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.^[43,47] Das *E/Z*-Verhältnis betrug 2:1 und der Enantiomerenüberschuss des *E*-Isomers betrug 82% *ee* und der des *Z*-Isomers 82% *ee*. Die racemische Gegenprobe wurde unter Verwendung von **G-I** erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.



<i>rac</i> Probe G-I		<i>ent</i> Probe, Ru-7	
Retentionszeit [min]	Integral	Retentionszeit [min]	Integral
11.09	353352	11.49	342153
13.55	635281	14.33	514653
21.26	632346	23.83	5328981
23.95	354849	27.01	3546971

Bedingungen: Chiralcel[®] OD-H, *n*Hex:*i*PrOH, 99:1, Flussrate 1.0 mL/min, 254 nm; 82% *ee* (*Z*),
82% *ee* (*E*).

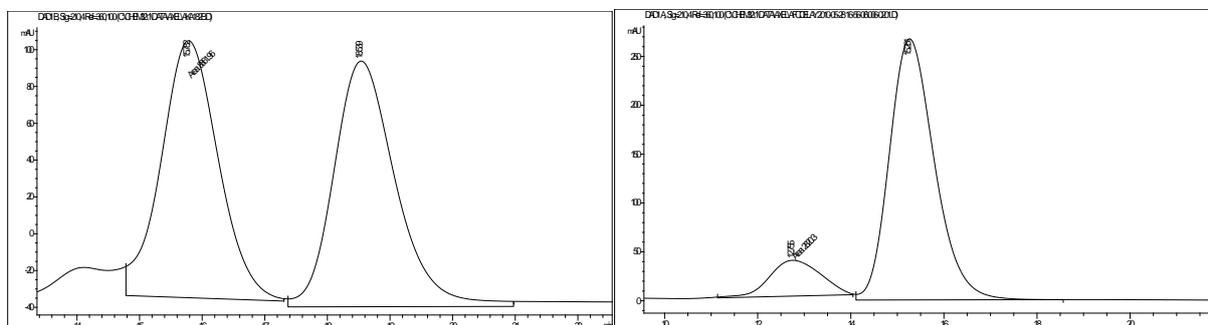
4-(3-(Trimethylsilyl)prop-1-en-1-yl)-6-vinyltetrahydro-1*H*-cyclopenta[*c*]furan-1,3(3*aH*)-dion (AROCCM-Produkt von **35** und ATMS)



Nach der allgemeinen Vorschrift für die AROCCM-Reaktionen wurden 60.0 mg des Substrates **35** (1 eq, 0.37 mmol) mit 83.0 mg ATMS (2 eq, 0.73 mmol) und 5.2 mg von **Ru-10** (2 mol%, 7.4 μ mol) in CH₂Cl₂ (0.04 M, abs.) bei RT vorgelegt.

Es wurde 72 h bei RT gerührt und das Substrat wurde zu 97% umgesetzt (*via* DC und ¹H-NMR). Nach Säulenchromatographie (SiO₂, Gradient, *c*Hex/EE von 5:1 bis 2:1) wurde das AROCCM-Produkt (*E*-Isomer) erhalten. Das *E/Z*-Verhältnis betrug 2:1 und der Enantiomerenüberschuss des *E*-Isomers betrug 88% *ee*. Die racemische Gegenprobe wurde

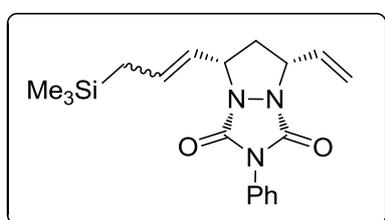
unter Verwendung von **G-II** erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.^[88]



<i>rac</i> Probe (<i>E</i> -Isomer), G-II		<i>ent</i> Probe (<i>E</i> -Isomer), Ru-10	
Retentionszeit [min]	Integral	Retentionszeit [min]	Integral
11.68	7714.5	11.53	338.3
14.66	7571.1	14.56	5470.6

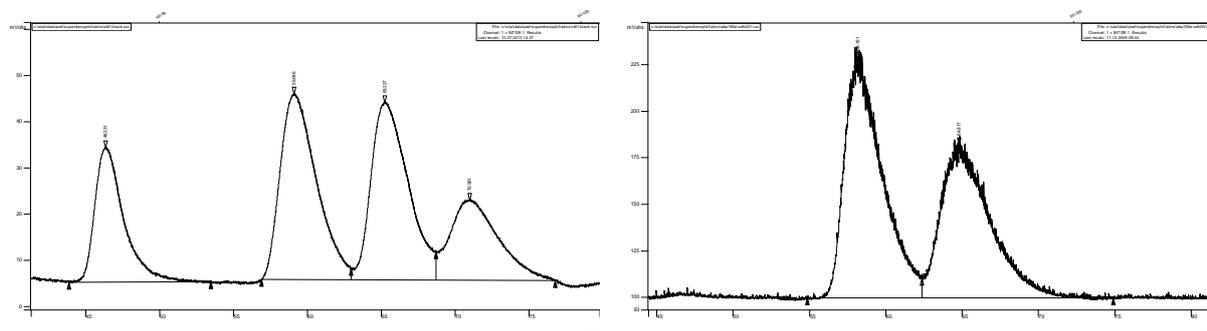
Bedingungen: Chiralcel[®] OD-H, *n*Hex:*i*PrOH, 80:20, Flussrate 0.7 mL/min, 210 nm; 88% *ee* (*E*).

2-Phenyl-5-(3-(trimethylsilyl)prop-1-en-1-yl)-7-vinyldihydropyrazolo[1,2-*a*][1,2,4]triazol-1,3(2*H*,5*H*)-dion (AROCCM-Produkt von **45** und **ATMS**)



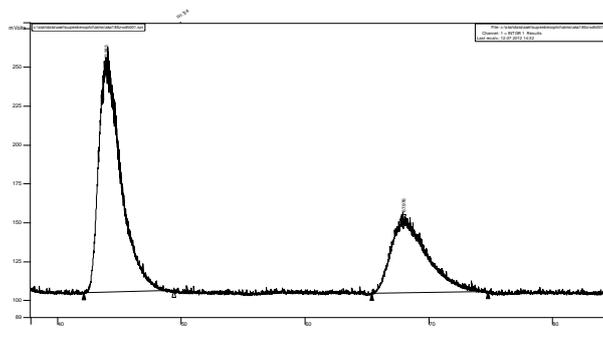
Nach der allgemeinen Vorschrift für die AROCCM-Reaktionen wurden 24.0 mg des Substrates **45** (1 eq, 0.10 mmol) mit 57.1 mg ATMS (5 eq, 0.50 mmol) und 2.1 mg von **Ru-7** (2.5 mol%, 2.5 μ mol) in CH_2Cl_2 (0.05 M, abs.) bei RT vorgelegt. Es wurde 18 h bei 0 °C gerührt und das Substrat wurde vollständig umgesetzt (*via* DC und $^1\text{H-NMR}$). Nach Säulenchromatographie (SiO_2 , *n*Hex/ Et_2O 1:1) wurden 10 mg (*Z*-Isomer, 0.03 mmol, 28%) und 13 mg (*E*-Isomer, 0.04 mmol, 37%) vom AROCCM-Produkt erhalten. Das *E/Z*-Verhältnis betrug 1.5:1 (*via* $^1\text{H-NMR}$). Die racemische Gegenprobe wurde

unter Verwendung von **G-I** erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.^[87]



<i>rac</i> Probe (<i>E</i> -Isomer), G-I		<i>ent</i> Probe (<i>E</i> -Isomer), Ru-7	
Retentionszeit [min]	Integral	Retentionszeit [min]	Integral
59.09	6853896	58.18	22146864
65.23	6731556	64.82	18131362

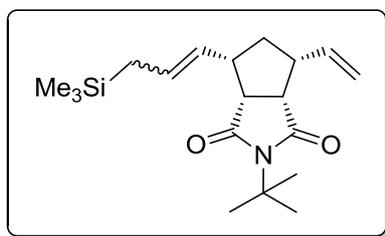
Bedingungen: Chiralcel[®] OD-H, *n*Hex:*i*PrOH, 97:3, Flussrate 0.7 mL/min, 220 nm; 10% *ee* (*E*).



<i>rac</i> Probe (<i>Z</i> -Isomer), G-I		<i>ent</i> Probe (<i>Z</i> -Isomer), Ru-7	
Retentionszeit [min]	Integral	Retentionszeit [min]	Integral
46.33	3980837	43.95	18636356
70.96	3943850	67.98	9482092

Bedingungen: Chiralcel[®] OD-H, *n*Hex:*i*PrOH, 97:3, Flussrate 0.7 mL/min, 220 nm; 33% *ee* (*E*).

2-tert-Butyl-4-(3-(trimethylsilyl)prop-1-en-1-yl)-6-vinyltetrahydrocyclopenta[c]pyrrol-1,3(2H,3aH)-dion (AROCCM-Produkt von 39 und ATMS)



Nach der allgemeinen Vorschrift für die AROCCM-Reaktionen wurden 44.0 mg des Substrates (1 eq, 0.20 mmol) mit 45.7 mg ATMS (2 eq, 0.40 mmol) und 5.0 mg von **Ru-7** (3 mol%, 6.0 μ mol) in CH_2Cl_2 (0.05 M, abs.) bei RT vorgelegt. Es wurde 96 h bei RT gerührt und das Substrat wurde zu 96%

umgesetzt (*via* DC und $^1\text{H-NMR}$). Nach Säulenchromatographie (SiO_2 , Gradient cHex/EE von 50:1 bis 30:1) wurden 30 mg vom AROCCM-Produkt (0.09 mmol, 45%) als Mischung der *E/Z*-Isomere erhalten. Zur Bestimmung der *ee*-Werte war die Trennung der Isomere mittels präparativer HPLC nötig (Grace, Grom Saphir 110, C-18, 10 μ m, 20x125mm, 220 nm, MS-Detektor, 78:22 MeOH+0.1% Ameisensäure:H₂O+0.1% Ameisensäure, Flussrate 15.0 mL/min). Hier erfolgte auch die Bestimmung der *E/Z*-Verhältnisse; in diesem Fall 2:1. Die racemische Gegenprobe wurde unter Verwendung von **G-II** erhalten.

Z-Isomer:

R_f: 0.60 (SiO_2 , cHex:EE, 5:1).

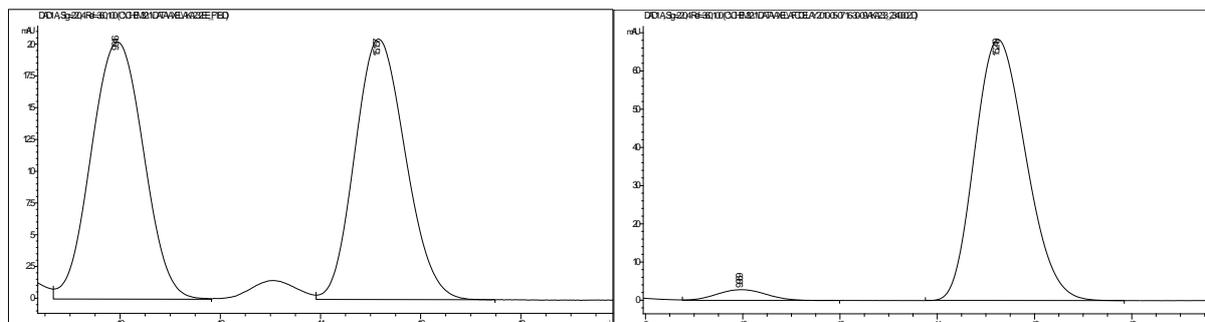
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 6.03-5.92 (m, 1H, DB-CH), 5.61-5.52 (m, 1H, DB-CH), 5.29-5.20 (m, 1H, DB-CH), 5.13-5.04 (m, 2H, DB-CH₂), 3.15-3.00 (m, 2H, CH), 2.97-2.82 (m, 2H, CH), 1.87-1.78 (m, 1H, CH₂), 1.55 (s, 9H, *t*Bu-CH₃), 1.53-1.50 (m, 2H, CH₂), 1.31-1.23 (m, 1H, CH₂), 0.03 (s, 9H, TMS-CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 177.4 (C_q), 177.3 (C_q), 136.9 (DB-CH), 127.6 (DB-CH), 125.2 (DB-CH), 115.3 (DB-CH₂), 58.2 (C_q), 48.7 (CH), 48.5 (CH), 46.6 (CH), 40.1 (CH), 36.7 (CH₂), 28.4 (*t*Bu-CH₃), 19.0 (CH₂), -1.7 (TMS-CH₃).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3435 (br), 3081 (w), 3010 (w), 2956 (m), 2898 (w), 1770 (m), 1701 (vs), 1532 (w), 1480 (w), 1459 (m), 1417 (m), 1400 (m), 1367 (m), 1342 (s), 1263 (s), 1249 (s),

1234 (m), 1202 (m), 1169 (s), 1106 (m), 1028 (m), 993 (m), 963 (w), 917 (w), 857 (s), 842 (s), 748 (w), 700 (w), 669 (w).

HR-MS (ESI) für $C_{19}H_{32}NO_2Si$ ($M+H^+$) ber.: 334.2197, gef.: 334.2201.



<i>rac</i> Probe (Z-Isomer), G-II		<i>ent</i> Probe (Z-Isomer), Ru-7	
Retentionszeit [min]	Integral	Retentionszeit [min]	Integral
9.95	1469.8	9.97	201.3
15.16	1442.2	15.25	4987.8

Bedingungen: Chiralcel OD-H, *n*Hex:*i*PrOH, 99:1, Flussrate 0.9 mL/min, 220 nm; 92% *ee* (Z).

E-Isomer:

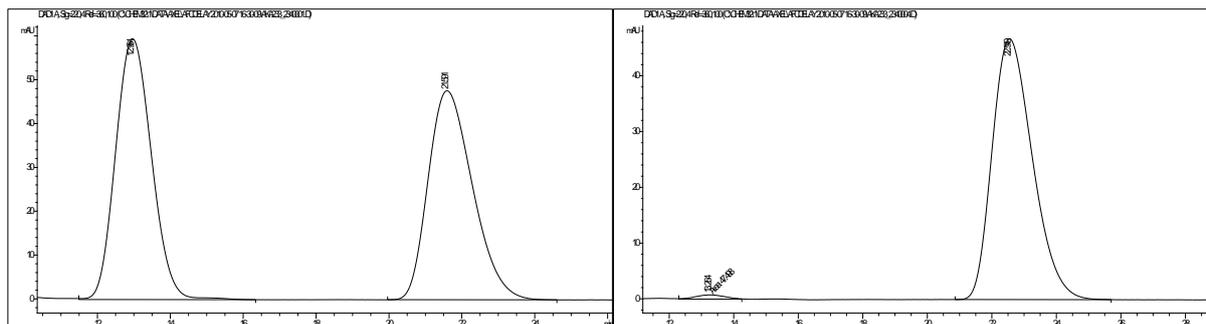
R_f: 0.53 (SiO₂, *c*Hex:EE, 5:1)

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 6.03-5.92 (m, 1H, DB-CH), 5.54-5.44 (m, 1H, DB-CH), 5.41-5.32 (m, 1H, DB-CH), 5.13-5.04 (m, 2H, DB-CH₂), 3.05-2.91 (m, 2H, CH), 2.91-2.78 (m, 2H, CH), 1.88-1.80 (m, 1H, CH₂), 1.54 (s, 9H, *t*Bu-CH₃), 1.49-1.46 (m, 2H, CH₂), 1.40-1.23 (m, 1H, CH₂), 0.03 (s, 9H, TMS-CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 177.5 (C_q), 177.3 (C_q), 137.0 (DB-CH), 127.9 (DB-CH), 126.5 (DB-CH), 115.2 (DB-CH₂), 58.1 (C_q), 48.9 (CH), 48.8 (CH), 46.4 (CH), 46.1 (CH), 36.2 (CH₂), 28.4 (*t*Bu-CH₃), 22.8 (CH₂), -1.9 (TMS-CH₃).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3417 (br), 3081 (w), 3012 (w), 2955 (m), 2899 (w), 1770 (m), 1701 (vs), 1642 (w), 1480 (w), 1459 (m), 1416 (w), 1399 (m), 1366 (m), 1341 (s), 1262 (s), 1248 (s), 1202 (m), 1169 (s), 1106 (m), 1026 (m), 993 (m), 964 (m), 916 (m), 854 (s), 842 (s), 756 (w), 695 (m), 664 (w).

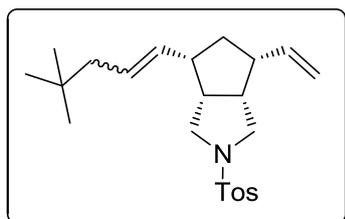
HR-MS (ESI) für $\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{NO}_2\text{Si}$ ($\text{M}+\text{H}^+$) ber.: 334.2197, gef.: 334.2200.



<i>rac</i> Probe (<i>E</i> -Isomer), G-II		<i>ent</i> Probe (<i>E</i> -Isomer), Ru-7	
Retentionszeit [min]	Integral	Retentionszeit [min]	Integral
12.96	4067.4	13.26	47.5
21.59	4036.6	22.55	4060.0

Bedingungen: Chiralcel OD-H, *n*Hex:*i*PrOH, 99:1, Flussrate 0.9 mL/min, 220 nm; 98% *ee* (*E*).

4-(4,4-Dimethylpent-1-en-1-yl)-2-tosyl-6-vinyloctahydrocyclopenta[*c*]pyrrol (**47**)



Nach der allgemeinen Vorschrift für die AROCM-Reaktionen wurden 29.0 mg des Substrates **40** (1 eq, 0.10 mmol) mit 19.6 mg Dimethylpenten (2 eq, 0.20 mmol) und 1.7 mg von **Ru-7** (2 mol%, 2.0 μmol) in CH_2Cl_2 (0.04 M, abs.) bei RT vorgelegt. Es wurde 18 h bei RT gerührt und das Substrat wurde vollständig umgesetzt (*via* DC und $^1\text{H-NMR}$). Nach Säulenchromatographie (SiO_2 , *c*Hex/EE, 50:1) wurden 21 mg **47**

(0.05 mmol, 54%) als Mischung der *E/Z*-Isomere erhalten. Das *E/Z*-Verhältnis betrug 3:1 (via $^1\text{H-NMR}$). Eine Trennung der *E/Z*-Isomere bzw. der Enantiomere mittels HPLC an chiraler Phase war nicht möglich; aus diesem Grund wurde der Enantiomerenüberschuss nicht bestimmt.

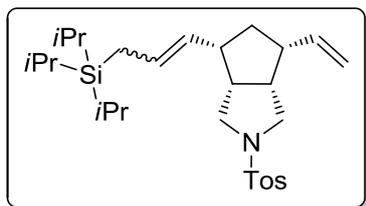
R_f: 0.64 (SiO₂, cHex:EE, 4:1)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.70-7.64 (m, 2H, Ar-H), 7.34-7.29 (m, 2H, Ar-H), 5.82-5.71 (m, 1H, DB-CH), 5.55-5.27 (m, 2H, DB-CH), 5.08-4.95 (m, 2H, DB-CH₂), 3.16-2.97 (m, 2H, CH₂), 2.96-2.87 (m, 2H, CH₂), 2.79-2.53 (m, 4H, CH), 2.43 (s, 3H, Tos-CH₃), 1.94-1.82 (m, 2H, CH₂), 1.74-1.63 (m, 1H, CH₂), 1.47-1.34 (m, 1H, CH₂), 0.87 (s, 2H, *t*Bu-CH₃), 0.86 (s, 7H, *t*Bu-CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃, 100 MHz): δ = 138.0 (DB-CH), 132.2 (Ar-C_q), 131.6 (DB-CH), 129.5 (2xAr-CH), 128.9 (DB-CH), 128.8 (Ar-C_q), 128.1 (2xAr-CH), 115.7 (DB-CH₂), 50.0 (CH₂), 49.9 (CH₂), 47.2 (CH₂), 46.3 (CH), 45.9 (CH), 45.6 (CH), 44.7 (CH), 34.9 (CH₂), 30.8 (C_q), 29.3 (*t*Bu-CH₃), 21.5 (Tos-CH₃).

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3077 (w), 3030 (w), 2951 (s), 2905 (m), 2864 (m), 1919 (w), 1734 (w), 1640 (w), 1598 (m), 1494 (w), 1477 (m), 1464 (m), 1451 (m), 1416 (w), 1392 (m), 1363 (m), 1348 (s), 1305 (m), 1289 (m), 1261 (m), 1241 (w), 1203 (m), 1183 (m), 1164 (vs), 1095 (s), 1031 (m), 1011 (m), 1005 (m), 976 (m), 913 (m), 826 (m), 815 (s), 801 (m), 773 (w), 709 (m), 664 (s).

HR-MS (ESI) für C₂₃H₃₄NO₂S (M+H⁺) ber.: 388.2305, gef.: 388.2299.

2-Tosyl-4-(3-(triisopropylsilyl)prop-1-en-1-yl)-6-vinyloctahydrocyclopenta[c]pyrrol (46)

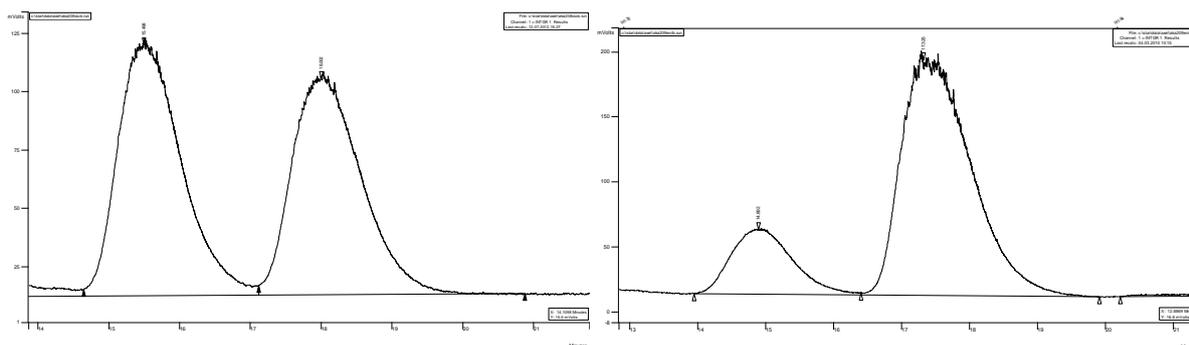
Nach der allgemeinen Vorschrift für die AROCM-Reaktionen wurden 29.0 mg des Substrates **40** (1 eq, 0.10 mmol) mit 40.0 mg Allyltriisopropylsilan (2 eq, 0.20 mmol) und 1.7 mg von **Ru-7** (2 mol%, 2.0 μ mol) in CH_2Cl_2 (0.04 M, abs.) bei RT vorgelegt. Es wurde 18 h bei RT gerührt und das Substrat wurde vollständig umgesetzt (*via* DC und $^1\text{H-NMR}$). Nach Säulenchromatographie (SiO_2 , Gradient cHex/EE von 50:1 bis 30:1) **46** als Mischung der *E/Z*-Isomere erhalten. Das *E/Z*-Verhältnisse betrug 2.5:1 und *ee*-Wert der Mischung betrug 61% *ee*. Die racemische Gegenprobe wurde unter Verwendung von **G-II** erhalten.

R_f: 0.53 (SiO_2 , cHex:EE, 5:1)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 7.76 (d, 2H, J = 8.4 Hz, Ar-H), 7.32 (d, 2H, J = 8.0 Hz, Ar-H), 5.82-5.70 (m, 1H, DB-CH), 5.58-5.42 (m, 1H, DB-CH), 5.27-5.09 (m, 1H, DB-CH), 5.06-4.94 (m, 2H, DB-CH₂), 3.05-2.87 (m, 4H, CH₂), 2.77-2.50 (m, 4H, CH), 2.43 (s, 3H, Tos-CH₃), 1.74-1.61 (m, 1H, CH₂), 1.59-1.48 (m, 2H, CH₂), 1.44-1.34 (m, 1H, CH₂), 1.06-1.02 (m, 21H, *i*Pr-CH, *i*Pr-CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 143.4 (Ar-C_q), 138.2 (DB-CH), 132.4 (Ar-C_q), 129.5 (2xAr-CH), 128.9 (DB-CH), 128.1 (2xAr-CH), 127.7 (DB-CH), 115.7 (DB-CH₂), 50.0 (CH₂), 49.8 (CH₂), 46.7 (CH), 45.9 (CH), 45.7 (CH), 45.2 (CH), 35.4 (CH₂), 21.5 (Tos-CH₃), 18.7 (*i*Pr-CH₃), 15.6 (CH₂), 11.0 (*i*Pr-CH), Aufspaltung einiger Signale durch *E/Z*-Isomere.

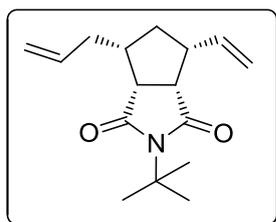
HR-MS (ESI) für $\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{NO}_2\text{Si}$ ($\text{M}+\text{H}^+$) ber.: 488.3013, gef.: 488.3001.



<i>rac</i> Probe, G-II		<i>ent</i> Probe, Ru-7	
Retentionszeit [min]	Integral	Retentionszeit [min]	Integral
15.50	6787514	14.89	3133967
18.00	6365095	17.32	13115439

Bedingungen: Chiralcel OD-H, *n*Hex:*i*PrOH, 99:1, Flussrate 1.0 mL/min, 220 nm; 61% *ee*.

4-Allyl-2-(*tert*-butyl)-6-vinyltetrahydrocyclopenta[*c*]pyrrol-1,3(2*H*,3*aH*)-dion



36 mg vom AROCM-Produkt von 39 und ATMS (1 eq, 0.11 mmol) wurden in einem 25 mL Kolben in 15 mL CH₂Cl₂ bei 0 °C vorgelegt. Es wurden 0.2 mL TFA (15 eq, 1.62 mmol) zur Reaktionslösung getropft und 18 h gerührt, wobei sich die Reaktionslösung langsam auf RT erwärmte. Die Reaktionslösung wurde mit wässriger NaHCO₃-Lösung neutralisiert und die wässrige Phase mit CH₂Cl₂ extrahiert (3x15 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und eingeeengt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (SiO₂, Gradient, *c*Hex:EE, von 50:1 bis 5:1) gereinigt. Es wurden 20 mg eines farblosen Öls (0.08, 70%) erhalten. Der Enantiomerenüberschuss der Probe betrug 91% *ee* und eine racemische Probe wurde durch Umsetzung einer entsprechenden racemischen Probe erhalten.

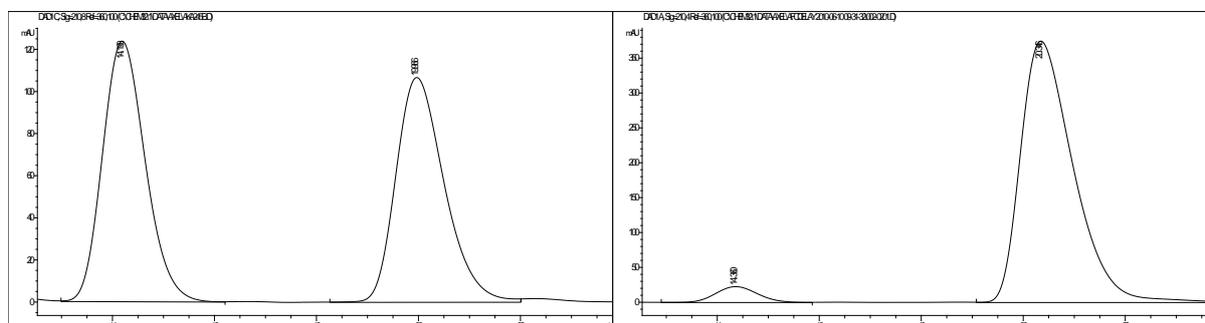
R_f: 0.51 (SiO₂, *n*Hex:EE, 5:1)

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 6.02-5.84 (m, 2H, DB-CH), 5.12-5.04 (m, 4H, DB-CH₂), 3.08-2.95 (m, 2H, CH), 2.86-2.76 (m, 1H, CH), 2.64-2.55 (m, 1H, CH₂), 2.27-2.16 (m, 1H, CH), 2.06-1.92 (m, 2H, CH₂), 1.54 (s, 9H, *t*Bu-CH₃), 1.10 (q, 1H, *J* = 12.7 Hz, CH₂).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 177.9 (C_q), 177.5 (C_q), 137.3 (DB-CH), 137.0 (DB-CH), 115.8 (DB-CH₂), 115.2 (DB-CH₂), 58.2 (C_q), 48.8 (CH), 47.3 (CH), 46.2 (CH), 43.1 (CH), 35.6 (CH₂), 35.2 (CH₂), 28.4 (*t*Bu-CH₃).

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3450 (w), 3078 (w), 3009 (w), 2975 (m), 2933 (w), 2857 (w), 1770 (w), 1700 (vs), 1641 (w), 1480 (w), 1457 (w), 1437 (w), 1416 (w), 1398 (w), 1366 (m), 1346 (m), 1331 (m), 1317 (w), 1262 (m), 1234 (w), 1204 (m), 1173 (m), 1132 (w), 1100 (w), 1029 (w), 994 (w), 958 (w), 913 (m), 813 (w), 803 (w), 770 (w), 664 (w).

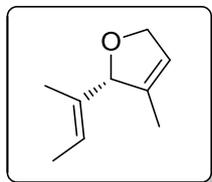
HR-MS (ESI) für C₁₆H₂₄NO₂ (M+H⁺) ber.: 262.1802, gef.: 262.1797.



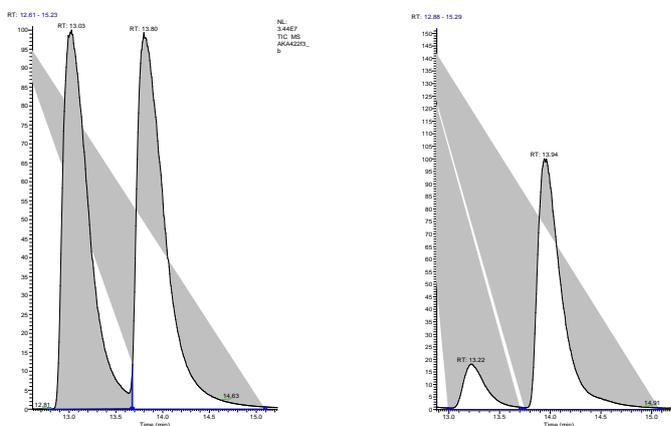
<i>rac</i> Probe, G-II		<i>ent</i> Probe, Ru-7	
Retentionszeit [min]	Integral	Retentionszeit [min]	Integral
14.19	7216.3	14.36	1324.8
19.97	7057.4	20.35	26887.7

Bedingungen: Chiralcel OD-H, *n*Hex:*i*PrOH, 99:1, Flussrate 0.9 mL/min, 210 nm; 91% *ee*.

2.5. Vorschriften zu Kapitel 2.2: ARCM

(S,E)-2-(but-2-en-2-yl)-3-methyl-2,5-dihydrofuran (49)

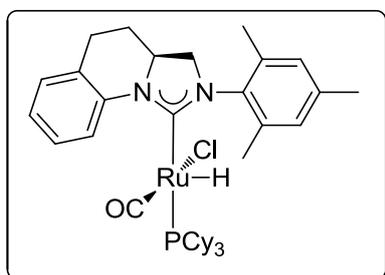
In einem ausgeheizten 10 mL Schlenkrohr wurden unter Stickstoffatmosphäre 20 mg des Triens **48** (1 eq, 0.11 mmol) mit 63 mg ATMS (5 eq, 0.55 mmol) in 2.2 mL THF (0.05 M, abs.) vorgelegt. 3.9 mg von **Ru-10** (5 mol%, 5.5 μ mol) hinzugegeben, ein Rückflusskühler wurde aufgesetzt und es wurde 18 h unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionslösung wurde eingengt und der Umsatz mittels $^1\text{H-NMR}$ bestimmt (68%). Der Rückstand wurde über ein Kieselgel-Pad filtriert und mit Pentan/Et₂O (10:1) eluiert. Das Filtrat wurde mittels GC an chiraler Phase analysiert. Das Produkt ist literaturbekannt und die spektroskopischen Daten der isolierten Probe (*via* Chromatographie, SiO₂, Gradient, Pentan/Et₂O von 99:1 bis 10:1) stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein. Eine racemische Gegenprobe wurde unter Verwendung von **G-II** erhalten.



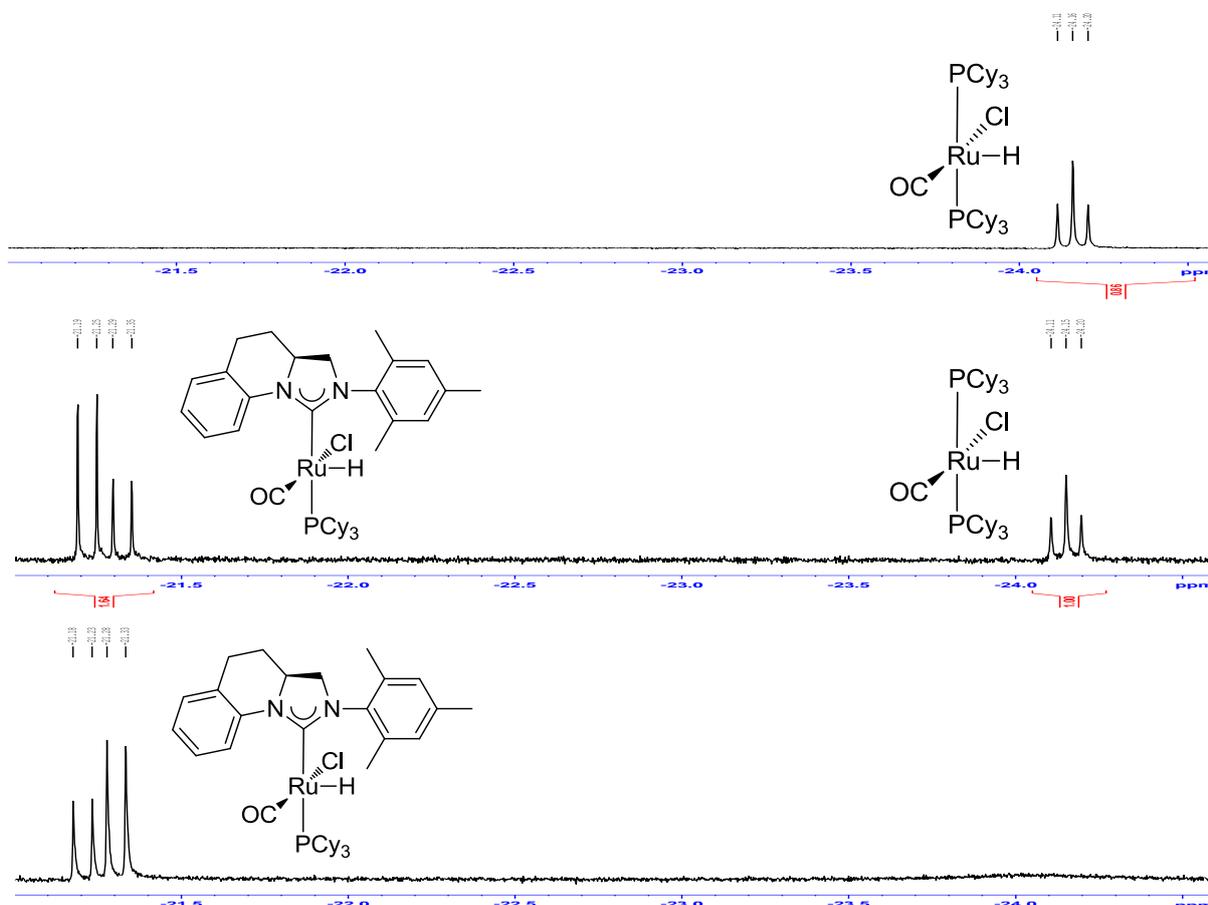
<i>rac</i> Probe, G-II		<i>ent</i> Probe, Ru-10	
Retentionszeit [min]	Integral	Retentionszeit [min]	Integral
13.03	667352904	13.22	57597658
13.80	707597144	13.94	333851801

Bedingungen: Inlet-Temperatur 150 °C, 60 kPa (He), *Lipodex E* (25 m x 0.25 mm), Initialtemperatur 55 °C für 5 min, 5 °C/min, 55 °C bis 220 °C, für 10 min 220 °C, 70% *ee*.

2.6. Vorschriften zu Kapitel 3.1: Darstellungsversuche zum Ruthenium-Hydrid-Komplex Ru-17



In einem ausgeheizten 10 mL Schlenkrohr wurden unter Stickstoffatmosphäre 10 mg Imidazolium-Tetrafluoroborat **9** (1.5 eq, 26.0 μmol) vorgelegt und in CH_2Cl_2 (abs.) aufgenommen. Die flüchtigen Bestandteile wurden vorsichtig abdestilliert; dieser Vorgang wurde 2x wiederholt (azeotropes Trocknen) und anschließend wurde 1 h am HV getrocknet. Der Rückstand wurde in 1.3 mL THF (abs.) suspendiert. Dann wurden 15 μL einer Kalium-*tert*-Amylat-Lösung (1.5 eq, 26.0 μmol , 1.72 M) dazu gegeben und es wurde ca. 20 min bei RT gerührt, wobei die Suspension langsam aufklarte. Nun wurden 12 mg von $(\text{PCy}_3)_2(\text{CO})(\text{Cl})\text{RuH}^{[89]}$ **Ru-16** (1 eq, 17.0 μmol) und 8.2 mg polymergetragertes $\text{CuCl}^{[37g]}$ (1.2 eq, 2.5 mmol $[\text{Cu}]/\text{g}$, 20.0 μmol) zur Reaktionslösung gegeben und es wurde 16 h bei 33 °C Ölbadtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde eingengt und mittels $^1\text{H-NMR}$ untersucht. Es wurde ein vollständiger Umsatz von **Ru-16** festgestellt.

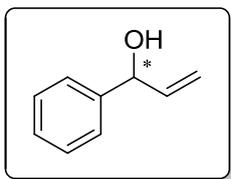


Umsatz von **Ru-16** (erstes Spektrum) zu **Ru-17** (letztes Spektrum) bestimmt mittels $^1\text{H-NMR}$.

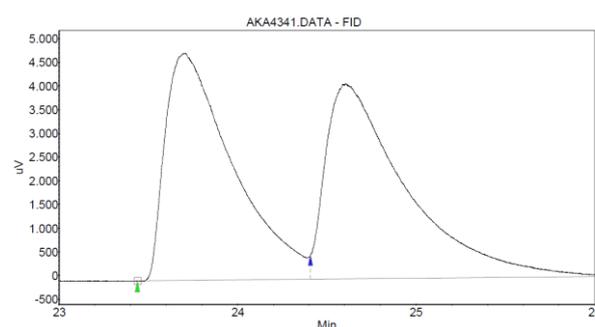
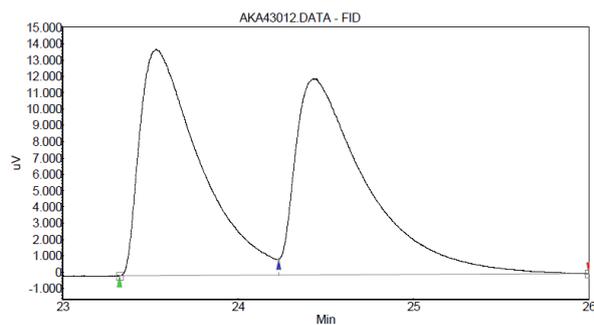
2.7. Vorschriften zu Kapitel 3.2: Isomerisierungsreaktionen

Allgemeine Vorschrift zur Durchführung der Isomerisierungs-Reaktionen:

In einem ausgeheizten 10 mL Schlenkrohr wurden unter Stickstoffatmosphäre 10 mg vom Imidazolinium-Tetrafluoroborat **9** (1.5 eq, 26.0 μmol) vorgelegt und in CH_2Cl_2 (abs.) aufgenommen. Die flüchtigen Bestandteile wurden vorsichtig abdestilliert; dieser Vorgang wurde 2x wiederholt (azeotropes Trocknen) und anschließend wurde 1 h am HV getrocknet. Der Rückstand wurde in 1.3 mL THF (abs.) suspendiert. Dann wurden 15 μL einer Kalium-*tert*-Amylat-Lösung (1.5 eq, 26.0 μmol , 1.72 M) dazu gegeben und es wurde ca. 20 min bei RT gerührt, wobei die Suspension langsam aufklarte. Nun wurden 12 mg von $(\text{PCy}_3)_2(\text{CO})(\text{Cl})\text{RuH}^{[89]}$ **Ru-16** (1 eq, 17.0 μmol) und 8.2 mg polymergetragertes $\text{CuCl}^{[37g]}$ (1.2 eq, 2.5 mmol $[\text{Cu}]/\text{g}$, 20.0 μmol) zur Reaktionslösung gegeben und es wurde 8 h bei 40 °C Ölbadtemperatur gerührt. Das entsprechende racemische Substrat (0.14-0.15 mmol) wurde zur Reaktionslösung gegeben. Zur Beendigung der Reaktion wurde die Reaktionslösung mit *n*Hex verdünnt und über ein Kieselgel-Pad filtriert. Das Filtrat wurde mittels GC an chiraler Phase untersucht.

Isomerisierungs-Reaktion mit 1-Phenylprop-2-en-1-ol (**58**).

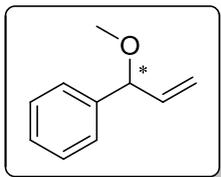
Zur Reaktionslösung wurden 20.0 mg von **58** (1 eq, 0.15 mmol) gegeben und es wurde 18 h bei 50 °C gerührt. **58** wurde als Racemat reisoliert.



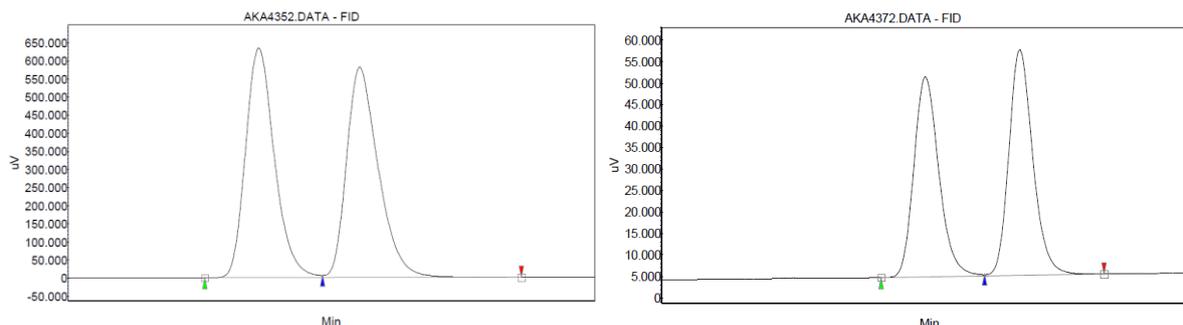
<i>rac</i> Probe		Probe nach Isomerisierungsreaktion	
Retentionszeit [min]	Integral	Retentionszeit [min]	Integral
23.53	5521.0	23.70	2100.1
24.44	5667.3	24.60	2145.4

Bedingungen: Inlett-Temperatur 150 °C, 2.0 mL/min (Luft), *Lipodex E* (50 m x 0.25 mm), Initialtemperatur 110 °C für 50 min, 10 °C/min, 55 °C bis 200 °C, für 10 min 200 °C, 0% *ee*.

Isomerisierungs-Reaktion mit (1-Methoxyallyl)benzol (**60**)



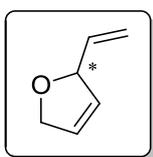
Zur Reaktionslösung wurden 20.0 mg von **60** (1 eq, 0.15 mmol) gegeben und es wurde 18 h bei 50 °C gerührt. Es wurde ein Enantiomerenüberschuss von 4% ee bestimmt.



<i>rac</i> Probe		Probe nach Isomerisierungsreaktion	
Retentionszeit [min]	Integral	Retentionszeit [min]	Integral
33.38	20143.7	33.45	1262.1
33.48	20224.9	33.53	1365.4

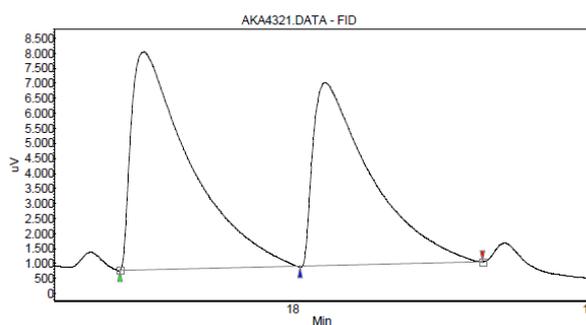
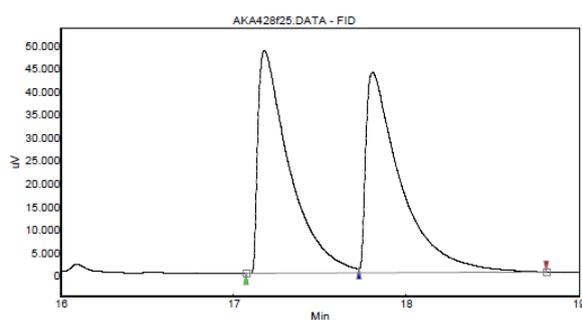
Bedingungen: Inlett-Temperatur 150 °C, 0.8 mL/min (Luft), *Lipodex E* (50 m x 0.25 mm), Initialtemperatur 35 °C für 5 min, 2 °C/min, 35 °C bis 80 °C, 20 °C/min, 80 °C bis 220 °C, für 10 min 220 °C, 4% ee.

Isomerisierungs-Reaktion mit 2-Vinyl-2,5-dihydrofuran (*ent*-**56**)



Die Reaktionslösung zur Synthese der Ruthenium-Hydrid-Spezies **Ru-17** wurde eingeeengt. In einem weiteren ausgeheizten 10 mL Schlenkrohr wurden unter Stickstoffatmosphäre 30 mg von **55** (3-(Penta-1,4-dien-3-yloxy)prop-1-en-1-yl-benzol) (1 eq, 0.15 mmol) in 3 mL Benzol (0.05 M, abs.) vorgelegt und mit 5.0 mg **G-I**

(4 mol%, 6.0 μmol) versetzt. Es wurde bis zum vollständigen Umsatz von **55** bei RT gerührt (*via* DC). Es wurde eine Kondensationsbrücke aufgesetzt und im Stickstoffgegenstrom das Schlenkrohr mit der Ruthenium-Hydrid-Spezies **Ru-17** aufgesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde unter Abtrennung von **G-I** überdestilliert. Und das Reaktionsgemisch wurde 28 h bei 50 °C gerührt. Entsprechende GC-Proben wurden durch Überdestillieren der Reaktionslösung erhalten.



<i>rac</i> Probe, G-I		Probe nach Isomerisierungsreaktion	
Retentionszeit [min]	Integral	Retentionszeit [min]	Integral
17.18	10210.1	17.50	1665.3
17.81	10230.5	18.11	1370.7

Bedingungen: Inlett-Temperatur 150 °C, 0.8 mL/min (Luft), *Lipodex E* (50 m x 0.25 mm), Initialtemperatur 35 °C für 5 min, 2 °C/min, 35 °C bis 80 °C, 20 °C/min, 80 °C bis 220 °C, für 10 min 220 °C, 10% *ee*.

IV. Anhang

1. Abkürzungsverzeichnis

(A)CM	(Asymmetrische) Kreuzmetathese
(A)RCM	(Asymmetrische) Ringschlussmetathese
(A)ROCM	(Asymmetrische) Ringöffnungskreuzmetathese
[Ru]	Rutheniumkatalysator
abs.	absolut
Alloc	Allyloxycarbonyl
Ar	Aromat
ATMS	Trimethylallylsilan
ATR	Attenuated Total Reflectance
ber.	berechnet
Bn	Benzyl
Boc	<i>tert</i> -Buthyloxycarbonyl
br	breit
c	Konzentration
cHex	Cyclohexan
CI	Chemische-Ionisation
Cy	Cyclohexyl
d	Dublett
DC	Dünnschichtchromatographie
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
DMAP	4-(Dimethylamino)-pyridin
DMF	N,N-Dimethylformamid
EE	Ethylacetat
<i>ee</i>	Enantiomerenüberschuss
EI	Elektronenstoß-Ionisation
ent	enantiomerenrein
eq	Äquivalent(e)
ESI	Elektronenspray-Ionisation
FG	Funktionelle Gruppe
GC	Gaschromatographie
geb.	gebundenes; polymergetragertes
gef.	gefunden
ges.	gesättigt
G-I	Grubbs I-Katalysator
G-II	Grubbs II-Katalysator
H-I	Hoveyda I-Katalysator
H-II	Hoveyda II-Katalysator
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Coherence
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
HR	hochauflösend

HSAB	Hard and Soft Acids and Bases
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propylrest
IR	Infrarotspektroskopie
kat.	katalytisch
KHMDS	Kaliumhexamethyldisilazan
LAH	Lithiumaluminiumhydrid
m	Multiplett
m/z	Masse-Ladungs-Verhältnis
Me	Methyl
Mes	Mesithyl
MS	Massenspektroskopie
MTBE	<i>tert</i> -Butylmethylether
NHC	<i>N</i> -heterocyclisches Carben
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
<i>o</i>	<i>ortho</i>
Ph	Phenyl
PivCl	Pivalinsäurechlorid
pm	Picometer
ppm	parts per million
Pr	Propyl
q	Quartett, quartär
quant.	quantitativ
R	organischer Rest
rac	racemisch
RT	Raumtemperatur
s	Singulett, Sekunde, stark
sept	Septett
sext	Sextett
<i>t</i> , <i>tert</i>	Triplett, tertiär
TBDMS	<i>tert</i> -Butyldimethylsilyl
TFA	Trifluoroessigsäure
TFAA	Trifluoroessigsäureanhydrid
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl
vs	sehr stark
vs.	versus
w	schwach

2. Kristallographische Daten

Die aufgeführten Molekülstrukturen wurden mit einem Oxford-Diffraction Xcalibur Diffraktometer, ausgestattet mit einem CCD Detektor Sapphire S und einem Graphit Monochromator der Mo-K α Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) verwendet, aufgenommen. Die Datenerfassung erfolgte mit dem Programm CrysAlis CCD. Nach semiempirischer Absorptionskorrektur durch Angleichung symmetriegleicher Reflexe mit den Programmen CrysAlis CCD bzw. CrysAlis Pro wurden Strukturösungen und Verfeinerungen mit SHELXL vorgenommen.^[90] Es wurden die Positionen der Wasserstoffatome für idealisierte Positionen berechnet und die Koordination aller anderer Atome mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Molekülstrukturen für Abbildungen in der Arbeit wurden mit dem Programm Mercury 3.0 erstellt.

Kristallstrukturdaten von (S)-Sulfamidate (14)

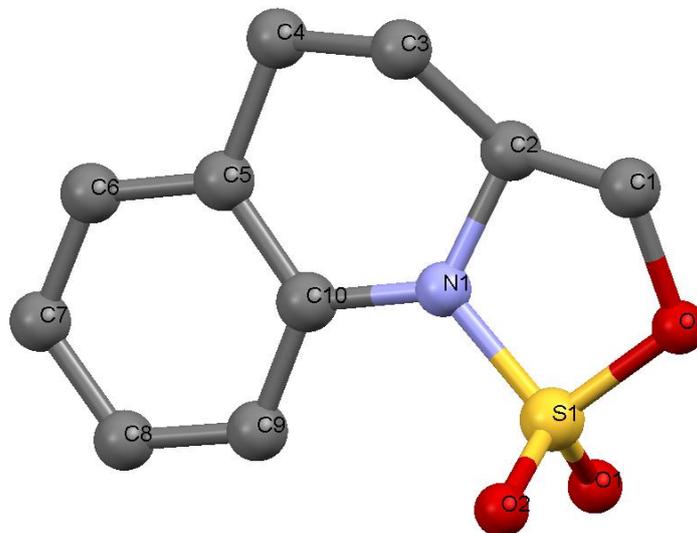


Table 1. Crystal data and structure refinement for **14**.

Identification code	kannen3 / AKA071
Empirical formula	C ₁₀ H ₁₁ N O ₃ S
Formula weight	225.26

Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P212121	
Unit cell dimensions	a = 5.52350(10) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 11.2754(3) Å	$\beta = 90^\circ$.
	c = 16.0312(4) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	998.42(4) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.499 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.309 mm ⁻¹	
F(000)	472	
Crystal size	0.25 x 0.13 x 0.11 mm ³	
Theta range for data collection	3.12 to 25.00°.	
Index ranges	-6 ≤ h ≤ 6, -12 ≤ k ≤ 13, -19 ≤ l ≤ 19	
Reflections collected	8260	
Independent reflections	1762 [R(int) = 0.0267]	
Completeness to theta = 25.00°	99.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9668 and 0.9268	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	1762 / 0 / 136	
Goodness-of-fit on F ²	1.114	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0276, wR2 = 0.0606	
R indices (all data)	R1 = 0.0299, wR2 = 0.0612	

Absolute structure parameter	0.06(8)
Largest diff. peak and hole	0.221 and -0.200 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$)

for kannen3. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
S(1)	6322(1)	3826(1)	2341(1)	21(1)
N(1)	6213(3)	4680(1)	3154(1)	30(1)
O(1)	4080(3)	3746(1)	1908(1)	32(1)
O(2)	7465(3)	2732(1)	2538(1)	38(1)
O(3)	8039(3)	4645(1)	1819(1)	32(1)
C(1)	9313(4)	5492(2)	2358(1)	27(1)
C(2)	7477(4)	5818(2)	3026(1)	22(1)
C(3)	8540(4)	6223(2)	3845(1)	26(1)
C(4)	6544(4)	6342(2)	4494(1)	28(1)
C(5)	4868(3)	5277(2)	4521(1)	23(1)
C(6)	3383(4)	5085(2)	5206(1)	28(1)
C(7)	1799(4)	4133(2)	5242(1)	32(1)
C(8)	1687(4)	3351(2)	4578(1)	33(1)
C(9)	3144(4)	3520(2)	3888(1)	30(1)
C(10)	4730(4)	4478(2)	3860(1)	23(1)

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$] for **14**.

S(1)-O(2)	1.4214(15)
S(1)-O(1)	1.4218(15)
S(1)-O(3)	1.5654(14)
S(1)-N(1)	1.6219(16)
N(1)-C(10)	1.415(3)
N(1)-C(2)	1.475(2)
O(3)-C(1)	1.468(2)
C(1)-C(2)	1.519(3)
C(2)-C(3)	1.509(3)
C(3)-C(4)	1.522(3)
C(4)-C(5)	1.517(3)
C(5)-C(6)	1.388(3)
C(5)-C(10)	1.393(3)
C(6)-C(7)	1.386(3)
C(7)-C(8)	1.383(3)
C(8)-C(9)	1.382(3)
C(9)-C(10)	1.391(3)
O(2)-S(1)-O(1)	116.07(9)
O(2)-S(1)-O(3)	111.18(9)
O(1)-S(1)-O(3)	107.78(9)
O(2)-S(1)-N(1)	110.67(10)
O(1)-S(1)-N(1)	113.43(9)

O(3)-S(1)-N(1)	95.83(8)
C(10)-N(1)-C(2)	121.71(15)
C(10)-N(1)-S(1)	124.63(13)
C(2)-N(1)-S(1)	112.76(12)
C(1)-O(3)-S(1)	111.07(12)
O(3)-C(1)-C(2)	104.61(15)
N(1)-C(2)-C(3)	109.04(16)
N(1)-C(2)-C(1)	101.75(14)
C(3)-C(2)-C(1)	115.24(17)
C(2)-C(3)-C(4)	109.88(16)
C(5)-C(4)-C(3)	113.04(15)
C(6)-C(5)-C(10)	117.92(18)
C(6)-C(5)-C(4)	120.46(17)
C(10)-C(5)-C(4)	121.61(17)
C(7)-C(6)-C(5)	121.82(19)
C(8)-C(7)-C(6)	119.33(19)
C(9)-C(8)-C(7)	120.1(2)
C(8)-C(9)-C(10)	119.99(19)
C(9)-C(10)-C(5)	120.80(18)
C(9)-C(10)-N(1)	121.03(18)
C(5)-C(10)-N(1)	118.16(17)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **14**. The anisotropicdisplacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
S(1)	24(1)	18(1)	22(1)	-4(1)	2(1)	1(1)
N(1)	41(1)	25(1)	25(1)	-8(1)	9(1)	-15(1)
O(1)	31(1)	36(1)	27(1)	0(1)	-2(1)	-1(1)
O(2)	37(1)	26(1)	52(1)	-1(1)	1(1)	10(1)
O(3)	37(1)	33(1)	25(1)	-8(1)	9(1)	-10(1)
C(1)	26(1)	25(1)	31(1)	-4(1)	3(1)	-5(1)
C(2)	23(1)	17(1)	25(1)	0(1)	0(1)	-1(1)
C(3)	27(1)	23(1)	30(1)	-4(1)	-4(1)	-1(1)
C(4)	34(1)	26(1)	24(1)	-6(1)	-4(1)	-1(1)
C(5)	23(1)	26(1)	21(1)	1(1)	-7(1)	5(1)
C(6)	31(1)	35(1)	19(1)	-2(1)	-4(1)	8(1)
C(7)	29(1)	44(1)	23(1)	7(1)	3(1)	3(1)
C(8)	34(1)	32(1)	33(1)	8(1)	5(1)	-5(1)
C(9)	38(1)	26(1)	24(1)	0(1)	2(1)	-6(1)
C(10)	24(1)	24(1)	20(1)	1(1)	-1(1)	1(1)

Kristallstrukturdaten von (S)-2-(2,6-Diisopropylphenyl)-3,3 α ,4,5-tetrahydroimidazo[1,5- α]chinolin-2-ium Tetrafluorborat (*ent*-16)

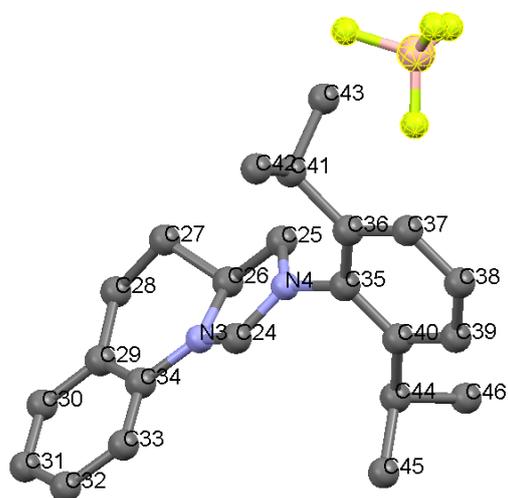


Table 1. Crystal data and structure refinement for *ent*-16.

Identification code	kannen5 / AKA256	
Empirical formula	C ₂₃ H ₂₉ B F ₄ N ₂	
Formula weight	420.29	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P21	
Unit cell dimensions	a = 8.0123(5) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 16.9931(8) Å	$\beta = 100.355(6)^\circ$.
	c = 16.0656(10) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	2151.8(2) Å ³	
Z	4	

Density (calculated)	1.297 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.099 mm ⁻¹
F(000)	888
Crystal size	0.50 x 0.26 x 0.22 mm ³
Theta range for data collection	3.31 to 25.00°.
Index ranges	-9<=h<=7, -20<=k<=19, -18<=l<=19
Reflections collected	9219
Independent reflections	6624 [R(int) = 0.0337]
Completeness to theta = 25.00°	99.7 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9785 and 0.9520
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6624 / 1 / 548
Goodness-of-fit on F ²	0.908
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0528, wR2 = 0.0984
R indices (all data)	R1 = 0.0846, wR2 = 0.1066
Absolute structure parameter	0.0(10)
Largest diff. peak and hole	0.369 and -0.252 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

for *ent-16*. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
N(1)	2985(4)	3911(2)	670(2)	22(1)
N(2)	3712(4)	3608(2)	-545(2)	21(1)
C(1)	3423(4)	3357(2)	178(2)	21(1)
C(2)	3675(5)	4485(2)	-545(3)	28(1)
C(3)	2762(5)	4672(2)	193(2)	22(1)
C(4)	3439(6)	5334(2)	771(3)	37(1)
C(5)	2508(6)	5349(2)	1525(3)	38(1)
C(6)	2445(5)	4552(2)	1935(3)	26(1)
C(7)	2134(5)	4498(3)	2753(3)	31(1)
C(8)	2059(5)	3783(3)	3146(3)	39(1)
C(9)	2323(5)	3105(3)	2725(3)	36(1)
C(10)	2629(5)	3134(2)	1909(3)	33(1)
C(11)	2677(5)	3862(2)	1520(2)	23(1)
C(12)	4545(5)	3158(2)	-1115(2)	22(1)
C(13)	6194(5)	2894(2)	-823(2)	22(1)
C(14)	6960(5)	2462(2)	-1396(3)	28(1)
C(15)	6137(5)	2340(2)	-2219(3)	27(1)
C(16)	4494(5)	2626(2)	-2482(2)	24(1)
C(17)	3658(5)	3035(2)	-1939(2)	21(1)
C(18)	7181(5)	3052(2)	56(2)	29(1)

C(19)	8887(5)	3440(3)	34(3)	40(1)
C(20)	7420(6)	2307(2)	597(3)	41(1)
C(21)	1874(5)	3333(2)	-2243(2)	24(1)
C(22)	663(5)	2670(2)	-2602(3)	39(1)
C(23)	1884(5)	3984(2)	-2911(3)	39(1)
N(3)	6311(4)	4624(2)	4248(2)	22(1)
N(4)	5719(4)	4902(2)	5499(2)	21(1)
C(24)	6089(4)	5176(2)	4785(3)	22(1)
C(25)	5742(5)	4034(2)	5493(3)	30(1)
C(26)	5978(5)	3841(2)	4592(2)	25(1)
C(27)	7406(5)	3288(2)	4492(2)	29(1)
C(28)	7471(6)	3217(2)	3552(3)	39(1)
C(29)	7370(5)	4001(2)	3107(3)	30(1)
C(30)	7867(5)	4074(3)	2319(3)	39(1)
C(31)	7835(5)	4780(3)	1906(3)	42(1)
C(32)	7318(6)	5458(3)	2274(3)	40(1)
C(33)	6803(5)	5408(2)	3046(3)	29(1)
C(34)	6828(4)	4693(2)	3455(2)	25(1)
C(35)	4965(5)	5372(2)	6085(2)	20(1)
C(36)	5885(5)	5495(2)	6902(2)	24(1)
C(37)	5104(5)	5935(2)	7457(3)	28(1)
C(38)	3507(5)	6229(2)	7202(3)	26(1)
C(39)	2607(5)	6103(2)	6393(3)	29(1)
C(40)	3331(5)	5663(2)	5820(3)	24(1)
C(41)	7664(5)	5172(2)	7198(3)	27(1)

C(42)	8955(5)	5817(2)	7511(3)	38(1)
C(43)	7639(5)	4554(2)	7884(3)	36(1)
C(44)	2295(5)	5491(2)	4932(2)	26(1)
C(45)	2003(6)	6262(2)	4409(3)	40(1)
C(46)	577(5)	5121(2)	4989(3)	39(1)
B(1)	7988(7)	6202(3)	9982(3)	36(1)
F(1)	7267(5)	6635(2)	9334(2)	102(2)
F(2)	8442(5)	6619(2)	10689(2)	102(1)
F(3)	7196(6)	5550(2)	10043(2)	140(2)
F(4)	9491(5)	5929(3)	9775(3)	137(2)
B(2)	2508(6)	2293(3)	4956(3)	28(1)
F(5)	2503(4)	1831(2)	5650(2)	72(1)
F(6)	1240(4)	2035(2)	4318(2)	75(1)
F(7)	2125(4)	3065(1)	5127(2)	61(1)
F(8)	3963(4)	2269(2)	4688(2)	85(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for *ent-16*.

N(1)-C(1)	1.317(5)
N(1)-C(11)	1.434(5)
N(1)-C(3)	1.497(4)
N(2)-C(1)	1.298(5)
N(2)-C(12)	1.445(5)
N(2)-C(2)	1.490(5)
C(2)-C(3)	1.534(5)
C(3)-C(4)	1.497(5)
C(4)-C(5)	1.533(6)
C(5)-C(6)	1.510(6)
C(6)-C(11)	1.379(5)
C(6)-C(7)	1.384(6)
C(7)-C(8)	1.376(6)
C(8)-C(9)	1.371(6)
C(9)-C(10)	1.379(6)
C(10)-C(11)	1.389(5)
C(12)-C(13)	1.394(5)
C(12)-C(17)	1.401(5)
C(13)-C(14)	1.403(5)
C(13)-C(18)	1.514(5)
C(14)-C(15)	1.383(5)
C(15)-C(16)	1.396(5)
C(16)-C(17)	1.379(5)

C(17)-C(21)	1.513(5)
C(18)-C(19)	1.524(5)
C(18)-C(20)	1.527(6)
C(21)-C(22)	1.530(5)
C(21)-C(23)	1.543(6)
N(3)-C(24)	1.309(5)
N(3)-C(34)	1.413(5)
N(3)-C(26)	1.484(5)
N(4)-C(24)	1.320(5)
N(4)-C(35)	1.446(5)
N(4)-C(25)	1.476(4)
C(25)-C(26)	1.528(5)
C(26)-C(27)	1.511(5)
C(27)-C(28)	1.524(5)
C(28)-C(29)	1.507(6)
C(29)-C(30)	1.400(6)
C(29)-C(34)	1.404(5)
C(30)-C(31)	1.369(6)
C(31)-C(32)	1.390(6)
C(32)-C(33)	1.378(6)
C(33)-C(34)	1.379(5)
C(35)-C(40)	1.393(5)
C(35)-C(36)	1.402(5)
C(36)-C(37)	1.395(5)
C(36)-C(41)	1.521(5)

C(37)-C(38)	1.366(5)
C(38)-C(39)	1.384(6)
C(39)-C(40)	1.391(6)
C(40)-C(44)	1.543(5)
C(41)-C(43)	1.525(6)
C(41)-C(42)	1.529(5)
C(44)-C(46)	1.531(5)
C(44)-C(45)	1.552(6)
B(1)-F(3)	1.288(6)
B(1)-F(1)	1.321(6)
B(1)-F(2)	1.333(6)
B(1)-F(4)	1.386(6)
B(2)-F(8)	1.315(5)
B(2)-F(5)	1.363(5)
B(2)-F(6)	1.378(5)
B(2)-F(7)	1.385(5)
C(1)-N(1)-C(11)	129.8(3)
C(1)-N(1)-C(3)	109.3(3)
C(11)-N(1)-C(3)	120.9(3)
C(1)-N(2)-C(12)	124.7(3)
C(1)-N(2)-C(2)	108.8(3)
C(12)-N(2)-C(2)	122.7(3)
N(2)-C(1)-N(1)	114.3(3)
N(2)-C(2)-C(3)	102.6(3)

N(1)-C(3)-C(4)	109.6(3)
N(1)-C(3)-C(2)	100.8(3)
C(4)-C(3)-C(2)	117.7(3)
C(3)-C(4)-C(5)	109.2(3)
C(6)-C(5)-C(4)	112.9(3)
C(11)-C(6)-C(7)	117.7(4)
C(11)-C(6)-C(5)	122.3(4)
C(7)-C(6)-C(5)	120.0(4)
C(8)-C(7)-C(6)	121.7(4)
C(9)-C(8)-C(7)	119.5(4)
C(8)-C(9)-C(10)	120.6(4)
C(9)-C(10)-C(11)	118.9(4)
C(6)-C(11)-C(10)	121.7(4)
C(6)-C(11)-N(1)	118.1(3)
C(10)-C(11)-N(1)	120.2(3)
C(13)-C(12)-C(17)	123.9(4)
C(13)-C(12)-N(2)	118.4(3)
C(17)-C(12)-N(2)	117.6(3)
C(12)-C(13)-C(14)	116.6(3)
C(12)-C(13)-C(18)	124.1(3)
C(14)-C(13)-C(18)	119.3(3)
C(15)-C(14)-C(13)	121.1(4)
C(14)-C(15)-C(16)	119.9(4)
C(17)-C(16)-C(15)	121.5(4)
C(16)-C(17)-C(12)	116.9(3)

C(16)-C(17)-C(21)	120.2(3)
C(12)-C(17)-C(21)	123.0(3)
C(13)-C(18)-C(19)	112.0(3)
C(13)-C(18)-C(20)	112.0(3)
C(19)-C(18)-C(20)	110.5(3)
C(17)-C(21)-C(22)	111.9(3)
C(17)-C(21)-C(23)	110.0(3)
C(22)-C(21)-C(23)	110.4(3)
C(24)-N(3)-C(34)	129.2(3)
C(24)-N(3)-C(26)	110.0(3)
C(34)-N(3)-C(26)	120.8(3)
C(24)-N(4)-C(35)	123.8(3)
C(24)-N(4)-C(25)	110.0(3)
C(35)-N(4)-C(25)	124.3(3)
N(3)-C(24)-N(4)	113.5(3)
N(4)-C(25)-C(26)	103.0(3)
N(3)-C(26)-C(27)	109.1(3)
N(3)-C(26)-C(25)	102.8(3)
C(27)-C(26)-C(25)	117.4(3)
C(26)-C(27)-C(28)	108.5(3)
C(29)-C(28)-C(27)	113.0(3)
C(30)-C(29)-C(34)	116.3(4)
C(30)-C(29)-C(28)	120.6(4)
C(34)-C(29)-C(28)	123.1(4)
C(31)-C(30)-C(29)	122.2(4)

C(30)-C(31)-C(32)	120.1(4)
C(33)-C(32)-C(31)	119.4(4)
C(32)-C(33)-C(34)	120.1(4)
C(33)-C(34)-C(29)	121.8(4)
C(33)-C(34)-N(3)	121.4(4)
C(29)-C(34)-N(3)	116.8(4)
C(40)-C(35)-C(36)	122.7(4)
C(40)-C(35)-N(4)	118.5(3)
C(36)-C(35)-N(4)	118.7(3)
C(37)-C(36)-C(35)	117.2(3)
C(37)-C(36)-C(41)	119.8(3)
C(35)-C(36)-C(41)	123.0(3)
C(38)-C(37)-C(36)	120.6(4)
C(37)-C(38)-C(39)	121.7(4)
C(38)-C(39)-C(40)	119.8(4)
C(39)-C(40)-C(35)	117.9(4)
C(39)-C(40)-C(44)	119.7(3)
C(35)-C(40)-C(44)	122.4(4)
C(36)-C(41)-C(43)	109.9(3)
C(36)-C(41)-C(42)	112.6(3)
C(43)-C(41)-C(42)	110.6(3)
C(46)-C(44)-C(40)	111.3(3)
C(46)-C(44)-C(45)	109.2(3)
C(40)-C(44)-C(45)	110.1(3)
F(3)-B(1)-F(1)	112.8(4)

F(3)-B(1)-F(2)	117.1(5)
F(1)-B(1)-F(2)	112.9(5)
F(3)-B(1)-F(4)	101.1(5)
F(1)-B(1)-F(4)	105.9(5)
F(2)-B(1)-F(4)	105.5(4)
F(8)-B(2)-F(5)	112.5(4)
F(8)-B(2)-F(6)	109.0(4)
F(5)-B(2)-F(6)	108.3(3)
F(8)-B(2)-F(7)	109.6(4)
F(5)-B(2)-F(7)	110.4(4)
F(6)-B(2)-F(7)	106.7(4)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for *ent-16*. The anisotropicdisplacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
N(1)	21(2)	22(2)	19(2)	1(2)	-2(1)	1(1)
N(2)	26(2)	19(2)	19(2)	-2(1)	5(2)	-2(1)
C(1)	20(2)	23(2)	19(2)	0(2)	1(2)	-1(2)
C(2)	36(2)	19(2)	28(2)	7(2)	8(2)	-1(2)
C(3)	20(2)	20(2)	26(2)	5(2)	4(2)	2(2)
C(4)	45(3)	27(2)	37(3)	-5(2)	3(2)	-5(2)
C(5)	52(3)	31(3)	29(3)	-12(2)	9(2)	3(2)
C(6)	23(2)	26(2)	27(3)	-7(2)	1(2)	4(2)
C(7)	35(3)	32(3)	25(3)	-6(2)	3(2)	8(2)
C(8)	34(3)	62(4)	20(3)	-9(3)	2(2)	10(2)
C(9)	44(3)	39(3)	23(3)	8(2)	6(2)	-1(2)
C(10)	42(3)	34(3)	22(2)	2(2)	6(2)	-3(2)
C(11)	25(2)	24(2)	19(2)	1(2)	1(2)	-2(2)
C(12)	29(2)	17(2)	22(2)	3(2)	8(2)	-2(2)
C(13)	25(2)	17(2)	23(2)	-3(2)	5(2)	-4(2)
C(14)	27(2)	21(2)	34(3)	5(2)	3(2)	2(2)
C(15)	26(2)	30(2)	26(3)	-2(2)	8(2)	-1(2)
C(16)	25(2)	27(2)	19(2)	4(2)	4(2)	-5(2)
C(17)	21(2)	17(2)	25(2)	3(2)	7(2)	-3(2)
C(18)	24(2)	30(2)	31(3)	0(2)	3(2)	-7(2)

C(19)	25(3)	58(3)	34(3)	-6(2)	-3(2)	-13(2)
C(20)	57(3)	34(2)	30(3)	-5(2)	0(2)	0(2)
C(21)	22(2)	33(2)	19(2)	-2(2)	3(2)	3(2)
C(22)	26(3)	55(3)	37(3)	-3(2)	7(2)	-6(2)
C(23)	37(3)	41(3)	39(3)	7(2)	5(2)	8(2)
N(3)	26(2)	19(2)	21(2)	-3(2)	5(1)	0(1)
N(4)	26(2)	19(2)	16(2)	5(1)	5(2)	2(1)
C(24)	18(2)	19(2)	27(3)	-2(2)	-1(2)	-3(2)
C(25)	41(3)	18(2)	33(3)	-2(2)	10(2)	0(2)
C(26)	26(2)	20(2)	29(2)	-2(2)	7(2)	-3(2)
C(27)	35(3)	18(2)	35(3)	2(2)	9(2)	2(2)
C(28)	48(3)	32(3)	39(3)	-6(2)	15(2)	11(2)
C(29)	16(2)	41(3)	31(3)	-3(2)	2(2)	-2(2)
C(30)	33(3)	56(3)	29(3)	-15(3)	4(2)	7(2)
C(31)	44(3)	61(4)	23(3)	3(3)	8(2)	-2(2)
C(32)	43(3)	45(3)	30(3)	2(2)	3(2)	-4(2)
C(33)	39(3)	26(2)	20(2)	3(2)	2(2)	1(2)
C(34)	15(2)	44(3)	17(2)	-7(2)	6(2)	-3(2)
C(35)	20(2)	20(2)	22(2)	-1(2)	6(2)	1(2)
C(36)	30(2)	22(2)	20(2)	0(2)	2(2)	-1(2)
C(37)	28(3)	30(2)	23(3)	-4(2)	-5(2)	5(2)
C(38)	29(2)	23(2)	28(3)	-6(2)	7(2)	7(2)
C(39)	23(2)	33(2)	32(3)	-4(2)	9(2)	3(2)
C(40)	24(2)	21(2)	28(2)	5(2)	4(2)	1(2)
C(41)	25(2)	32(2)	23(2)	1(2)	4(2)	8(2)

C(42)	24(3)	44(3)	46(3)	-2(2)	4(2)	1(2)
C(43)	37(3)	33(2)	38(3)	14(2)	6(2)	8(2)
C(44)	27(2)	28(2)	21(2)	-7(2)	-3(2)	5(2)
C(45)	54(3)	36(3)	24(3)	0(2)	-7(2)	6(2)
C(46)	34(3)	38(2)	41(3)	-4(2)	-3(2)	-7(2)
B(1)	32(3)	44(3)	29(3)	-1(3)	2(2)	-11(3)
F(1)	192(4)	51(2)	46(2)	-4(2)	-26(2)	55(2)
F(2)	175(4)	88(2)	37(2)	-29(2)	0(2)	-18(2)
F(3)	189(5)	125(3)	93(3)	34(3)	-8(3)	-100(3)
F(4)	78(3)	192(5)	137(4)	-26(3)	6(3)	38(3)
B(2)	44(3)	10(2)	31(3)	4(2)	11(2)	-12(2)
F(5)	150(3)	37(2)	28(2)	10(1)	14(2)	2(2)
F(6)	80(2)	94(2)	45(2)	5(2)	-8(2)	-44(2)
F(7)	90(2)	28(1)	63(2)	2(1)	12(2)	16(1)
F(8)	45(2)	71(2)	145(3)	-3(2)	31(2)	6(2)

**Kristallstrukturdaten von (S)-2-Propyl-3,3*a*,4,5-tetrahydroimidazo[1,5-*a*]chinolin-2-ium
Tetrafluoroborat (19)**

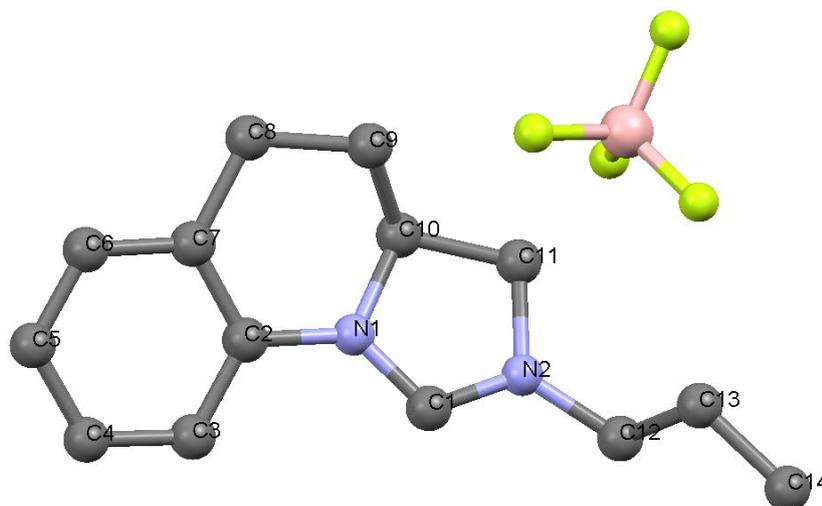


Table 1. Crystal data and structure refinement for **19**.

Identification code	kannen4 /AKA122	
Empirical formula	C ₁₄ H ₁₉ B F ₄ N ₂	
Formula weight	302.12	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P21	
Unit cell dimensions	a = 8.4308(2) Å	α = 90°.
	b = 7.56810(10) Å	β = 91.8730(18)°.
	c = 11.3910(2) Å	γ = 90°.
Volume	726.42(2) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.381 Mg/m ³	

Absorption coefficient	0.117 mm ⁻¹
F(000)	316
Crystal size	0.26 x 0.14 x 0.09 mm ³
Theta range for data collection	3.05 to 25.00°.
Index ranges	-10<=h<=9, -8<=k<=9, -13<=l<=13
Reflections collected	6412
Independent reflections	2444 [R(int) = 0.0136]
Completeness to theta = 25.00°	99.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9896 and 0.9702
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2444 / 1 / 191
Goodness-of-fit on F ²	1.070
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0293, wR2 = 0.0630
R indices (all data)	R1 = 0.0317, wR2 = 0.0638
Absolute structure parameter	-0.5(6)
Largest diff. peak and hole	0.157 and -0.140 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

for **19**. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
N(1)	7936(2)	6023(2)	7378(1)	23(1)
N(2)	7571(2)	4631(2)	5710(1)	22(1)
C(1)	7971(2)	6098(2)	6222(1)	22(1)
C(2)	8199(2)	7385(2)	8216(1)	22(1)
C(3)	9074(2)	8878(2)	7946(2)	26(1)
C(4)	9325(2)	10176(2)	8782(2)	30(1)
C(5)	8693(2)	9987(2)	9888(2)	32(1)
C(6)	7829(2)	8496(2)	10146(2)	30(1)
C(7)	7561(2)	7155(2)	9325(2)	25(1)
C(8)	6649(2)	5507(2)	9639(2)	32(1)
C(9)	6124(2)	4392(3)	8582(1)	30(1)
C(10)	7495(2)	4227(2)	7757(1)	23(1)
C(11)	7144(2)	3286(2)	6578(1)	25(1)
C(12)	7507(2)	4316(3)	4443(1)	27(1)
C(13)	5820(2)	4119(3)	3952(2)	35(1)
C(14)	5793(2)	4214(3)	2618(2)	44(1)
B(1)	1789(2)	4259(3)	6366(2)	27(1)
F(1)	1617(2)	5706(2)	7075(1)	58(1)
F(2)	1357(2)	4716(2)	5219(1)	52(1)
F(3)	793(1)	2933(1)	6733(1)	50(1)

F(4)	3310(1)	3647(2)	6393(1)	66(1)
------	---------	---------	---------	-------

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$] for **19**.

N(1)-C(1)	1.319(2)
N(1)-C(2)	1.418(2)
N(1)-C(10)	1.477(2)
N(2)-C(1)	1.293(2)
N(2)-C(12)	1.4628(19)
N(2)-C(11)	1.472(2)
C(2)-C(3)	1.389(2)
C(2)-C(7)	1.400(2)
C(3)-C(4)	1.379(2)
C(4)-C(5)	1.391(3)
C(5)-C(6)	1.380(3)
C(6)-C(7)	1.393(2)
C(7)-C(8)	1.514(2)
C(8)-C(9)	1.524(3)
C(9)-C(10)	1.518(2)
C(10)-C(11)	1.540(2)
C(12)-C(13)	1.519(2)
C(13)-C(14)	1.521(2)
B(1)-F(4)	1.363(2)

B(1)-F(1)	1.372(2)
B(1)-F(3)	1.382(2)
B(1)-F(2)	1.388(2)
C(1)-N(1)-C(2)	129.29(14)
C(1)-N(1)-C(10)	110.18(13)
C(2)-N(1)-C(10)	120.49(12)
C(1)-N(2)-C(12)	125.80(14)
C(1)-N(2)-C(11)	110.92(13)
C(12)-N(2)-C(11)	123.27(13)
N(2)-C(1)-N(1)	113.51(15)
C(3)-C(2)-C(7)	121.58(15)
C(3)-C(2)-N(1)	120.97(14)
C(7)-C(2)-N(1)	117.44(14)
C(4)-C(3)-C(2)	119.79(16)
C(3)-C(4)-C(5)	119.81(17)
C(6)-C(5)-C(4)	119.82(16)
C(5)-C(6)-C(7)	121.90(16)
C(6)-C(7)-C(2)	117.10(15)
C(6)-C(7)-C(8)	120.99(16)
C(2)-C(7)-C(8)	121.90(15)
C(7)-C(8)-C(9)	113.99(14)
C(10)-C(9)-C(8)	109.08(13)
N(1)-C(10)-C(9)	108.02(13)
N(1)-C(10)-C(11)	102.36(12)

C(9)-C(10)-C(11)	116.69(14)
N(2)-C(11)-C(10)	102.79(12)
N(2)-C(12)-C(13)	112.51(13)
C(12)-C(13)-C(14)	110.24(14)
F(4)-B(1)-F(1)	112.06(16)
F(4)-B(1)-F(3)	109.10(16)
F(1)-B(1)-F(3)	108.95(14)
F(4)-B(1)-F(2)	108.89(15)
F(1)-B(1)-F(2)	109.03(16)
F(3)-B(1)-F(2)	108.76(15)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

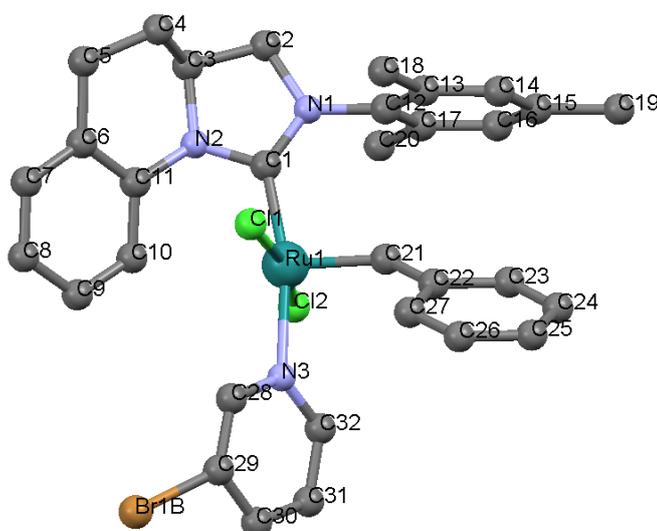
Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **19**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
N(1)	24(1)	23(1)	20(1)	0(1)	2(1)	-3(1)
N(2)	23(1)	24(1)	21(1)	-2(1)	2(1)	-1(1)
C(1)	18(1)	26(1)	21(1)	1(1)	2(1)	-2(1)
C(2)	20(1)	24(1)	22(1)	1(1)	-2(1)	3(1)
C(3)	28(1)	26(1)	24(1)	2(1)	-1(1)	0(1)
C(4)	31(1)	24(1)	35(1)	1(1)	-5(1)	1(1)

C(5)	31(1)	33(1)	31(1)	-10(1)	-7(1)	7(1)
C(6)	29(1)	39(1)	22(1)	-3(1)	-1(1)	9(1)
C(7)	21(1)	31(1)	23(1)	1(1)	-1(1)	5(1)
C(8)	31(1)	41(1)	24(1)	1(1)	7(1)	-2(1)
C(9)	28(1)	33(1)	29(1)	3(1)	6(1)	-6(1)
C(10)	24(1)	22(1)	23(1)	4(1)	1(1)	-1(1)
C(11)	24(1)	24(1)	27(1)	2(1)	2(1)	-1(1)
C(12)	32(1)	28(1)	21(1)	-4(1)	3(1)	-4(1)
C(13)	33(1)	44(1)	27(1)	3(1)	-3(1)	-7(1)
C(14)	50(1)	52(1)	30(1)	0(1)	-10(1)	-13(1)
B(1)	24(1)	28(1)	29(1)	1(1)	2(1)	4(1)
F(1)	101(1)	35(1)	38(1)	-9(1)	16(1)	-4(1)
F(2)	69(1)	56(1)	31(1)	3(1)	-9(1)	3(1)
F(3)	42(1)	37(1)	72(1)	6(1)	19(1)	-3(1)
F(4)	28(1)	75(1)	95(1)	12(1)	0(1)	8(1)

Kristallstrukturdaten von $\text{RuCl}_2((S)\text{-}2\text{-}(2,4,6\text{-trimethylphenyl})\text{-}1,2,3,3a,4,5\text{-hexahydroimidazo}[1,5\text{-}a]\text{chinolin-yliden})(=\text{CH-}o\text{-}O\text{iPr-C}_6\text{H}_4)$ (X) sind in der Dissertation von Stefan Eibauer beschrieben.^[43]

$[\text{RuCl}_2((S)\text{-}2\text{-}(2,4,6\text{-trimethylphenyl})\text{-}1,2,3,3a,4,5\text{-hexahydroimidazo}[1,5\text{-}a]\text{chinolin-yliden})(3\text{-bromopyridyl})(=\text{CH-C}_6\text{H}_5)]$ (Ru-10)



Durch Fehlordnungen im Kristall ergaben sich Unruhen in der Molekülstruktur im Bereich der Bromatome. Ungeordnete Lösungsmittelmoleküle wurden durch Anwendung des Programms SQUEEZE korrigiert.

Table 1. Crystal data and structure refinement for **Ru-10**.

Identification code	kannen7 / AKA289	
Empirical formula	C ₃₂ H ₃₂ Br Cl ₂ N ₃ Ru	
Formula weight	710.49	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P212121	
Unit cell dimensions	a = 9.3262(6) Å	α = 90°.
	b = 15.1182(6) Å	β = 90°.
	c = 23.8381(13) Å	γ = 90°.
Volume	3361.1(3) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.404 Mg/m ³	

Absorption coefficient	1.838 mm ⁻¹
F(000)	1432
Crystal size	0.41 x 0.12 x 0.11 mm ³
Theta range for data collection	3.37 to 25.00°.
Index ranges	-11<=h<=9, -17<=k<=17, -27<=l<=28
Reflections collected	27351
Independent reflections	5894 [R(int) = 0.0352]
Completeness to theta = 25.00°	99.6 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.8234 and 0.5195
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5894 / 27 / 372
Goodness-of-fit on F ²	1.060
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0250, wR2 = 0.0655
R indices (all data)	R1 = 0.0298, wR2 = 0.0663
Absolute structure parameter	0.018(10)
Largest diff. peak and hole	0.382 and -0.303 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **Ru-10**. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Ru(1)	8380(1)	7427(1)	8356(1)	18(1)
Br(1A)	11814(3)	9201(2)	6669(2)	63(1)
Br(1B)	12804(9)	8852(6)	6884(4)	72(2)
Br(1C)	12346(4)	9007(3)	6737(2)	67(1)
Cl(1)	7321(1)	8723(1)	7964(1)	29(1)
Cl(2)	9783(1)	6337(1)	8839(1)	25(1)
N(1)	6236(3)	7347(2)	9350(1)	22(1)
N(2)	7899(3)	8360(2)	9413(1)	22(1)
N(3)	9864(3)	7310(2)	7658(1)	25(1)
C(1)	7381(3)	7688(2)	9082(1)	19(1)
C(2)	5915(4)	7795(2)	9890(2)	31(1)
C(3)	6906(4)	8597(2)	9877(2)	25(1)
C(4)	6206(4)	9481(2)	9729(2)	30(1)
C(5)	7371(4)	10184(2)	9676(2)	30(1)
C(6)	8632(4)	9893(2)	9325(2)	25(1)
C(7)	9588(5)	10503(2)	9101(2)	37(1)
C(8)	10740(4)	10259(2)	8770(2)	38(1)
C(9)	10986(4)	9365(2)	8668(2)	31(1)
C(10)	10089(4)	8739(2)	8898(2)	25(1)
C(11)	8897(4)	9003(2)	9209(2)	23(1)
C(12)	5390(4)	6613(2)	9163(2)	21(1)
C(13)	4263(4)	6758(2)	8795(2)	25(1)
C(14)	3469(4)	6047(2)	8610(2)	29(1)
C(15)	3768(4)	5190(2)	8791(2)	33(1)
C(16)	4886(4)	5064(2)	9166(2)	30(1)
C(17)	5717(4)	5762(2)	9365(2)	24(1)
C(18)	3916(4)	7695(3)	8590(2)	38(1)
C(19)	2886(5)	4412(3)	8585(2)	57(1)
C(20)	6957(4)	5598(2)	9769(2)	32(1)
C(21)	7134(4)	6584(2)	8069(2)	22(1)
C(22)	6572(4)	6459(2)	7505(2)	22(1)
C(23)	5812(4)	5679(2)	7388(2)	31(1)
C(24)	5302(4)	5497(3)	6853(2)	37(1)
C(25)	5540(5)	6091(3)	6434(2)	41(1)

C(26)	6258(5)	6859(2)	6534(2)	40(1)
C(27)	6787(4)	7050(2)	7060(2)	29(1)
C(28)	10389(5)	8040(3)	7415(2)	37(1)
C(29)	11488(6)	8014(3)	7034(2)	59(2)
C(30)	12117(5)	7219(4)	6905(2)	61(2)
C(31)	11583(5)	6467(3)	7142(2)	47(1)
C(32)	10450(4)	6530(3)	7516(2)	31(1)

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$] for **Ru-10**.

Ru(1)-C(21)	1.856(3)
Ru(1)-C(1)	2.003(3)
Ru(1)-N(3)	2.172(3)
Ru(1)-Cl(1)	2.3845(9)
Ru(1)-Cl(2)	2.3982(9)
Br(1A)-Br(1C)	0.599(4)
Br(1A)-Br(1B)	1.181(9)
Br(1A)-C(29)	2.017(6)
Br(1B)-Br(1C)	0.599(7)
Br(1B)-C(29)	1.800(10)
Br(1C)-C(29)	1.843(6)
N(1)-C(1)	1.347(4)
N(1)-C(12)	1.433(4)
N(1)-C(2)	1.485(4)
N(2)-C(1)	1.375(4)
N(2)-C(11)	1.429(4)
N(2)-C(3)	1.488(4)
N(3)-C(28)	1.340(5)
N(3)-C(32)	1.343(5)
C(2)-C(3)	1.526(5)
C(3)-C(4)	1.528(5)
C(4)-C(5)	1.524(5)
C(5)-C(6)	1.508(5)
C(6)-C(7)	1.389(5)
C(6)-C(11)	1.396(5)
C(7)-C(8)	1.382(6)
C(8)-C(9)	1.392(5)
C(9)-C(10)	1.377(5)
C(10)-C(11)	1.396(5)
C(12)-C(13)	1.387(5)
C(12)-C(17)	1.407(5)
C(13)-C(14)	1.378(5)
C(13)-C(18)	1.533(5)
C(14)-C(15)	1.394(5)
C(15)-C(16)	1.387(5)
C(15)-C(19)	1.517(5)
C(16)-C(17)	1.392(5)

C(17)-C(20)	1.525(5)
C(21)-C(22)	1.454(5)
C(22)-C(27)	1.402(5)
C(22)-C(23)	1.403(5)
C(23)-C(24)	1.388(5)
C(24)-C(25)	1.362(6)
C(25)-C(26)	1.362(5)
C(26)-C(27)	1.379(5)
C(28)-C(29)	1.370(6)
C(29)-C(30)	1.374(7)
C(30)-C(31)	1.364(7)
C(31)-C(32)	1.385(6)
C(21)-Ru(1)-C(1)	99.35(14)
C(21)-Ru(1)-N(3)	93.43(13)
C(1)-Ru(1)-N(3)	166.89(12)
C(21)-Ru(1)-Cl(1)	99.25(10)
C(1)-Ru(1)-Cl(1)	89.09(9)
N(3)-Ru(1)-Cl(1)	91.77(8)
C(21)-Ru(1)-Cl(2)	92.66(10)
C(1)-Ru(1)-Cl(2)	88.57(9)
N(3)-Ru(1)-Cl(2)	87.90(8)
Cl(1)-Ru(1)-Cl(2)	168.09(3)
Br(1C)-Br(1A)-Br(1B)	9.9(9)
Br(1C)-Br(1A)-C(29)	64.7(7)
Br(1B)-Br(1A)-C(29)	62.2(6)
Br(1C)-Br(1B)-Br(1A)	9.9(9)
Br(1C)-Br(1B)-C(29)	84.6(10)
Br(1A)-Br(1B)-C(29)	82.4(6)
Br(1B)-Br(1C)-Br(1A)	160.2(17)
Br(1B)-Br(1C)-C(29)	76.6(10)
Br(1A)-Br(1C)-C(29)	98.2(7)
C(1)-N(1)-C(12)	125.8(3)
C(1)-N(1)-C(2)	113.4(3)
C(12)-N(1)-C(2)	120.8(3)
C(1)-N(2)-C(11)	122.5(3)
C(1)-N(2)-C(3)	112.7(3)
C(11)-N(2)-C(3)	119.6(3)
C(28)-N(3)-C(32)	117.8(3)

C(28)-N(3)-Ru(1)	119.7(2)
C(32)-N(3)-Ru(1)	121.7(2)
N(1)-C(1)-N(2)	106.8(3)
N(1)-C(1)-Ru(1)	134.7(2)
N(2)-C(1)-Ru(1)	118.5(2)
N(1)-C(2)-C(3)	102.9(3)
N(2)-C(3)-C(2)	101.6(3)
N(2)-C(3)-C(4)	107.7(3)
C(2)-C(3)-C(4)	116.2(3)
C(5)-C(4)-C(3)	108.9(3)
C(6)-C(5)-C(4)	113.5(3)
C(7)-C(6)-C(11)	116.7(3)
C(7)-C(6)-C(5)	121.4(3)
C(11)-C(6)-C(5)	121.9(3)
C(8)-C(7)-C(6)	122.8(3)
C(7)-C(8)-C(9)	119.2(4)
C(10)-C(9)-C(8)	119.8(4)
C(9)-C(10)-C(11)	120.0(3)
C(10)-C(11)-C(6)	121.4(3)
C(10)-C(11)-N(2)	120.3(3)
C(6)-C(11)-N(2)	118.2(3)
C(13)-C(12)-C(17)	121.7(3)
C(13)-C(12)-N(1)	119.5(3)
C(17)-C(12)-N(1)	118.8(3)
C(14)-C(13)-C(12)	119.1(3)
C(14)-C(13)-C(18)	120.4(3)
C(12)-C(13)-C(18)	120.5(3)
C(13)-C(14)-C(15)	121.3(4)
C(16)-C(15)-C(14)	118.5(3)
C(16)-C(15)-C(19)	120.7(4)
C(14)-C(15)-C(19)	120.8(4)
C(15)-C(16)-C(17)	122.3(3)
C(16)-C(17)-C(12)	117.1(3)
C(16)-C(17)-C(20)	120.9(3)
C(12)-C(17)-C(20)	121.9(3)
C(22)-C(21)-Ru(1)	131.0(3)
C(27)-C(22)-C(23)	117.2(3)
C(27)-C(22)-C(21)	124.4(3)
C(23)-C(22)-C(21)	118.4(3)

C(24)-C(23)-C(22)	121.4(4)
C(25)-C(24)-C(23)	119.3(3)
C(26)-C(25)-C(24)	120.8(4)
C(25)-C(26)-C(27)	121.0(4)
C(26)-C(27)-C(22)	120.3(3)
N(3)-C(28)-C(29)	122.4(4)
C(28)-C(29)-C(30)	119.6(4)
C(28)-C(29)-Br(1B)	128.5(5)
C(30)-C(29)-Br(1B)	106.3(5)
C(28)-C(29)-Br(1C)	123.8(4)
C(30)-C(29)-Br(1C)	116.2(4)
Br(1B)-C(29)-Br(1C)	18.9(2)
C(28)-C(29)-Br(1A)	112.0(4)
C(30)-C(29)-Br(1A)	128.1(3)
Br(1B)-C(29)-Br(1A)	35.5(3)
Br(1C)-C(29)-Br(1A)	17.10(14)
C(31)-C(30)-C(29)	118.7(4)
C(30)-C(31)-C(32)	119.2(4)
N(3)-C(32)-C(31)	122.2(4)

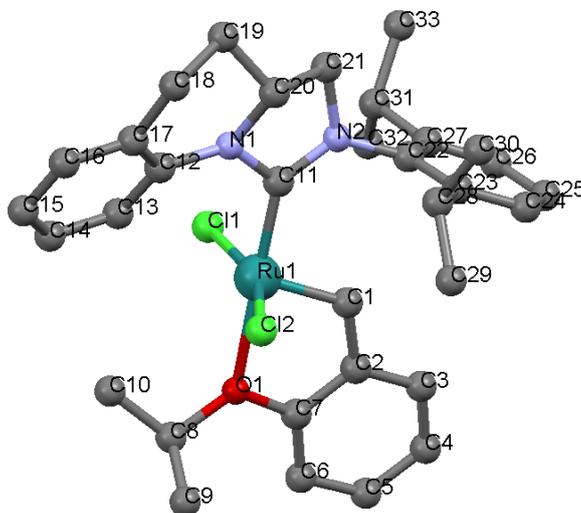
Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **Ru-10**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Ru(1)	21(1)	17(1)	17(1)	0(1)	2(1)	1(1)
Br(1A)	78(2)	56(1)	55(1)	7(1)	27(2)	-32(1)
Br(1B)	71(3)	70(3)	73(4)	4(2)	20(3)	-37(2)
Br(1C)	69(4)	70(3)	61(3)	6(2)	20(3)	-40(2)
Cl(1)	39(1)	21(1)	26(1)	2(1)	-5(1)	5(1)
Cl(2)	27(1)	26(1)	22(1)	1(1)	-1(1)	6(1)
N(1)	24(2)	24(2)	17(2)	-3(1)	4(1)	5(1)
N(2)	25(2)	25(2)	17(2)	0(1)	0(1)	-1(1)
N(3)	24(2)	29(2)	22(2)	-2(1)	3(1)	-3(1)
C(1)	20(2)	17(2)	18(2)	0(1)	-4(1)	4(1)
C(2)	37(2)	35(2)	23(2)	-6(2)	9(2)	-1(2)
C(3)	32(2)	26(2)	16(2)	-5(1)	3(2)	3(2)
C(4)	36(3)	30(2)	23(2)	-5(2)	0(2)	7(2)
C(5)	36(2)	25(2)	29(2)	-3(2)	-8(2)	7(2)
C(6)	32(2)	22(2)	22(2)	2(1)	-11(2)	0(2)
C(7)	46(3)	24(2)	39(3)	2(2)	-11(2)	1(2)
C(8)	37(3)	33(2)	43(3)	15(2)	-6(2)	-8(2)
C(9)	29(2)	38(2)	27(2)	5(2)	-4(2)	-4(2)
C(10)	28(2)	26(2)	21(2)	2(2)	-6(2)	-2(2)
C(11)	27(2)	25(2)	15(2)	2(1)	-5(2)	-1(1)
C(12)	21(2)	21(2)	21(2)	-2(1)	9(2)	-1(1)
C(13)	23(2)	32(2)	21(2)	1(2)	6(2)	3(2)
C(14)	22(2)	44(2)	23(2)	-3(2)	2(2)	1(2)
C(15)	35(3)	40(2)	23(2)	-10(2)	10(2)	-8(2)
C(16)	38(2)	28(2)	25(2)	-2(2)	12(2)	1(2)
C(17)	20(2)	28(2)	22(2)	2(2)	8(2)	4(2)
C(18)	29(2)	46(2)	38(2)	7(2)	-5(2)	11(2)
C(19)	69(4)	55(3)	46(3)	-17(2)	-6(2)	-21(2)
C(20)	28(3)	34(2)	33(2)	8(2)	4(2)	4(2)
C(21)	20(2)	19(2)	25(2)	0(1)	4(2)	3(1)
C(22)	19(2)	21(2)	27(2)	-6(1)	1(2)	1(2)
C(23)	29(2)	33(2)	31(2)	0(2)	8(2)	-8(2)
C(24)	34(2)	39(2)	38(3)	-14(2)	-1(2)	-13(2)
C(25)	47(3)	46(2)	29(3)	-8(2)	-16(2)	-10(2)

C(26)	56(3)	36(2)	29(3)	4(2)	-7(2)	-4(2)
C(27)	31(2)	24(2)	31(2)	1(2)	-4(2)	0(2)
C(28)	41(3)	44(2)	26(2)	-9(2)	8(2)	-16(2)
C(29)	65(4)	74(3)	36(3)	-18(2)	24(3)	-43(3)
C(30)	41(3)	99(4)	44(3)	-23(3)	26(2)	-22(3)
C(31)	38(3)	75(3)	28(3)	-17(2)	1(2)	12(3)
C(32)	28(2)	42(2)	22(2)	-6(2)	1(2)	4(2)

[RuCl₂((*rac*)-2-(2,6-diisopropylphenyl)-1,2,3,3*a*,4,5-hexahydroimidazo[1,5-*a*]chinolin-yliden)(=CH-*o*-O*i*Pr-C₆H₄)] (*rac*-Ru-12)



Durch Fehlordnungen im Kristall ergaben sich Unruhen in der Molekülstruktur im Bereich der Kohlenstoffatome C-19 und C-20.

Table 1. Crystal data and structure refinement for *rac*-Ru-12.

Identification code	kannen6 / AKA316	
Empirical formula	C ₃₃ H ₄₀ Cl ₂ N ₂ O Ru	
Formula weight	652.64	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /n	
Unit cell dimensions	a = 16.4943(12) Å	α = 90°.
	b = 12.1052(6) Å	β = 111.923(8)°.
	c = 16.9646(13) Å	γ = 90°.
Volume	3142.3(4) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.380 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.697 mm ⁻¹	
F(000)	1352	
Crystal size	0.44 x 0.27 x 0.24 mm ³	
Theta range for data collection	3.37 to 25.00°.	
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 19, -14 ≤ k ≤ 14, -20 ≤ l ≤ 19	
Reflections collected	22771	

Independent reflections	5535 [R(int) = 0.0678]
Completeness to $\theta = 25.00^\circ$	99.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.8506 and 0.7492
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	5535 / 0 / 378
Goodness-of-fit on F^2	1.148
Final R indices [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0505, wR2 = 0.1267
R indices (all data)	R1 = 0.0586, wR2 = 0.1300
Largest diff. peak and hole	0.754 and -1.305 e. \AA^{-3}

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for *rac*-Ru-12. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Ru(1)	7008(1)	6452(1)	4774(1)	22(1)
Cl(1)	6657(1)	6705(1)	5991(1)	30(1)
Cl(2)	7532(1)	5582(1)	3832(1)	33(1)
N(1)	8866(2)	6844(3)	5743(3)	35(1)
N(2)	8243(2)	8413(3)	5254(2)	26(1)
O(1)	5732(2)	5456(3)	4170(2)	27(1)
C(1)	6269(3)	7482(4)	4079(3)	25(1)
C(2)	5350(3)	7222(4)	3640(3)	26(1)
C(3)	4737(3)	8016(4)	3173(3)	32(1)
C(4)	3867(3)	7734(5)	2788(3)	35(1)
C(5)	3597(3)	6670(5)	2854(3)	35(1)
C(6)	4187(3)	5865(4)	3302(3)	31(1)
C(7)	5072(3)	6153(4)	3697(3)	27(1)
C(8)	5543(3)	4275(4)	4216(3)	32(1)
C(9)	5380(4)	3723(5)	3376(3)	44(1)
C(10)	6328(3)	3792(4)	4915(3)	36(1)
C(11)	8084(3)	7319(4)	5273(3)	25(1)
C(12)	9063(3)	5720(4)	5954(3)	30(1)
C(13)	8439(3)	5009(4)	6031(3)	38(1)
C(14)	8625(4)	3903(5)	6226(4)	49(1)
C(15)	9455(4)	3515(5)	6357(4)	57(2)
C(16)	10079(4)	4237(5)	6308(4)	58(2)
C(17)	9897(3)	5346(4)	6105(3)	36(1)
C(18)	10617(4)	6116(5)	6093(5)	56(2)
C(19)	10447(6)	7324(9)	6380(7)	28(3)
C(20)	9583(8)	7625(10)	5683(19)	29(4)
C(19A)	10222(6)	7242(9)	5664(7)	42(3)
C(20A)	9624(8)	7604(10)	6100(20)	33(4)
C(21)	9157(3)	8711(4)	5775(3)	32(1)
C(22)	7685(3)	9233(4)	4701(3)	25(1)
C(23)	7704(3)	9369(4)	3889(3)	30(1)
C(24)	7153(4)	10150(4)	3357(3)	42(1)
C(25)	6596(4)	10776(5)	3617(4)	48(1)
C(26)	6596(4)	10642(4)	4429(3)	42(1)

C(27)	7144(3)	9880(4)	4994(3)	33(1)
C(28)	8310(3)	8683(4)	3585(3)	34(1)
C(29)	7826(3)	8112(4)	2735(3)	36(1)
C(30)	9046(4)	9413(6)	3537(4)	54(2)
C(31)	7165(4)	9768(4)	5894(3)	37(1)
C(32)	6242(4)	9665(5)	5903(4)	48(1)
C(33)	7648(4)	10756(5)	6428(3)	49(1)

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$] for *rac*-Ru-12.

Ru(1)-C(1)	1.833(5)
Ru(1)-C(11)	1.962(4)
Ru(1)-O(1)	2.308(3)
Ru(1)-Cl(2)	2.3342(11)
Ru(1)-Cl(1)	2.3614(11)
N(1)-C(11)	1.364(6)
N(1)-C(12)	1.414(6)
N(1)-C(20A)	1.487(14)
N(1)-C(20)	1.548(16)
N(2)-C(11)	1.352(6)
N(2)-C(22)	1.438(6)
N(2)-C(21)	1.479(6)
O(1)-C(7)	1.374(6)
O(1)-C(8)	1.471(6)
C(1)-C(2)	1.452(6)
C(2)-C(7)	1.389(7)
C(2)-C(3)	1.405(7)
C(3)-C(4)	1.380(7)
C(4)-C(5)	1.380(8)
C(5)-C(6)	1.387(7)
C(6)-C(7)	1.404(6)
C(8)-C(9)	1.506(7)
C(8)-C(10)	1.509(7)
C(12)-C(17)	1.379(7)
C(12)-C(13)	1.385(7)
C(13)-C(14)	1.385(8)
C(14)-C(15)	1.385(9)
C(15)-C(16)	1.376(9)
C(16)-C(17)	1.391(8)
C(17)-C(18)	1.514(8)
C(18)-C(19A)	1.568(12)
C(18)-C(19)	1.599(12)
C(19)-C(20)	1.52(2)
C(20)-C(21)	1.526(14)
C(19A)-C(20A)	1.50(3)
C(20A)-C(21)	1.542(15)
C(22)-C(23)	1.400(6)

C(22)-C(27)	1.410(6)
C(23)-C(24)	1.387(7)
C(23)-C(28)	1.529(6)
C(24)-C(25)	1.383(7)
C(25)-C(26)	1.388(7)
C(26)-C(27)	1.394(7)
C(27)-C(31)	1.521(6)
C(28)-C(29)	1.527(7)
C(28)-C(30)	1.529(7)
C(31)-C(33)	1.531(8)
C(31)-C(32)	1.534(7)
C(1)-Ru(1)-C(11)	101.0(2)
C(1)-Ru(1)-O(1)	78.00(16)
C(11)-Ru(1)-O(1)	178.96(16)
C(1)-Ru(1)-Cl(2)	101.14(13)
C(11)-Ru(1)-Cl(2)	91.70(12)
O(1)-Ru(1)-Cl(2)	88.24(8)
C(1)-Ru(1)-Cl(1)	98.83(13)
C(11)-Ru(1)-Cl(1)	91.82(12)
O(1)-Ru(1)-Cl(1)	88.61(8)
Cl(2)-Ru(1)-Cl(1)	158.66(5)
C(11)-N(1)-C(12)	129.2(4)
C(11)-N(1)-C(20A)	116.4(7)
C(12)-N(1)-C(20A)	114.4(7)
C(11)-N(1)-C(20)	106.4(7)
C(12)-N(1)-C(20)	119.7(6)
C(20A)-N(1)-C(20)	26.1(4)
C(11)-N(2)-C(22)	127.5(4)
C(11)-N(2)-C(21)	112.8(4)
C(22)-N(2)-C(21)	118.9(4)
C(7)-O(1)-C(8)	119.4(3)
C(7)-O(1)-Ru(1)	109.3(3)
C(8)-O(1)-Ru(1)	131.3(3)
C(2)-C(1)-Ru(1)	119.9(3)
C(7)-C(2)-C(3)	119.4(4)
C(7)-C(2)-C(1)	118.3(4)
C(3)-C(2)-C(1)	122.3(4)
C(4)-C(3)-C(2)	120.0(5)

C(3)-C(4)-C(5)	120.2(5)
C(4)-C(5)-C(6)	121.2(4)
C(5)-C(6)-C(7)	118.6(5)
O(1)-C(7)-C(2)	113.8(4)
O(1)-C(7)-C(6)	125.6(4)
C(2)-C(7)-C(6)	120.7(4)
O(1)-C(8)-C(9)	110.3(4)
O(1)-C(8)-C(10)	106.4(4)
C(9)-C(8)-C(10)	111.7(4)
N(2)-C(11)-N(1)	106.1(4)
N(2)-C(11)-Ru(1)	131.8(3)
N(1)-C(11)-Ru(1)	122.1(3)
C(17)-C(12)-C(13)	120.3(5)
C(17)-C(12)-N(1)	118.8(4)
C(13)-C(12)-N(1)	120.9(4)
C(12)-C(13)-C(14)	121.1(5)
C(13)-C(14)-C(15)	118.9(6)
C(16)-C(15)-C(14)	119.5(6)
C(15)-C(16)-C(17)	122.1(5)
C(12)-C(17)-C(16)	118.0(5)
C(12)-C(17)-C(18)	121.9(5)
C(16)-C(17)-C(18)	120.0(5)
C(17)-C(18)-C(19A)	110.4(5)
C(17)-C(18)-C(19)	109.4(5)
C(19A)-C(18)-C(19)	42.0(5)
C(20)-C(19)-C(18)	101.7(9)
C(19)-C(20)-C(21)	117.5(15)
C(19)-C(20)-N(1)	108.7(16)
C(21)-C(20)-N(1)	97.3(9)
C(20A)-C(19A)-C(18)	105.0(10)
N(1)-C(20A)-C(19A)	103.0(15)
N(1)-C(20A)-C(21)	99.2(9)
C(19A)-C(20A)-C(21)	114.1(18)
N(2)-C(21)-C(20)	97.7(6)
N(2)-C(21)-C(20A)	105.3(6)
C(20)-C(21)-C(20A)	25.9(4)
C(23)-C(22)-C(27)	122.1(4)
C(23)-C(22)-N(2)	118.6(4)
C(27)-C(22)-N(2)	119.3(4)

C(24)-C(23)-C(22)	118.1(4)
C(24)-C(23)-C(28)	120.1(4)
C(22)-C(23)-C(28)	121.8(4)
C(25)-C(24)-C(23)	121.2(5)
C(24)-C(25)-C(26)	120.0(5)
C(25)-C(26)-C(27)	121.3(5)
C(26)-C(27)-C(22)	117.3(4)
C(26)-C(27)-C(31)	121.0(4)
C(22)-C(27)-C(31)	121.6(4)
C(29)-C(28)-C(30)	110.9(4)
C(29)-C(28)-C(23)	112.8(4)
C(30)-C(28)-C(23)	109.6(4)
C(27)-C(31)-C(33)	109.6(4)
C(27)-C(31)-C(32)	111.5(4)
C(33)-C(31)-C(32)	110.9(4)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for *rac-Ru-12*. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Ru(1)	21(1)	26(1)	21(1)	-1(1)	10(1)	-1(1)
Cl(1)	30(1)	38(1)	27(1)	-4(1)	17(1)	-7(1)
Cl(2)	37(1)	37(1)	33(1)	-6(1)	21(1)	0(1)
N(1)	18(2)	30(2)	51(3)	-1(2)	4(2)	0(2)
N(2)	23(2)	28(2)	27(2)	-1(2)	10(2)	-4(2)
O(1)	23(2)	33(2)	26(2)	-1(1)	9(1)	-3(1)
C(1)	26(2)	28(2)	27(2)	-1(2)	16(2)	0(2)
C(2)	25(2)	36(3)	20(2)	-2(2)	12(2)	1(2)
C(3)	36(3)	40(3)	22(2)	0(2)	14(2)	2(2)
C(4)	26(2)	52(3)	25(2)	-1(2)	6(2)	11(2)
C(5)	20(2)	59(3)	25(2)	-11(2)	5(2)	-3(2)
C(6)	27(2)	41(3)	28(2)	-6(2)	12(2)	-7(2)
C(7)	25(2)	38(3)	21(2)	-2(2)	12(2)	-2(2)
C(8)	33(3)	31(3)	37(3)	-4(2)	20(2)	-7(2)
C(9)	45(3)	48(3)	41(3)	-13(3)	18(3)	0(3)
C(10)	43(3)	32(3)	35(3)	1(2)	16(2)	-3(2)
C(11)	22(2)	32(2)	23(2)	-4(2)	12(2)	-3(2)
C(12)	27(2)	36(3)	23(2)	-1(2)	6(2)	5(2)
C(13)	28(3)	37(3)	43(3)	4(2)	9(2)	3(2)
C(14)	45(3)	40(3)	53(3)	5(3)	8(3)	-5(3)
C(15)	52(4)	39(3)	64(4)	12(3)	5(3)	14(3)
C(16)	39(3)	47(4)	80(5)	9(3)	12(3)	18(3)
C(17)	28(3)	42(3)	35(3)	0(2)	7(2)	5(2)
C(18)	31(3)	55(4)	86(5)	10(3)	25(3)	11(3)
C(19)	13(5)	41(6)	27(7)	-2(4)	4(4)	-1(4)
C(20)	23(6)	38(6)	24(10)	0(6)	6(6)	-2(4)
C(19A)	28(6)	57(7)	46(7)	-9(5)	19(5)	0(5)
C(20A)	32(6)	38(6)	29(10)	3(6)	11(6)	-5(5)
C(21)	25(2)	33(3)	36(3)	1(2)	8(2)	-2(2)
C(22)	25(2)	23(2)	28(2)	-4(2)	11(2)	-5(2)
C(23)	35(3)	27(2)	30(2)	-2(2)	16(2)	-5(2)
C(24)	64(4)	34(3)	34(3)	5(2)	28(3)	8(3)
C(25)	69(4)	39(3)	40(3)	14(2)	26(3)	21(3)
C(26)	53(3)	36(3)	41(3)	3(2)	23(3)	16(3)

C(27)	37(3)	35(3)	28(2)	-2(2)	14(2)	-2(2)
C(28)	36(3)	42(3)	27(2)	-1(2)	16(2)	1(2)
C(29)	44(3)	37(3)	34(3)	0(2)	22(2)	2(2)
C(30)	45(3)	78(4)	50(3)	-19(3)	30(3)	-19(3)
C(31)	46(3)	39(3)	31(3)	0(2)	21(2)	9(2)
C(32)	55(4)	56(4)	44(3)	4(3)	30(3)	9(3)
C(33)	52(3)	57(4)	36(3)	-7(3)	15(3)	8(3)

3. Literaturverzeichnis

- [1] a) A. W. Anderson, N. G. Merckling, *E. I. du Pont de Nemours & Co.*, US2721189, **1955**; b) H. S. Eleuterio, *E. I. du Pont de Nemours & Co.*, DE1072811, **1960**; c) H. S. Eleuterio, *J. Mol. Catal.* **1991**, *65*, 55-61.
- [2] N. Calderon, H. Y. Chen, K. W. Scott, *Tetrahedron Lett.* **1967**, *8*, 3327-3329.
- [3] a) R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 98-104; b) J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, **1987**.
- [4] J. L. Herisson, Y. Chauvin, *Makromol. Chem.* **1971**, *141*, 161-176.
- [5] a) J. Feldman, J. S. Murdzek, W. M. Davis, R. R. Schrock, *Organometallics* **1989**, *8*, 2260-2265; b) R. R. Schrock, J. S. Murdzek, G. C. Bazan, J. Robbins, M. DiMare, M. O'Regan, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3875-3886; c) G. C. Bazan, E. Khosravi, R. R. Schrock, W. J. Feast, V. C. Gibson, M. B. O'Regan, J. K. Thomas, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8378-8387; d) G. C. Bazan, J. H. Oskam, H. N. Cho, L. Y. Park, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6899-6907; e) G. C. Fu, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5426-5427; f) G. C. Fu, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7324-7325.
- [6] R. H. Grubbs, *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* **1994**, *A31*, 1829-1833.
- [7] a) B. M. Novak, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7542-7543; b) B. M. Novak, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 960-961.
- [8] a) S. T. Nguyen, L. K. Johnson, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3974-3975; b) L. K. Johnson, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8130-8145; c) G. C. Fu, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9856-9857; d) S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9858-9859.
- [9] a) P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, *34*, 2039-2041; b) T. E. Wilhelm, T. R. Belderrain, S. N. Brown, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1997**, *16*, 3867-3869; c) V. Bohrsch, S. Blechert, *Chem. Unserer Zeit* **2005**, *39*, 379-380; d) K. C. Nicolaou, P. G. Bulger, D. Sarlah, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 4490-4527; e) R. H. Grubbs, *Handbook of Metathesis*, Wiley VCH, Weinheim, **2003**.
- [10] a) M. S. Sanford, M. Ulman, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 749-750; b) M. S. Sanford, J. A. Love, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6543-6554; c) E. L. Dias, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3887-3897.
- [11] a) C. Adlhart, C. Hinderling, H. Baumann, P. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8204-8214; b) L. Cavallo, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8965-8973; c) O. M. Aagaard, R. J. Meier, F. Buda, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7174-7182; d) J. A. Tallarico, P. J. Bonitatebus, Jr., M. L. Snapper, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7157-7158; e) J. A. Tallarico, M. L. Randall, M. L. Snapper, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 16511-16520; f) C. Adlhart, P. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3496-3510.
- [12] P. Schwab, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 100-110.
- [13] J. Tornatzky, A. Kannenberg, S. Blechert, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 8215-8225.
- [14] S. Diez-Gonzalez, *N-Heterocyclic Carbenes*, RSC Publishing, Cambridge, **2011**.
- [15] a) T. Weskamp, F. J. Kohl, W. Hieringer, D. Gleich, W. A. Herrmann, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 2416-2419; b) L. Ackermann, A. Furstner, T. Weskamp, F. J. Kohl, W. A. Herrmann, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4787-4790.
- [16] a) A. K. Chatterjee, J. P. Morgan, M. Scholl, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3783-3784; b) A. K. Chatterjee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1751-1753; c) A. K. Chatterjee, D. P. Sanders, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1939-1942.
- [17] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313-348.
- [18] a) R. A. Kelly, III, H. Clavier, S. Giudice, N. M. Scott, E. D. Stevens, J. Bordner, I. Samardjiev, C. D. Hoff, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2008**, *27*, 202-210; b) A. Poater, B. Cosenza, A. Correa, S. Giudice, F. Ragone, V. Scarano, L. Cavallo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1759-1766.

- [19] a) H.-J. Schanz, L. Jafarpour, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **1999**, *18*, 5187-5190; b) A. Fürstner, O. Guth, A. Düffels, G. Seidel, M. Liebl, B. Gabor, R. Mynott, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4811-4820; c) F. Boeda, H. Clavier, S. P. Nolan, *Chem. Commun.* **2008**, 2726-2740.
- [20] J. S. Kingsbury, J. P. A. Harrity, P. J. Bonitatebus, Jr., A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 791-799.
- [21] a) S. Gessler, S. Randl, S. Blechert, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 9973-9976; b) S. B. Garber, J. S. Kingsbury, B. L. Gray, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8168-8179.
- [22] a) Y. Chauvin, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 27-33; b) R. R. Schrock, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 41-53; c) R. H. Grubbs, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 34-40.
- [23] a) G. C. Vougioukalakis, R. H. Grubbs, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1746-1787; b) A. H. Hoveyda, A. R. Zhugralin, *Nature* **2007**, *450*, 243-251; c) S. J. Connon, S. Blechert, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 1900-1923.
- [24] a) B. K. Keitz, K. Endo, P. R. Patel, M. B. Herbert, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 693-699; b) P. Liu, X. Xu, X. Dong, B. K. Keitz, M. B. Herbert, R. H. Grubbs, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 1464-1467; c) M. Yu, I. Ibrahim, M. Hasegawa, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2788-2799; d) R. K. M. Khan, R. V. O'Brien, S. Torker, B. Li, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 12774-12779.
- [25] A. H. Hoveyda, S. J. Malcolmson, S. J. Meek, A. R. Zhugralin, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 34-44.
- [26] O. Fujimura, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2499-2500.
- [27] R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 4592-4633.
- [28] a) E. S. Sattely, S. J. Meek, S. J. Malcolmson, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 943-953; b) S. J. Malcolmson, S. J. Meek, E. S. Sattely, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *Nature* **2008**, *456*, 933-937.
- [29] a) D. G. Gillingham, O. Kataoka, S. B. Garber, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12288-12290; b) T. W. Funk, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4998-5001; c) D. G. Gillingham, A. H. Hoveyda, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 3860-3864.
- [30] a) F. Grisi, C. Costabile, E. Gallo, A. Mariconda, C. Tedesco, P. Longo, *Organometallics* **2008**, *27*, 4649-4656; b) B. K. Keitz, R. H. Grubbs, *Organometallics* **2009**, *29*, 403-408.
- [31] T. W. Funk, J. M. Berlin, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1840-1846.
- [32] T. J. Seiders, D. W. Ward, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3225-3228.
- [33] J. M. Berlin, S. D. Goldberg, R. H. Grubbs, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 7591-7595.
- [34] a) J. J. Van Veldhuizen, S. B. Garber, J. S. Kingsbury, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4954-4955; b) J. J. Van Veldhuizen, D. G. Gillingham, S. B. Garber, O. Kataoka, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12502-12508.
- [35] J. J. Van Veldhuizen, J. E. Campbell, R. E. Giudici, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6877-6882.
- [36] R. E. Giudici, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3824-3825.
- [37] a) K. Vehlow, S. Maechling, S. Blechert, *Organometallics* **2005**, *25*, 25-28; b) P.-A. Fournier, S. K. Collins, *Organometallics* **2007**, *26*, 2945-2949; c) P.-A. Fournier, J. Savoie, B. Stenne, M. Bédard, A. Grandbois, S. K. Collins, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 8690-8695; d) A. Grandbois, S. K. Collins, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 9323-9329; e) J. Savoie, B. Stenne, S. K. Collins, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 1826-1832; f) B. Stenne, J. Timperio, J. Savoie, T. Dudding, S. K. Collins, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2032-2035; g) M. Lichtenheldt, D. Wang, K. Vehlow, I. Reinhardt, C. Kühnel, U. Decker, S. Blechert, M. R. Buchmeiser, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 9451-9457.
- [38] S. Tiede, A. Berger, D. Schlesiger, D. Rost, A. Lühl, S. Blechert, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 3972-3975.
- [39] a) G. Occhipinti, H.-R. Bjorsvik, V. R. Jensen, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6952-6964; b) K. M. Kuhn, J.-B. Bourg, C. K. Chung, S. C. Virgil, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5313-5320; c) I. C. Stewart, D. Benitez, D. J. O'Leary, E. Tkatchouk, M. W. Day, W. A. Goddard, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1931-1938; d) F. Grisi, A. Mariconda, C. Costabile, V.

- Bertolasi, P. Longo, *Organometallics* **2009**, *28*, 4988-4995; e) F. Ragone, A. Poater, L. Cavallo, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4249-4258.
- [40] K. Vehlow, S. Gessler, S. Blechert, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 8082-8085.
- [41] S. Katayama, N. Ae, R. Nagata, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 4295-4299.
- [42] R. Nagata, N. Tanno, T. Kodo, N. Ae, H. Yamaguchi, T. Nishimura, F. Antoku, T. Tatsuno, T. Kato, *J. Med. Chem.* **1994**, *37*, 3956-3968.
- [43] S. Eibauer, *Beiträge zur Entwicklung und Anwendung von Metathesekatalysatoren*, Dissertation, TU-Berlin, **2008**.
- [44] M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953-956.
- [45] a) J. J. Posakony, T. J. Tewson, *Synthesis* **2002**, 859-864; b) A. Ghosh, J. E. Sieser, S. Caron, M. Couturier, K. Dupont-Gaudet, M. Girardin, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 1258-1261; c) T. L. May, M. K. Brown, A. H. Hoveyda, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 7358-7362; d) L. Benhamou, E. Chardon, G. Lavigne, S. p. Bellemin-Laponnaz, V. César, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2705-2733.
- [46] S. Tiede, *Entwicklung neuer chiraler N-heterocyclischer Carbenliganden auf Aminosäurebasis und deren Einsatz in der asymmetrischen Metathese und 1,4-Addition*, TU-Berlin, Dissertation, **2010**.
- [47] A. Kannenberg, D. Rost, S. Eibauer, S. Tiede, S. Blechert, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 3299-3302.
- [48] a) A. Fuerstner, L. Ackermann, B. Gabor, R. Goddard, C. W. Lehmann, R. Mynott, F. Stelzer, O. R. Thiel, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3236-3253; b) F. C. Courchay, J. C. Sworen, K. B. Wagener, *Macromolecules* **2003**, *36*, 8231-8239.
- [49] M. Porta, Dissertation, TU-Berlin, **2011**.
- [50] A. J. Arduengo, III, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11027-11028.
- [51] D. Rost, M. Porta, S. Gessler, S. Blechert, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 5968-5971.
- [52] D. Rost, *Entwicklung neuer chiraler und achiraler Ruthenium(prä)katalysatoren für die Olefinmetathese*, Dissertation, TU-Berlin, **2009**.
- [53] A. Kannenberg, *Beiträge zur Synthese chiraler Metathesekatalysatoren*, Diplomarbeit, TU-Berlin, **2008**.
- [54] O. Winkelmann, C. Naether, U. Luening, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 923-932.
- [55] L. Jafarpour, A. C. Hillier, S. P. Nolan, *Organometallics* **2002**, *21*, 442-444.
- [56] S. H. Hong, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3508-3509.
- [57] a) H. Wakamatsu, S. Blechert, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 2403-2405; b) H. Wakamatsu, S. Blechert, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 794-796.
- [58] a) J. A. Love, J. P. Morgan, T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 4035-4037; b) K. Vehlow, M. Lichtenheldt, D. Wang, S. Blechert, M. R. Buchmeiser, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **2010**, *296*, 44-48.
- [59] a) C. A. Urbina-Blanco, A. Leitgeb, C. Slugovc, X. Bantreil, H. Clavier, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 5045-5053; b) C. A. Urbina-Blanco, S. Manzini, J. P. Gomes, A. Doppiu, S. P. Nolan, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5022-5024.
- [60] S. Leuthaeusser, V. Schmidts, C. M. Thiele, H. Plenio, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 5465-5481.
- [61] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme, Stuttgart, **2005**.
- [62] K. Vehlow, S. Maechling, S. Blechert, *Organometallics* **2006**, *25*, 25-28.
- [63] M. F. Schneider, S. Blechert, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1996**, *35*, 411-412.
- [64] M. F. Schneider, N. Lucas, J. Velder, S. Blechert, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, *36*, 257-259.
- [65] D. S. La, E. S. Sattely, J. G. Ford, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7767-7778.
- [66] J. M. Berlin, S. D. Goldberg, R. H. Grubbs, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 7591-7595.
- [67] G. A. Cortez, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 4534-4538.
- [68] a) M. Ishikura, M. Saijo, A. Hino, *Heterocycles* **2003**, *59*, 573-585; b) M. Ishikura, M. Hasunuma, K. Yanada, *Heterocycles* **2005**, *65*, 2587-2592.

- [69] D. Schlesiger, *Entwicklung neuer chiraler Metathesekatalysatoren*, Dissertation, TU-Berlin, Berlin, **2012**.
- [70] T. Droege, F. Glorius, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 6940-6952.
- [71] a) K. Endo, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8525-8527; b) B. K. Keitz, K. Endo, M. B. Herbert, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9686-9688; c) B. K. Keitz, K. Endo, P. R. Patel, M. B. Herbert, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *134*, 693-699.
- [72] D. L. Boger, D. Yohannes, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2498-2502.
- [73] I. N. Tarabara, A. O. Kas'yan, O. V. Krishchik, S. V. Shishkina, O. V. Shishkin, L. I. Kas'yan, *Russ. J. Org. Chem.* **2002**, *38*, 1299-1308.
- [74] K. Vehlow, M. Porta, S. Blechert, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 803-806.
- [75] a) S. Belyny, S. Eibauer, S. Maechling, S. Blechert, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 1900-1903; b) N. M. Neisius, B. Plietker, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 3218-3227.
- [76] a) P. Borsting, P. Nielsen, *Chem. Commun.* **2002**, 2140-2141; b) B. Schmidt, S. Krehl, V. Sotelo-Meza, *Synthesis* **2012**, *44*, 1603,1613.
- [77] B. Schmidt, O. Kunz, *Synlett* **2012**, *23*, 851-854.
- [78] D. V. McGrath, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1994**, *13*, 224-235.
- [79] a) A. E. Sutton, B. A. Seigal, D. F. Finnegan, M. L. Snapper, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13390-13391; b) B. Schmidt, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, *2003*, 816-819; c) M. B. Dinger, J. C. Mol, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2827-2833.
- [80] S. C. Schürer, *Beiträge zur Weiterentwicklung der Olefinmetathese: Kombinatorische Synthese und neue Katalysatoren*, Dissertation, TU-Berlin, **2000**.
- [81] C. Schaudt, *Sequenzielle Katalyse: Olefinmetathese, Isomerisierung, Oxidation und Cyclisierung-Im Eintopf-Verfahren zu pharmakologisch relevanten Heterocyclen*, Dissertation, TU-Berlin, **2008**.
- [82] a) T. M. Trnka, J. P. Morgan, M. S. Sanford, T. E. Wilhelm, M. Scholl, T.-L. Choi, S. Ding, M. W. Day, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2546-2558; b) D. Banti, J. C. Mol, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3113-3116.
- [83] M. B. Dinger, J. C. Mol, *Organometallics* **2003**, *22*, 1089-1095.
- [84] J. Louie, R. H. Grubbs, *Organometallics* **2002**, *21*, 2153-2164.
- [85] M. P. Paradisi, A. Romeo, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1977**, 596-600.
- [86] S. Sato, H. Watanabe, M. Asami, *Tetrahedron: Asymmetry* **2000**, *11*, 4329-4340.
- [87] S. Anas, C. Sarika, R. Rajan, K. V. Radhakrishnan, *Indian J. Chem., Sect B* **2008**, *47B*, 1063-1070.
- [88] R. L. Rogers, J. L. Moore, T. Rovis, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 9301-9304.
- [89] C. S. Yi, D. W. Lee, Y. Chen, *Organometallics* **1999**, *18*, 2043-2045.
- [90] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97; SHELXL-97, Programme zur Kristallstrukturlösung*, Universität Göttingen, **1997**.