ENTWICKLUNG NEUER CHIRALER Rutheniumkatalysatoren und deren Anwendung in der asymmetrischen Olefinmetathese

vorgelegt von Diplom-Chemikerin Anke Berger Berlin

Von der Fakultät II – Mathematik und Naturwissenschaften - Institut für Chemie der TECHNISCHEN UNIVERSITÄT BERLIN zur Erlangung des akademischen Grades

> Doktor der Naturwissenschaften – Dr. rer. nat. –

> > genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. rer. nat. Andreas Grohmann Erster Berichter: Prof. Dr. rer. nat. Siegfried Blechert Zweiter Berichter: Prof. Dr. rer. nat. Bernd Schmidt

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 04.01.2013

Berlin 2013 D 83

ZUSAMMENFASSUNG

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit gelang es ausgehend von der Aminosäure L-Valin neun neue chirale N-heterocyclische Carbenliganden (NHC) zu synthetisieren. Diese weisen als neues Strukturmotiv eine C1-Symmetrie und eine Monosubstitution im Rückgrat des NHC-Liganden auf. Die entwickelte hoch flexible Syntheseroute ermöglicht es, sowohl den NHC-Rückgratsubstituenten, als auch die beiden N-Substituenten des NHC-Liganden unabhängig voneinander zu variieren. Dadurch kann eine Vielzahl an sterisch und elektronisch unterschiedlichen Liganden generiert werden. Die Liganden wurden für die Darstellung chiraler diverser neuartiger, Rutheniumkomplexe genutzt, wobei die erhaltenen Kristallstrukturen Aufschluss über die Orientierung der chiralen Liganden im Rutheniumkomplex geben. Die synthetisierten Komplexe zeichnen sich durch eine außerordentlich gute Stabilität sowohl im festen Zustand, als auch in Lösung aus.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde die Reaktivität und Selektivität der entwickelten Katalysatoren in der asymmetrischen Olefinmetathese untersucht. Zunächst wurden die synthetisierten Katalysatoren in der *asymmetrischen Ringschlussmetathese (ARCM)* untersucht, wobei **Ru-13** mit 66 % *ee* das beste Ergebnis lieferte. Bei der *asymmetrischen Ringöffnungskreuzmetathese (AROCM)* von Norbornenderivaten mit Styrol wurden exzellente *E*-Selektivitäten (bis >30:1) und sehr hohe Enantioselektivitäten (bis 92 % *ee*) beobachtet. Es war möglich die AROCM-Reaktion sogar mit 0.01 mol% des Rutheniumkomplexes **Ru-13** zu katalysieren, was zu einer turnover number (TON) von 8000 führt. Dies ist die höchste TON in asymmetrischen Metathesereaktionen mit Rutheniumkatalysatoren. Bei einer Verringerung der Reaktionstemperatur auf -20 °C war immer noch eine bemerkenswerte Aktivität zu beobachten und die Enantioselektivität ließ sich unter diesen Bedingungen auf sehr gute 93 % *ee* steigern. Die Verwendung von anderen Kreuzpartnern (Allylsilane) führte erfolgreich zur Bildung der entsprechenden Metatheseprodukte mit sehr guten Selektivitäten (bis zu 91 % *ee, E/Z* >30:1). Außerdem konnten Cyclopropenderivate in der AROCM erfolgreich mit Allylalkoholen als Kreuzpartner eingesetzt werden.

Im dritten Teil gelang es ausgehend von L-Valin die im ersten Teil entwickelte flexible Syntheseroute zu erweitern und einen über eine Acetylenfunktion immobilisierbaren, chiralen Metathesekatalysator zu synthetisieren.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. SIEGFRIED BLECHERT in der Zeit von Juni 2008 bis Januar 2013 am Institut für Chemie der Fakultät II der TECHNISCHEN UNIVERSITÄT BERLIN angefertigt.

Herrn Prof. Dr. SIEGFRIED BLECHERT danke ich für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die interessante Themenstellung, die Unterstützung und für das in mich gesetzte Vertrauen bei der Durchführung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. BERND SCHMIDT danke ich für die Übernahme der zweiten Berichterstattung und Herrn Prof. Dr. ANDREAS GROHMANN für die Übernahme des Vorsitzes im Promotionsausschuss.

Den Mitarbeitern des Institutes für Chemie danke ich für die gute Zusammenarbeit. Herrn Dr. REINHARD ZEISBERG, Frau Dr. JENNIFER FRICKE und Herrn Dr. SEBASTIAN KEMPER danke ich für die Unterstützung bei der NMR-Spektroskopie und allen dabei auftretenden Problemen. Frau KLOSE und Frau Dr. SCHLANGEN danke ich für die Aufnahme von Massen- und IR-Spektren. MARIANNE LEHMANN, MICHAEL GRENZ, MONIKA ULLRICH, ERIK NEUMANN und JUANA KERN danke ich für jegliche Unterstützung bei kleineren und größeren Problemen. ROSWITHA HENTSCHEL danke ich besonders für die große Unterstützung und ständige Hilfsbereitschaft.

Besonderer Dank gilt allen gegenwärtigen und ehemaligen Kollegen des Arbeitskreises für die gute Zusammenarbeit. Hervorgehoben seien hier meine Kollegen und Freunde GRZEGORZ DOLEGA, MATTHIAS GRABOWSKI, JENNY HENKEL, LENARD "DICKI" HUSSEIN, CHRISTIAN KUHN, GAËL LE GOC, DAVID SCHLESIGER, MARC "ZASTE" ZASTROW und GEHAD "GEHOT" ZEYAT.

Für das Korrekturlesen dieser Arbeit danke ich MATTHIAS GRABOWSKI, AXEL KANNENBERG, CHRISTIAN KUHN, DAVID SCHLESIGER, ANIKA STRITT und ALPER ÜNAL.

Besonderer Dank gilt meinen ELTERN, meiner OMA und meiner SCHWESTER für die ständige und liebevolle Unterstützung ohne die diese Arbeit nicht zustande gekommen wäre. Meinem Freund ALPER ÜNAL möchte ich ganz besonders für die mir entgegengebrachte Liebe, das Verständnis und die Unterstützung danken.

I.		Einl	eitung	1
1.		Ruth	eniumkomplexe für die Olefinmetathese	1
2.		Chira	ale Rutheniumkomplexe für die Olefinmetathese	3
II.		Allg	emeiner Teil	. 10
1.		Ziels	etzung und Konzept	. 10
2.		Syntl	hese und Anwendung neuer chiraler Rutheniummetathesekatalysatoren	. 13
2	.1	Ret	trosynthese	. 13
2	.2	Syntl	hese neuer Katalysatoren durch Variation des N-Arylsubstituenten am	
		NHC	-Liganden	. 15
	2.	2.1	Synthese des Sulfamidats 10, ein flexibler Synthesebaustein	. 15
	2.	2.2	Synthese eines Katalysators mit einem <i>ortho</i> -bromsubstituierten <i>N</i> -Arylring am NHC-Liganden	
	2.	2.3	Synthese eines Katalysators mit <i>N</i> -Biphenylsubstituenten am NHC	
	2.	2.4	Synthese eines Katalysators mit einem <i>N</i> -naphthylsubstituierten NHC	 . 29
2	.3	Syr am	nthese neuer chiraler Katalysatoren durch Variation des N'-Aryl-substituenten NHC-Liganden	
	2.	3.1	Versuche zur Synthese eines Katalysators mit Fluorsubstituenten am N'-Arylrest des NHC-Liganden	
	2.	3.2	Versuche zur Synthese eines Katalysators mit einem N'-benzylsubstituierten NHC-Liganden	 . 33
	2.	3.3	Synthese der N'-diisopropylphenylsubstituierten Katalysatoren Ru-18 und Ru-19	
2	.4	Ver	rgleichende Strukturbetrachtung	. 38
3.		Anw	endung der neuen chiralen Katalysatoren in der asymmetrischen	
		Olefi	nmetathese	. 42

3.1	Ar	nwendung der chiralen Komplexe in der ARCM42				
3.2	Ei	nsatz der neuen chiralen Katalysatoren in der AROCM von Norbornen				
	an	hydrid 44 mit Styrol	45			
3.	.2.1	Einfluss des Lösungsmittels auf die AROCM				
3.	.2.2	Untersuchungen zur Metatheseaktivität der chiralen Katalysatoren	47			
3.	.2.3	Bestimmung der TON	49			
3.	.2.4	Einfluss der Konzentration des Kreuzpartners auf die AROCM	50			
3.	.2.5	Betrachtung der <i>E</i> / <i>Z</i> - sowie der Enantioselektivität in der AROCM	51			
3.	.2.6	Untersuchungen zum Einfluss der Temperatur auf die E/Z- sowie				
		die Enantioselektivität der Katalysatoren in der AROCM	52			
3.3	Va	riation der Norbornenderivate in der AROCM	53			
3.4	AI	ROCM mit Norbornenderivaten und Allyltriisopropylsilan als neuer				
	Kr	euzpartner in der AROCM	57			
3.5	Ei	nsatz von Allylalkoholen in der AROCM	60			
3.6	AI	ROCM-Reaktionen von Cyclopropenderivat 66 mit Allylalkohol	62			
3.7	Kr	euzmetathese	63			
3.8	Zu	sammenfassung und Ausblick	64			
4.	Unte	ersuchungen zur Synthese chiraler immobilisierbarer Rutheniumkatalysator	en 66			
4.1	Ei	nleitung	66			
4.	.1.1	Immobilisierung über den Benzylidenliganden	67			
4.	.1.2	Immobilisierung über anionische Liganden	68			
4.	.1.3	Immobilisierung über das N-heterocyclische Carben	69			
4.2	M	otivation und Konzept	70			
4.3	Sy	nthese eines chiralen, alkinfunktionalisierten Katalysators (Ru-32)	72			
4.4	Ve	ersuche zur Acetylenfunktionalisierung in ortho-Position des N-Aryl				
	su	bstituenten am NHC-Liganden	82			
4.5	Zu	sammenfassung und Ausblick	86			

T 1 1.		
Inhaltsve	rzeichnis	
mansve	12CICIIIIIS	,

III.	Experimenteller Teil			
1.	Allgemeine Angaben			
1.1	Liganden- und Katalysatorsynthese			
1.2	ARCM-Reaktionen			
1.3	AROCM-Reaktionen			
IV.	Anhang	144		
1.	NMR-Spektren der Katalysatoren			
2.	Kristallographische Daten			
2.1	Daten zur Kristallstruktur von Verbindung Ru-13			
2.2	Daten zur Kristallstruktur von Verbindung Ru-19			
3.	Abkürzungsverzeichnis			
4.	Literaturverzeichnis			

I. Einleitung

1. Rutheniumkomplexe für die Olefinmetathese

Die Olefinmetathese hat sich in den letzten Jahrzehnten zu einer der wichtigsten C-C-Bindungsknüpfungsmethoden entwickelt, was sich durch diverse Anwendungen in der synthetischen organischen Chemie^[1] und auch in Anwendungen bei industriellen Prozessen zeigt.^[2] Der bereits 1970 von Chauvin postulierte und allgemein anerkannte Reaktionsmechanismus beinhaltet eine Abfolge von [2+2]-Cycloadditionsund -reversionsschritten von Olefinen.^[3] Die zunächst entwickelten Katalvsatoren auf Molvbdänoder Wolframbasis waren sehr reaktiv aber auch sehr empfindlich gegenüber Sauerstoff, Feuchtigkeit und polaren funktionellen Gruppen, was die Handhabung dieser Komplexe erschwert.^[4] Um diesen Nachteil der frühen Übergangsmetallkomplexe zu überwinden, wurde nach alternativen Metallkomplexen gesucht. Es stellte sich heraus, dass Ruthenium im Vergleich zu Molybdän und Wolfram hinsichtlich dieser Anforderungen besser geeignet ist, da es bevorzugt an weiche Lewis-Basen und π -Säuren, wie Olefine, koordiniert und nicht an harte Lewis-Basen wie O-Liganden.^[5] 1995 wurde von Grubbs et al. der kommerziell erhältliche Grubbs-Katalysator der ersten Generation, welcher zwei Phosphanliganden trägt. vorgestellt (GI, Abbildung 1).^[6] Dieser Katalysator bildete die Grundlage für diverse Katalysatormodifikationen. Eine davon stellt die Variation des Benzylidenliganden dar. Es wurde ein chelatisierender ortho-Isopropoxybenzylidenligand eingeführt, was zum sogenannten Hoveyda-Katalysator der ersten Generation führte (HI, Abbildung 1). Dieser verfügt, im Vergleich zum GI, über eine höhere Stabilität gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit.^[7] Nach theoretischen und experimentellen Untersuchungen zum Initiierungsmechanismus der Katalysatoren zeigte sich, dass sowohl die Aktivität als auch die Stabilität der reaktiven Zwischenstufe (14-Valenzelektronenspezies) durch die sterischen und elektronischen Eigenschaften eines der am Ruthenium befindlichen Neutralliganden bestimmt wird. Die Beobachtung, dass die Aktivität der Komplexe mit der steigenden σ -Donorfähigkeit des Neutralliganden zunimmt (vgl. PPh₃ vs. PCy₃), führte unter anderem zur Einführung von N-heterocyclischen Carbenliganden (NHC).^[8] Dieser Ligandentyp verfügt im Vergleich zu

1

den Phosphanen über einen gesteigerten σ -Donorcharakter, was zu einer stärkeren Bindung an das Metallzentrum führt. Diese erhöhte Elektronendichte am Ruthenium führt zu einer leichten Dissoziation eines labiler koordinierten Liganden (z.B. PCy₃) und begünstigt somit die Bildung der aktiven 14-Valenzelektronenspezies.^[8k, 9] In den Grubbs-Katalysatoren der zweiten Generation (GII)^[10] wurde ein stark basischer und sterisch anspruchsvoller NHC-Ligand (1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydroimidazol-2-yliden (IMesH₂)) mit einem koordinativ labileren Phospanliganden kombiniert, was zu einer hohen Reaktivität führte. Wird der Benzylidenligand zudem variiert und ein ortho-Isopropoxybenzylidenliganden eingeführt, erhält man den Hoveyda-Katalysator der zweiten Generation (HII)^[11] der sich durch seine erstaunliche Stabilität auszeichnet. Der, im Verhältnis zu den Grubbs-Typen, meist langsameren Initiierung der Hoveyda-Typen kann durch die Einführung von sperrigen^[12] oder elektronenziehenden^[13] Substituenten am Styrolether entgegengewirkt werden. Als Katalysatortyp der dritten Generation (GIII) wird der Rutheniumkomplex bezeichnet, bei dem ein Phosphanligand gegen schwächer koordinierende Pyridinliganden ersetzt wird, was dazu führt, das die Initiierung viel schneller als bei den Katalysatoren der ersten und zweiten Generation verläuft (Abbildung 1).^[1k, 14]



Abbildung 1: Wichtige Rutheniumkatalysatoren für die Olefinmetathese.

Durch die Einführung von NHC-Liganden in die Metathesekatalysatoren wurde es zudem möglich sowohl hochsubstituierte Doppelbindungen aufzubauen, als auch elektronenarme Olefine zu verwenden.^[15]

Trotz der Entwicklung vieler weiterer Katalysatoren bleibt deren Effektivität stets substratabhängig, was eine fortlaufende Weiter- und Neuentwicklung notwendig macht.^[16] Desweiteren stellt der gezielte Aufbau von Z-konfigurierten Doppelbindungen, im Gegensatz zu molybdänbasierten Metathesekatalysatoren, eine große Hürde für rutheniumbasierte Metathesekatalysatoren dar. Bisher war es lediglich möglich durch die Wahl spezieller Kreuzpartner, wie Acrylnitrile^[17] oder Enolether,^[18] die Selektivität zu steuern. Kürzlich beschrieben *Grubbs* et al. dass sperrige *N*-Alkylsubstituenten am NHC-Liganden, wie Adamantylsubstituenten, die durch CH-Insertion mit dem Ruthenium verbunden sind, und zusätzliche Nitridoliganden tragen, dazu führen können, dass bei einer Kreuzmetathese (CM) zum Teil hoch selektiv das Z-konfigurierte Metatheseprodukt erhalten wird (**Ru-1**, Abbildung 1).^[19]

2. Chirale Rutheniumkomplexe für die Olefinmetathese

Die Synthese enantiomerenreiner Verbindungen ist im Hinblick auf die Natur- und Wirkstoffsynthese von großer Bedeutung.^[1h, 1i, 20] Die Olefinmetathese stellt eine Möglichkeit dar, dies unter milden und neutralen Bedingungen zu realisieren. Der Einsatz chiraler, enantiomerenreiner Olefinmetathesekatalysatoren ermöglicht eine Stereoinduktion bei der Umsetzung von Substraten, die keine chirale Information tragen (prochirale meso-Substrate). Beispiele für die wichtigsten asymmetrischen Metathesereaktionen sind in Schema 1 abgebildet. Anfänglich wurden insbesondere chirale Olefinmetathesekatalysatoren auf Molybdänbasis entwickelt, welche seit 1993 ständig weiter entwickelt wurden (Abbildung 6, Diese Katalysatoren wurden intensiv und erfolgreich in diversen **Mo-1**). [4a, 4e, 21]asymmetrischen Metathesereaktionen eingesetzt und fanden auch in Naturstoffsynthesen (+)-Quebrachamin).^[22] Verwendung (z.B. Aufgrund der beschriebenen bereits Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit und der Intoleranz gegenüber vielen funktionellen Gruppen war es weiterhin von Interesse stabilere und gegenüber funktionellen Gruppen tolerantere chirale Rutheniummetathesekatalysatoren zu entwickeln.



Schema 1: Beispiele für asymmetrische Metathesereaktionen.

Da die Übertragung der stereochemischen Information über die Liganden am Zentralatom erfolgt, ist deren Geometrie von entscheidender Bedeutung. Phosphane und NHC-Liganden unterscheiden sich in ihrer räumlichen Anordnung und üben somit auch einen unterschiedlichen sterischen Einfluss auf das Rutheniumzentrum aus (Abbildung 2). Im Falle der Phosphane wird der räumliche Anspruch der kegelförmigen Liganden durch den sogenannten Tolman Winkel O angegeben.^[23] Die Form der NHC-Liganden unterscheidet sich deutlich von der der Phosphane. Die N-Substituenten der NHC-Liganden sind nicht kegelförmig ausgerichtet, sondern zum Rutheniumzentrum geneigt und üben somit einen anderen sterischen Einfluss auf das Metallzentrum aus. Um auch hier die NHC-Liganden untereinander vergleichen zu können, wurde von Nolan und Cavallo das Konzept des sogenannten "percent buried volume" (%V_{bur}) eingeführt.^[24] Hierfür wurde ein kugelförmiger Bereich mit einem Radius von 3 Å definiert, in dessen Mitte sich das Metallzentrum befindet. Das %V_{bur} gibt an, wie viel dieses Raumes durch die Atome der Liganden eingenommen wird, d.h. mit steigendem sterischen Anspruch des Liganden steigt auch das %V_{bur}. Durch Modifikation der NHC-Liganden in einer räumlichen Nähe zum Reaktionszentrum kann Einfluss auf die Reaktivität und Selektivität genommen werden, da eine differenzierte Abschirmung des Reaktionszentrums erfolgen kann.



Abbildung 2: Schematische Darstellung des sterischen Einflusses von Phosphan- und NHC-Liganden auf das Metallzentrum

Um Katalysatoren für enantioselektive Reaktionen zu erhalten, wird die benötigte Chiralität über die Liganden in die Katalysatoren eingebracht. NHC-Liganden bieten vielfältige Modifizierungsmöglichkeiten hinsichtlich sterischer, elektronischer und stereochemischer Aspekte. Der chirale Rutheniummetathesekatalysator **Ru-2**, der 2001 von *Grubbs* et al. synthetisiert wurde, enthält einen chiralen, C2-symmetrischen NHC-Liganden (Abbildung 3).^[25] Dieser C_2 -symmetrische Ligand verfügt über zwei Rückgratsubstituenten am Dihydroimidazolin. Die N-Arylsubstituenten verfügen ihrerseits jeweils über einen Substituenten in ortho-Position. Aufgrund sterischer Wechselwirkungen dieser ortho-Substituenten mit den Phenylgruppen des NHC-Rückgrates kommt es zu einer Verdrillung der Arylringe und zu einer eingeschränkten Rotation. Dies führt zu einer differenzierten Abschirmung des reaktiven Zentrums, wodurch die chirale Information des NHC-Liganden auf das Reaktionszentrum übertragen wird. Mit dem weiterentwickelten Katalysator Ru-3 gelang es ARCM-Reaktionen mit hervorragenden und AROCM-Reaktionen mit moderaten bis guten Enantioselektivitäten durchzuführen. Unter Verwendung von Ru-3 als Katalysator wurde erstmals auch die intermolekulare, enantioselektive ACM-Reaktion beschrieben. Die Reaktionen führten allerdings zu mäßigen Ausbeuten und lediglich moderaten Selektivitäten.^[26]

Aufbauend auf den Arbeiten zu den chiralen Katalysatoren des *Grubbs*-Typs, griffen *Collins* et al. die Grundidee der Übertragung der Chiralität für ihre Katalysatortypen auf. Durch die Einführung von sterisch anspruchsvolleren *tert*-Butylgruppen als Rückgratsubstituenten, an Stelle der Phenylgruppen, erwarteten sie eine stärkere Verdrillung des *N*-Arylsubstituenten



Grubbs

Abbildung 3: Beispiele für chirale Katalysatoren vom Grubbs-Typ.

und eine damit einhergehende verbesserte Übertragung der Chiralität (Abbildung 4). Eine weitere Neuerung war die Tatsache, dass die NHC-Liganden über eine C_1 -Symmetrie verfügten, da ein *N*-Arylsubstituent gegen einen Alkylsubstituenten ersetzt wurde. Alkylsubstituenten am NHC führen zu einer erhöhten Elektronendichte am Carben und zu einer erhöhten Reaktivität der Komplexe.^[27] Diese Veränderungen führten dann auch dazu, dass die Katalysatoren **Ru-4** eine erhöhte Reaktivität mit zum Teil sehr guten Enantioselektivitäten in der ARCM aufwiesen. Diese erhöhte Reaktivität führte im Gegenzug zu einer geringeren Stabilität der Komplexe, die vom Benzyl- zum Methylsubstituenten abnahm. Weiterhin war auffällig, dass es während der Katalysatorsynthese zur Bildung von Rotationsisomeren durch eine Drehung um die Ru-C_{NHC}-Bindung kam. Diese Komplexe finden ausschließlich Verwendung in der ARCM und werden als Mischung beider Isomere eingesetzt, da sie nicht vollständig voneinander zu trennen sind.^[28] Diese Katalysatorsysteme wurden auch erfolgreich im Zuge der Synthese von (+)-5-*epi*-Citreoviral eingesetzt.^[29]



Abbildung 4: Beispiele für chirale, C₁-symmetrische Metathesekatalysatoren.

Von Hoveyda et al. wurde ein anderes Konzept zur Übertragung der Chiralität auf das aktive Zentrum gewählt. Im Gegensatz zu den bisher erwähnten monodentaten Liganden wurde ein bidentater Ligand auf NHC-Basis gewählt (Abbildung 5). Neben dem Carben koordiniert auch ein Aryloxyrest an das Rutheniumzentrum, was zum einen dazu führt, dass die Rotation des N'-Arylsubstituenten komplett unterbunden wird und zum anderen wird direkt am Rutheniumzentrum eine chirale Umgebung erzeugt. Es ist bekannt, dass sich durch die Substitution eines Chloridoliganden die Aktivität der Rutheniumkomplexe zum Teil stark verringert.^[30] Somit war es nicht weiter überraschend, dass die synthetisierten Katalysatoren eine deutlich verminderte Reaktivität zeigten. Um dem entgegenzuwirken, wurde das Substitutionsmuster des iso-Propoxystyrenliganden variiert, was zu einer Steigerung der Reaktivität führte. Auch die Veränderung des N'-Arylsubstituenten von einem Binaphtyl-(Ru-5) zu einem Biphenylsystem (Ru-6) steigerte die Aktivität der Komplexe. Trotz dieser Verbesserungen sind weiterhin hohe Katalysatorbeladungen und verhältnismäßig lange Reaktionszeiten für die erfolgreiche Umsetzung der Substrate notwendig. In der AROCM zeigen diese Katalysatorsysteme zum Teil sehr gute Enantioselektivitäten, werden allerdings auch fast ausschließlich bei dieser Metatheseart angewendet.^[31] Die AROCM von Oxabicyclischen-Systemen mit Enolethern oder Vinylsulfiden konnte zudem nicht nur enantioselektiv, sondern auch hoch Z-Selektiv realisiert werden.^[18, 32] Diese Katalysatoren wurden auch erfolgreich in der Synthese des Naturstoffs (+)-Baconipyron C eingesetzt.^[33]

Desweiteren wurde von *Blechert* et al. ein neuer chiraler Rutheniumkatalysator auf Basis von Tetrahydroquinolin entwickelt (**Ru-7**, Abbildung 5).^[34] Die Besonderheit liegt in einem monosubstituierten NHC-Rückgrat, wobei der Rückgratsubstituent direkt mit einem *N*-Arylsubstituenten verbunden ist. Auf das Konzept des monosubstituierten NHC-Liganden



Abbildung 5: Beispiele für chirale, bidentate und monodentate Metathesekatalysatoren.

wird in Kapitel II.1 näher eingegangen, da es dem in dieser Arbeit vorgestellten ähnelt. Dieser Katalysatortyp zeigte sehr gute Enantioselektivitäten in der AROCM von Norbornenderivaten mit Styrol (92 % ee) und exzellente Enantioselektivitäten (98 % ee) mit erstmals in der asymmetrischen Olefinmetathese verwendetem Allyltrimethylsilan als Kreuzpartner.^[35] Einen weniger erfolgreichen Ansatz stellte die Verwendung eines chiralen Zuckermoleküls als N-Alkylsubstituent dar (Abbildung 6). Als Ru-8 jedoch in der AROCM eingesetzt wurde zeigte sich, dass die Selektivitäten sich, abgesehen von einem Beispiel, bei maximal 26 % ee befanden.^[36] Grisi et al. ersetzten die *N*-Arylsubstituenten durch chirale 1-Phenylethylsubstituenten und veränderten somit nicht nur die sterischen, sondern auch die elektronischen Faktoren deutlich. Doch auch der Einsatz dieser Komplexe (Ru-9) führte zu Enantioselektivitäten von maximal 33 % ee in der ARCM.^[37] Fogg et al. wählten einen Ansatz, bei dem sie das von chiralen Molybdänkomplexen bekannte chirale Element auf die Rutheniumkomplexe übertrugen.^[4e, 38] In diesem Fall gibt ein chelatisierender BINOL-Ligand bzw. -derivat eine definierte Stereochemie vor und überträgt diese auf das Metallzentrum.



Fogg

Abbildung 6: Weitere chirale Katalysatoren.

Was im Falle der Molybdänkatalysatoren hervorragend funktioniert, führt bei den Rutheniumkomplexen **Ru-10** zu racemischen Metatheseprodukten, wenn diese in AROCM-Reaktionen eingesetzt werden.^[39]Es zeigt sich somit, dass es einige vielversprechende Ansätze zur Entwicklung chiraler Metathesekatalysatoren gibt. Allerdings existiert bis heute keine Katalysatorklasse die in der Lage ist sowohl asymmetrische CM-, RCM und ROCM-Reaktionen zu katalysieren und zudem zu guten Selektivitäten führt, weswegen die Entwicklung neuer Konzepte und damit die Synthese der entsprechenden Katalysatoren notwendig ist.

II. Allgemeiner Teil

1. Zielsetzung und Konzept

Die Substitution im Rückgrat der NHC-Liganden spielt nicht nur bei der Übertragung von Chiralität auf das aktive Zentrum der Rutheniumkatalysatoren eine wichtige Rolle, sondern hat laut theoretischen und experimentellen Untersuchungen auch einen Einfluss auf die Stabilität und Metatheseaktivität der Komplexe. Jensen et al. untersuchten im Rahmen ihrer DFT-Berechnungen sowohl den sterischen als auch den elektronischen Einfluss der Rückgratund der N-Arylsubstituenten der NHC-Liganden auf die Metatheseaktivität bei der jeweiligen Methylidenspezies (14-Valenzelektronenspezies).^[40] Bei 82 untersuchten Liganden kristallisierten sich vier NHC-Liganden heraus, die als besonders erfolgversprechend angesehen wurden (Abbildung 7). Die vier Systeme verfügen allesamt über ein di- bzw. tetrasubstituiertes NHC-Rückgrat, was im Fall von NHC-1, NHC-2 und NHC-3 sterisch anspruchsvolle iso-Propyl- bzw. tert-Butylsubstituenten sind. Dies führte zu der Schlussfolgerung, dass mit steigendem sterischen Anspruch der Rückgratsubstituenten auch die Aktivität der Rutheniumkomplexe steigt.



Abbildung 7: NHC-Liganden bei denen von *Jensen* et al. in DFT-Kalkulationen vorhergesagt wird, dass sie besonders reaktive Metathesekatalysatoren liefern.

In experimentellen Studien von *Grubbs* et al. wurden Katalysatoren mit NHC-Liganden, die verschiedenen Substitutionsgrade aufwiesen, in RCM-Reaktionen verglichen.^[41] Es stellte sich heraus, dass sowohl die Rückgrat- als auch die *N*-Arylsubstituenten einen Einfluss auf die Stabilität und die Aktivität der Katalysatoren haben. Sterisch anspruchsvolle *N*-Arylsubstituenten und ein hoher Substitutionsgrad im NHC-Rückgrat erhöhen demnach die Katalysatorstabilität, was im Gegenzug aber die Metatheseaktivität verringert. Im Umkehrschluss führt eine geringe Rückgratsubstitution und kleine *N*-Arylsubstituenten zu weniger stabilen, aber aktiveren Katalysatoren (Schema 2).



Schema 2: Abhängigkeit von Stabilität und Reaktivität der Rutheniumkatalysatoren vom sterischen Anspruch der Substituenten am NHC-Liganden.

Da es lediglich Studien zu 4,5-substituierten NHC-Liganden bzw. deren unsubstituierten Varianten gibt, stellte sich die Frage, ob Metathesekatalysatoren mit einem C_1 -symmetrischen NHC-Liganden mit einem monosubstituierten Rückgrat ausreichend stabil sind und zeitgleich eine hohe Aktivität für Metathesereaktionen zeigen. In Anlehnung an die Arbeiten von Jensen et al. (vgl. Abbildung 7) wird ein iso-Propyl- bzw. tert-Butylrückgratsubstituent als Quelle der Chiralität genutzt. Die Übertragung der Chiralität erfolgt über eine gehinderte Rotation des N-Arylsubstituenten am NHC-Liganden, die durch sterische Wechselwirkungen des Rückgratsubstituent und des Substituenten in ortho-Position des N-Arylsubstituenten zustande kommt. Zum besseren Verständnis wird im Folgenden das Stickstoffatom des N-Arylsubstituenten, der sich nicht in Nachbarschaft zum Rückgratsubstituenten befindet, als N' bezeichnet (N'-Mesitylsubstituent, vgl. Abbildung 8). Aus Untersuchungen an achiralen Systemen ging hervor, dass auch Wechselwirkungen des N-Arylrings mit den Chloridoliganden die räumliche Anordnung des Arylrings beeinflussen. Die Beobachtung, dass der N-Arylring der sich auf der Seite der Chloridoliganden befand eine Verdrillung aufweist, zeigte sich sowohl für rückgratsubstituierte^[42] als auch für nicht substituierte^[43] NHC-Systeme. Es wird angenommen, dass über eine stärkere Verdrillung eine bessere differenzierte Abschirmung des Reaktionszentrums erfolgt und somit eine erfolgreiche Übertragung der Chiralität. Das C_1 -symmetrische Ligandensystem trägt zwei unterschiedliche N,N'-Arylsubstituenten, die jeweils wichtig für die Stabilität des Katalysatorsystems sind (vgl. Alkylsubstituenten, Abbildung 4). Durch den "fehlenden" NHC-Rückgratsubstituenten und die daraus resultierenden geringeren sterischen Wechselwirkungen bezüglich des N'-Arylsubstituenten, kann dieser eine orthogonale Anordnung in Bezug auf die Imidazolidinebene einnehmen. Die sterische Hinderung am Metallzentrum wird dadurch minimiert, was wichtig für die Aktivität der Komplexe in Metathesereaktionen ist, da dadurch der Eintritt von Metathesesubstraten in die Koordinationssphäre des Rutheniums erleichtert wird. Durch die *ortho*-Disubstitution am N'-Arylsubstituenten wird zudem vermieden, dass es zu einer CH-Aktivierung und in Folge dessen zu einer Desaktivierung des Katalysators kommt. Diese kann bei Arenen mit freien *ortho*-Positionen durch Rotation um die C-N-Bindung auftreten, wenn diese thermisch oder durch Kontakt mit Sauerstoff aktiviert werden.^[1k, 41b, 44] Ausgehend von diesen konzeptionellen Überlegungen war zu erwarten, dass neue chirale Rutheniumkatalysatoren darstellbar sind, die gleichzeitig eine hohe Stabilität und Aktivität, sowie Enantioselektivität aufweisen.



Abbildung 8: Konzept für die monosubstituierten Metathesekatalysatoren.

Mit der Entwicklung dieses neuen Katalysatorkonzeptes wurde vor kurzem in unserer Arbeitsgruppe begonnen.^[45] Die erste Synthese des Rutheniumkomplexes **Ru-11** verlief dabei über eine Diaminzwischenstufe **1** (Schema 3). Nach einer Amidreduktion von **2** wurde der *iso*-Propyl-*N*-arylsubstituent über eine palladiumvermittelte *Buchwald-Hartwig*-Reaktion eingeführt. Bei diesem Syntheseschritt traten jedoch Probleme bezüglich der Reproduzierbarkeit und Reinheit auf. Einen weiteren signifikanten Syntheseschritt stellte die Amidkupplung zwischen der im chiral pool vorhandenen Aminosäuren L-Valin und 2,4,6-Trimethylanilin dar, die erfolgreich zu **2** führte. Auf Grund der beschriebenen Problematik konnte **Ru-11** auf diesem Wege lediglich verunreinigt und in schlechten Ausbeuten erhalten



Schema 3: Anfängliches Synthesekonzept für chirale Katalysatoren mit einem monosubstituierten NHC-Liganden.

werden. Aufgrund der beschrieben Problematik bei der bestehenden Syntheseroute musste zunächst ein effizienterer Syntheseansatz für die Darstellung der chiralen NHC-Liganden entwickelt werden. Anschließend wurde angestrebt eine Reihe neuer, monosubstituierter und chiraler Metathesekatalysatoren zu synthetisieren und zu charakterisieren. Bei diesen Katalysatoren wurde eine effiziente Übertragung der Chiralität, sowie eine hohe Stabilität mit gleichzeitig hohen Aktivität erwartet. Nach erfolgreicher einer Synthese der Rutheniumkomplexe sollten diese in verschiedenen asymmetrischen Metathesereaktionen angewendet werden.

2. Synthese und Anwendung neuer chiraler Rutheniummetathesekatalysatoren

Retrosynthese

Für die Synthese des chiralen NHC-Liganden wurde ein Synthesebaustein benötigt, der bereits über ein definiertes stereogenes Zentrum verfügt. Dafür eignen sich die natürlichen und kommerziell erhältlichen α -Aminosäuren. Aufgrund der orthogonalen funktionellen Gruppen sind diese chiralen Verbindungen gut zur Ligandensynthese geeignet (Schema 4). Als chirale Aminosäure wurde L-Valin verwendet, da der sterisch anspruchsvolle *iso*-Propylsubstituent gut geeignet sein sollte, eine Rotation des benachbarten



Schema 4: Retrosynthese der Rutheniumkomplexe vom Typ I.

N-Arylsubstituenten einzuschränken. Parallel zu dieser Arbeit wurden ebenfalls Rutheniumkatalysatoren, basierend auf L*-tert*-Leucin mit einem höheren sterischen Anspruch synthetisiert, um Vergleiche über den Einfluss der NHC-Rückgratsubstituenten ziehen zu können.^[34a, 46]

Die Synthese der chiralen, monosubstituierten Rutheniumkatalysatoren I erfolgt in der neuen Syntheseroute über das Diamin II. II ist über eine nucleophile Öffnung des Sulfamidats III zugänglich, wobei es möglich ist diverse Stickstoffnucleophile (N'-Aryl) einzubringen, was das Sulfamidat III zu einer wichtigen strategischen Zwischenstufe macht. Es ist bekannt, das es möglich ist verschiedenste Nucleophile, wie Sauerstoff-, Schwefel-, Phosphor- und Kohlenstoffnucleophile zu verwenden.^[47] Das Sulfamidat ist wiederum ausgehen von einem Aminoalkohol darstellbar, welcher über eine kupferkatalysierte Kupplungsreaktion der Aminosäure L-Valin und einem Arylhalogenid zugänglich ist. Bei dem Kupplungsschritt wird der *N*-Arylsubstituent in das Ligandensystem eingeführt und es bietet sich der Vorteil, dass die Aminosäure ohne Schutzgruppe am *C*-Terminus eingesetzt werden kann und dass auch sterisch anspruchsvolle Substrate angewendet werden können.^[48]

Synthese neuer Katalysatoren durch Variation des *N*-Arylsubstituenten am NHC-Liganden

2.1.1 Synthese des Sulfamidats 10, ein flexibler Synthesebaustein

Zu Beginn der Ligandensynthese wurde der *ortho*-substituierte *N*-Arylrest eingeführt, welcher zunächst bromsubstituiert war. Bisher sind nur wenige NHC-Liganden die in *ortho*- Position des *N*-Aryls ein Halogenid tragen bekannt. Von *Grubbs* et al. wurden Rutheniumkatalysatoren beschrieben, bei denen durch die *ortho*-Fluorsubstitution am *N*-Aryl Wechselwirkungen zwischen einem Fluorsubstituenten und dem Rutheniumzentrum auftreten. Auf Grund dieser Interaktion und der damit einhergehenden leichteren Dissoziation des Phosphanliganden vom Ruthenium,^[30d] wird die Reaktivitätserhöhung der Katalysatoren bei der RCM von Diallylmalonat **39** zurückgeführt. Ähnliche Versuche mit *ortho*-chlorsubstituierten *N*-Arylsystemen schlugen auf Grund der Instabilität der entsprechenden Rutheniumkomplexe fehl. Bei diesen erfolgte eine Desaktivierung der Komplexe dadurch, dass beide *N*-Arylsubstituenten über die *ortho*-Kohlenstoffatome an das Ruthenium gebunden waren und der NHC-Ligand zu einem tridentaten Liganden wurde.^[49]

Da *ortho*-Bromsubstituenten in dieser Hinsicht noch nicht untersucht wurden, wurde im Folgenden ein entsprechender Rutheniumkomplex **Ru-12** synthetisiert.

Nach einer modifizierten Synthesevorschrift von *Wu* und *Tao*,^[48a] wurde ausgehend von L-Valin und 1,2-Dibrombenzol **3** in einer *Ullmann*-Kupplung die arylierte Aminosäure **4** synthetisiert. Im Rahmen von Vorarbeiten zu dieser Kupplungsreaktion an strukturell ähnlichen Systemen zeigte sich, dass DMSO als Lösungsmittel in Kombination mit K₂CO₃ als Base besonders geeignet war.^[34a] Die Aminosäure **4** konnte nach einer Reaktionszeit von drei Tagen in einer Ausbeute von 56 % erhalten werden und wurde direkt nach der wässrigen Aufarbeitung weiter zum Aminoalkohol **5** umgesetzt. **4** wurde mit LiAlH₄ in Diethylether in einer Ausbeute von 85 % zum Aminoalkohol **5** reduziert (Schema **5**). Der erhaltene



Schema 5: Synthese des Aminoalkohols 5.

Aminoalkohol 5 konnte im Folgenden zum cyclischen Sulfamidit 6 umgesetzt werden. Hierfür wurde zunächst eine Synthesevorschrift gewählt,^[50] bei der in CH₂Cl₂ gelöstes Thionylchlorid zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung des Aminoalkohols 5 und Pyridin in CH₂Cl₂ getropft wurde. Es wurde über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt und nach wässriger Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung konnten 50 % von 6 isoliert werden (Tabelle 1, Eintrag 1). Auf Grund der geringen Ausbeute wurden weitere Optimierungsversuche unternommen, wobei zunächst die Menge an zugesetztem Thionylchlorid auf 2 Äquivalente erhöht und die Zugabereihenfolge verändert wurde. Thionylchlorid und Pyridin wurden in CH₂Cl₂ gelöst und zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von 5 in CH₂Cl₂ gegeben, welche über Nacht auf Raumtemperatur aufgewärmt wurde. Dieses Vorgehen führte zu einer drastischen Verschlechterung der Ausbeute auf nur noch 8 % (Eintrag 2). Nach einer Vorschrift von Hoveyda et al. wurden anstelle von Pyridin, Imidazol und NEt₃ als Base verwendet.^[51] Hier wurden zunächst Imidazol, NEt₃ und Thionylchlorid in CH₂Cl₂ vorgelegt und auf -50 °C gekühlt bevor die Lösung des Aminoalkohols 5 in CH₂Cl₂ zugetropft wurde. Nach Rühren über Nacht bei 4 °C und nicht wie zuvor bei Raumtemperatur, wurde eine Ausbeute von 20 % erreicht (Eintrag 3).

Tabelle 1: Untersuchungen zur Synthese des Sulfamidits 6.



Eintrag	SOCl ₂ [eq]	T [°C]	Base [eq]	Ausbeute [%]
1	1.4	$0 \rightarrow RT$	Pyridin [5]	50
2 ^[52]	2	$0 \rightarrow RT$	Pyridin [12]	8
3 ^[51]	1.4	$-50 \rightarrow 4$	Imidazol [4], NEt ₃ [2.7]	20
4	2	$-50 \rightarrow RT$	Pyridin [5]	13
5	3	-50	Pyridin [20]	61
6	3	$-70 \rightarrow RT$	Pyridin [20]	56
7	3	-90	Pyridin [20]	70

Im Rahmen weiterer Versuche konnte eine starke Temperaturabhängigkeit der gewünschten Produktbildung beobachtet werden. Sowohl die Lösung aus Aminoalkohol **5** und Pyridin in CH₂Cl₂ als auch die Lösung des Thionylchlorids in CH₂Cl₂ mussten auf –90 °C gekühlt werden. Bei strenger Einhaltung dieser Reaktionstemperatur konnte die Produktbildung auf 70 % gesteigert werden, wobei ein Diastereomerengemisch in einem Verhältnis von 2:1 vorlag (Eintrag 7). Die Bildung von Diastereomeren hat jedoch keine Auswirkungen auf die weitere Synthese, da im anschließenden Oxidationsschritt die Stereoinformation am Schwefel verloren geht. Unter den bereits beschriebenen Reaktionsbedingungen konnte meist ein kompletter Umsatz des eingesetzten Aminoalkohols **5** beobachtet werden. Bereits eine leichte Abweichung der Reaktionstemperatur führte zu einer erhöhten Bildung an Nebenprodukten.



Schema 6: Bildung möglicher Nebenprodukte.

Zum einen ist die Bildung eines Aziridins **8** durch nucleophile Substitution möglich (**A**) und zum anderen kann bei höheren Temperaturen die Abstraktion eines Wasserstoffatoms zur Bildung eines Enamins **9** führen (Schema 6, **B**). Das synthetisierte Sulfamidit **6** musste zum Sulfamidat **10** oxidiert werden, um eine bessere Abgangsgruppe für die anschließende nucleophile Substitution zu generieren (Tabelle 2). In einem ersten Versuch führte die Verwendung von RuCl₃·3 H₂O, NaIO₄ und eines Phosphatpuffers in Acetonitril und CH₂Cl₂ über 20 Stunden lediglich zur Zersetzung des Substrates (Eintrag 1).^[51] Eine Verringerung der Reaktionszeit auf drei Stunden und eine Erhöhung der NaIO₄-Konzentration von 1.6 auf 2.5 Äquivalente führte in einer Ausbeute von 65 % zum gewünschten Sulfamidat **10** (Eintrag 2). Quantitativer Umsatz zum Sulfamidat **10** wurde schließlich durch den Einsatz von RuCl₃·3 H₂O in Kombination mit NaIO₄ und Kieselgel in einem EtOAc/H₂O-Gemisch



 Tabelle 2: Versuche zur Synthese des Sulfamidats 10.

Eintrag	RuCl ₃ ·3 H ₂ O [mol%]	NaIO ₄ [eq]	Additiv	Lösungsmittel	t [h]	Ausbeute [%]
1	7	1.6	Na ₂ HPO ₄ :NaH ₂ PO ₄	MeCN/CH ₂ Cl ₂	20	Zersetzung
			(0.1 M)			
2	7	2.5	Na ₂ HPO ₄ :NaH ₂ PO ₄	MeCN/CH ₂ Cl ₂	3	65
			(0.1 M)			
3	1	2.2	SiO ₂	H ₂ O/EtOAc	3	66
4	2	3.0	SiO ₂	H ₂ O/EtOAc	3	98

erreicht (Eintrag 4).^[47b] Ausgehend von der Aminosäure L-Valin war **10** in vier Schritten in einer Gesamtausbeute von 33 % zugänglich. Desweiteren wurde versucht einen direkten Zugang aus dem Aminoalkohol **5** zu dem cyclischen Sulfamidat **10** zu finden. In einem Protokoll von *McGregor* et al. war es möglich den Aminoalkohol L-Prolinol mit Sulfurylchlorid und NEt₃ als Base bei –78 °C direkt zum gewünschten Sulfamidat umzusetzen.^[53] In dem vorliegenden Fall konnte der komplette Umsatz des Alkohols beobachtet werden, jedoch führte dieser unter den Reaktionsbedingungen nicht zur gewünschten Produktbildung, sondern es wurden nur Zersetzungsprodukte beobachtet.

2.1.2 Synthese eines Katalysators mit einem *ortho*-bromsubstituierten *N*-Arylring am NHC-Liganden

Im Folgenden wurde **10** nach einer modifizierten Vorschrift von *Hoveyda* et al. über eine nucleophile Substitution zum Diamin **11** umgesetzt.^[54] Als Nucleophil wurde hierbei 2,4,6-Trimethylanilin (H₂NMes) eingesetzt. Da Aniline über keinen stark ausgeprägten nucleophilen Charakter verfügen wurde die Aminogruppe des 2,4,6-Trimethylanilin mit Di-

tert-butyldicarbonat geschützt, um zunächst die NH-Acidität zu erhöhen. Nach der Öffnung des Sulfamidats **10** kann durch den Zusatz von TFA in einem Schritt sowohl die durch die nucleophile Ringöffnung entstandene Sulfaminsäure, als auch die Boc-Schutzgruppe entfernt werden. Das Boc-geschützte Anilin (HNBocMes) wurde mit NaH in DMF deprotoniert, wodurch die Nucleophilie erhöht wurde, und anschließend mit **10** umgesetzt. Nach vollständigem Umsatz wurde das DMF entfernt, der Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen und mit TFA über Nacht gerührt. Das gewünschte Diamin **11** konnte in einer guten Ausbeute von 87 % erhalten werden (Schema 7, **A**). Desweiteren wurde untersucht, ob es möglich ist die nucleophile Öffnung ohne den zusätzlichen Schritt der Boc-Schützung des Anilins zu realisieren. **10** wurde dafür in 2,4,6-Trimethylanilin gelöst und unter Mikrowellenbestrahlung bei 150 W und 100 °C über sechs Stunden gerührt. Nach der Spaltung der Sulfaminsäure mit



Schema 7: Synthese des Diamins 11.

einer 2 M-Lösung von HCl in Methanol wurde das überschüssige Anilin entfernt und nach säulenchromatographischer Reinigung wurde das Diamin **11** in einer Ausbeute von 9 % erhalten. Dieses stellte keine Verbesserung dar und zeigte, dass eine Erhöhung der Nucleophilie nötig war, um die Reaktion erfolgreich durchzuführen.

Um die Möglichkeit einer Racemisierung des Stereozentrums während der Reduktion der Aminosäure 4 zum Aminoalkohol 5 mittels LiAlH₄ zu untersuchen, eignete sich Diamin 11 gut. Aus Vorarbeiten war bekannt, dass diese Verbindung sich gut für die Trennung mittels chiraler HPLC eignet.^[34b] Über den Vergleich mit einer racemischen Probe von 11 wurde ein Enantiomerenüberschuss von >98 % *ee* bestimmt, was im Vergleich mit dem Ausgangwert des L-Valin (>98 % *ee*) zeigt, dass keine Racemisierung während der Reduktion stattfindet.

13 wurde nun ausgehend vom Diamin 11 synthetisiert. In einem ersten Versuch wurde das Diamin 11 mit Trimethylorthoformiat und Ameisensäure als Reduktionsmittel zum Aminal 12



Schema 8: Synthese des NHC-Salzes 13 über ein Aminal 12.

umgesetzt, welches jedoch nicht säulenchromatographisch stabil ist. Sowohl auf Kieselgel als auch auf basischem Alox zersetzte sich die Verbindung. Das Rohprodukt konnte aber durch Lösen in *n*-Hexan von den Verunreinigungen getrennt werden und **12** somit in 87 % Ausbeute erhalten werden. Die anschließende Umsetzung von **12** mit Trityltetrafluoroborat führte nicht zu **13** (Schema 8). Alternativ wurde in einer Eintopfreaktion Trimethylorthoformiat als C1-Baustein mit Ameisensäure unter Zusatz von Ammoniumtetrafluoroborat unter vermindertem Druck und unter Rückfluss erhitzt, um das entstehende Methanol zu entfernen (Schema 9, **A**).^[55] Diese Methode lieferte das gewünschte NHC-Salz **13** zu lediglich 31 %. Diese mäßige Ausbeute konnte durch Verwendung von Triethylorthoformiat als C1-Quelle, sowie katalytische Mengen der Ameisensäure unter Rückfluss bei Normaldruck signifikant auf 71 % gesteigert werden (Schema 9, **B**). **11** wurde in Form eines farblosen Feststoffs



Schema 9: Synthese des NHC-Salzes 13.

erhalten, der jedoch nicht umkristallisierbar war. Nachdem die Synthese von 13 erfolgreich verlaufen war, konnte der entsprechende Rutheniumkomplex **Ru-12** synthetisiert werden. Die Synthese von Rutheniumkatalysatoren des **HII**-Typs mit einem *ortho*-Isopropoxystyrenliganden führt im Allgemeinen zu wesentlich stabileren Komplexen im

Vergleich zu den phosphanhaltigen Varianten des **GII**-Typs.^[11] Auf Grund der höheren Stabilität lassen sich die Rutheniumkomplexe sogar säulenchromatographisch reinigen. Deswegen wurde der HII-analoge Katalysatortyp Ru-12 synthetisiert (Schema 10). Die Erzeugung des Carbens gelang, indem 13 in Toluol mittel KHMDS deprotoniert wurde. Während dieser Reaktion klarte die Mischung auf und verfärbte sich orange. Nach der Zugabe des HI-Katalysators wurde für 2.5 Stunden bei 70 °C gerührt. Mittels ¹H-NMR-Spektroskopie des Rohproduktes konnte der vollständige Umsatz des HI-Katalysators, sowie die Entstehung zweier neuer Carbensignale bei 16.38 und 16.28 ppm (Dublett) im Verhältnis 2:1 beobachtet werden, was auf die Existenz von Rotameren hindeutet. Die beiden Katalysatorspezies konnten mittels Säulenchromatographie nicht getrennt werde. Mittels Radialchromatographie war es jedoch möglich die beiden Rutheniumkomplexe voneinander zu trennen und als grüne 58 % Feststoffe einer Gesamtausbeute erhalten in von zu (Schema 10).



Schema 10: Synthese des Katalysators Ru-12.

Als untersucht wurde, ob die Synthese des Katalysators **Ru-12** auch bei Raumtemperatur realisierbar ist, stellte sich heraus, dass in diesem Fall lediglich die Katalysatorspezies mit dem Benzylidensignal bei 16.38 ppm gebildet wurde, was darauf hindeutet, dass eine Vorzugskonformation des Rutheniumkomplexes existiert. Es stellte sich die Frage, ob die beiden Spezies ineinander umwandelbar sind. Da bekannt war, dass bei der Katalysatorsynthese bei einer Temperatur von 70 °C beide Formen vorliegen wurde untersucht, bei welcher Temperatur ein Isomerisierungsprozes stattfindet. Hierfür wurde eine Probe des Rutheniumkomplexes mit dem Benzylidensignal bei 16.56 ppm (in Benzol- d_6) unter Inertbedingungen in Benzol- d_6 ·gelöst Diese Probe wurde im Anschluss eine Zeitlang

verschiedenen Temperaturen ausgesetzt. Es zeigte sich, dass im Temperaturbereich bis 70 °C keine deutliche Veränderung des Signalsatzes auftrat. Wurde die Probe allerdings für mehrere Stunden einer Temperatur von 80 °C ausgesetzt, so konnte neben der eingesetzten Spezies die Bildung zweier neuer Signale beobachtet werden. Das Signal bei 16.46 ppm (Dublett) entspricht der zuvor beobachteten Katalysatorspezies, die bei der Synthese von **Ru-12** bereits auftrat und ein völlig neues Signal entsteht bei 16.36 ppm, welches nicht weiter zugeordnet werden konnte. Es ist zu vermuten, dass eine Rotationsbarriere besteht, die bei einer



Abbildung 9: Relevante Rotationsmöglichkeiten des Rutheniumkomplexes Ru-12.

Temperatur von 80 °C überwunden wird. Über das Auftreten von Rotationsisomeren bei Rutheniumkomplexen wurde bereits von mehreren Arbeitsgruppen berichtet.^[34a, 56] Für den NHC-Liganden des **HII**-analogen C_1 -symmetrischen Katalysators **Ru-12** bestehen prinzipiell drei mögliche und relevante Rotationsarten **a**, **b** und **c** (Abbildung 9). Eine Möglichkeit besteht darin, dass eine Rotation des *N'*-Arylsubstituenten (Mesityl) um die *N*-C-Bindung stattfindet (**a**), was jedoch nicht zu zwei voneinander trennbaren Katalysatorspezies führen würde. Eine weitere Möglichkeit stellt die Rotation um die Ru-C_{NHC}-Bindung dar (**b**). Diese wurde bereits für C_1 -symmetrische Rutheniumkatalysatoren beobachtet. *Collins* et al. beschrieben das Auftreten von *syn-* und *anti*-Isomeren, durch die Rotation um die Ru-C_{NHC}-Achse (vgl. Abbildung 4).^[28a, 28c, 28d] Die Orientierung des NHC ließ sich in dem Fall über NOE-Messungen bestimmen.

Um eine Aussage über die hier vorliegende Konformation treffen zu können, wurden ebenfalls NOE-Messungen durchgeführt (Abbildung 11). Aus der Vermessung beider Atropisomere ergab sich, dass für beide Verbindungen eine räumliche Nähe zwischen den Protonen der Methylgruppen (**H-3**) des Mesitylrestes und **H-1** besteht (Abbildung 10). Auf Grund dieser Tatsache kann ausgeschlossen werden, dass es sich um eine Rotation entlang der Ru- C_{NHC} -Achse handelt (**b**). Da die diskutierten Rotationsmöglichkeiten weitgehend ausgeschlossen werden können, ist es wahrscheinlich, dass eine Rotation des *ortho*bromsubstituierten *N*-Aryls entlang der C-*N*-Achse stattfindet (c). Da die Rotation des *N*-Aryls auf Grund der *iso*-Propylgruppe am NHC-Liganden stark eingeschränkt ist, stellen **Ru-12a** und **Ru-12b** zwei wahrscheinliche Anordnungsmöglichkeiten dar (Abbildung 10). Der Bromsubstituent am Aromaten kann auf der entgegengesetzten Seite bezüglich der *iso*-Propylgruppe stehen, um den abstoßenden Wechselwirkungen mit den Chloridoliganden und der *iso*-Propylgruppe auszuweichen (**Ru-12a**, Abbildung 10). Wie am Anfang dieses Kapitels bereits beschrieben, ist es jedoch auch möglich, dass es zu einer Wechselwirkung zwischen dem Bromsubstituenten und dem Rutheniumzentrum kommt, wie es bereits



Ru-12a

Ru-12b

Abbildung 10: Mögliche Rotationsisomere von Ru-12.



Abbildung 11: Vergleich von ¹H-NMR-Spektren von **Ru-12**. a) ¹H-NMR-Spektrum von **Ru-12** (mit dem Carbensignal der Katalysatorspezies bei 16.38 ppm); b) NOE-Spektrum der Katalysatorspezies **Ru-12** (mit dem Carbensignal bei 16.38 ppm), es wurde auf die Protonen-Resonanzfrequenz von **H-3** eingestrahlt; c) NOE-Spektrum der Katalysatorspezies **Ru-12** (mit dem Carbensignal bei 16.28 ppm), es wurde auf die Protonen-Resonanzfrequenz von **H-3** eingestrahlt; c) NOE-Spektrum der Katalysatorspezies **Ru-12** (mit dem Carbensignal bei 16.28 ppm), es wurde auf die Protonen-Resonanzfrequenz von **H-3** eingestrahlt.

bei fluor-, bzw. chlorhaltigen Verbindungen beobachtet wurde (**Ru-12b**). Es konnte nicht abschließend geklärt werden, welche Katalysatorspezies die bei Raumtemperatur gebildete und welche die erst bei höheren Temperaturen entstehende ist.

Auch Kristallisationsversuche zum Erhalt von Einkristallen für die Röntgenstrukturanalyse scheiterten auf Grund der guten Löslichkeit der Komplexe in allen gängigen Lösungsmitteln, wie Pentan, *n*-Hexan, Benzol, Toluol, CH₂Cl₂, EtOAc und THF.

2.1.3 Synthese eines Katalysators mit N-Biphenylsubstituenten am NHC-Liganden

Das bromsubstituierte Diamin 11 konnte nicht nur für die Synthese von Ru-12 genutzt werden, sondern bot auch die Möglichkeit das Ligandensystem in der ortho-Position des *N*'-Arylsubstituenten zu variieren. Dies kann über palladiumkatalysierte Kupplungsreaktionen, wie zum Beispiel eine Suzuki-, Stille- oder Heck-Kupplung geschehen. Die Suzuki-Reaktion verläuft im Allgemeinen unter milden Bedingungen und toleriert eine Vielzahl von funktionellen Gruppen. Zudem haben Borsäuren den Vorteil, dass sie nur wenig luft- und feuchtigkeitsempfindlich und häufig kommerziell erhältlich sind.^[57] Mittels Suzuki-Kupplung konnte im Folgenden ein Phenylsubstituent eingeführt werden, um ein für Metathesekatalysatoren neuartiges Biphenylsystem zu schaffen. Dieses unterscheidet sich sowohl aus elektronischen als auch aus sterischen Gesichtspunkten vom Bromsubstituenten.

Tabelle 3: Untersuchungen zur Suzuki-Kupplung von Diamin 11 mit Phenylborsäure.



11



Eintrag	PhB(OH) ₂ [eq]	[Pd]	Lösungsmittel	T [°C]	Ausbeute [%]
1	1.5	Pd(PPh ₃) ₄	DME	84	0
2	2.2	Pd(PPh ₃) ₄	Toluol/EtOH (1:1)	100	83
3	2.2	Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂	Toluol/EtOH (1:1)	100	95

Zunächst wurde Diamin 11 mit 1.5 Äquivalenten Phenylborsäure und Pd(PPh₃)₄ als Katalysator in Dimethoxyethan umgesetzt.^[58] Dieses Vorgehen führte jedoch zu keinerlei Produktbildung (Tabelle 3, Eintrag 1). Eine Erhöhung der Borsäurekonzentration auf 2.2 Äquivalente und ein Wechsel des Lösungsmittels zu einem Toluol/Ethanol-Gemisch^[59] führte zu einer guten Ausbeute von 83 % (Eintrag 2). Durch den Wechsel des Palladiumkatalysators zu Pd(PPh₃)₂Cl₂ konnte die Ausbeute noch weiter auf sehr gute 95 % gesteigert werden (Tabelle 3, Eintrag 3). Die Synthese des Imidazoliumsalzes 15 gelang mit Triethylorthoformiat in Toluol in einer sehr guten Ausbeute von 92 % (Schema 11). Auch in diesem Fall wurde 15 mittels Säulenchromatographie gereinigt, da es nicht möglich war eine Umkristallisation zu erreichen. Reinigung durch Wie beim bromsubstituierten Rutheniumkomplex sollte auch hier zunächst die HII-analoge Verbindung Ru-13 synthetisiert werden. Um die mögliche Bildung von Rotationsisomeren, wie sie bei Ru-12 beobachtet wurden, zu vermeiden, wurde die Katalysatorsynthese zunächst bei Raumtemperatur durchgeführt. Unter Verwendung von 1.1 Äquivalenten KHMDS und einem Äquivalent an HI konnte der gewünschte Komplex Ru-13 nach einer Reaktionszeit von 18 Stunden bei RT in einer Ausbeute von 60 % erhalten werden.



Schema 11: Synthese und Kristallstruktur des Katalysators Ru-13 (ORTEP, Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die H-Atome weggelassen.

Dieser war über Säulenchromatographie zu reinigen und ergab einen grünen Feststoff. Durch Kristallisation aus Pentan/Benzol bei Raumtemperatur konnten geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Es zeigte sich, dass die Umsetzung zu dem entsprechenden Rutheniumkomplex **Ru-13** stark abhängig von der eingesetzten Menge an Base ist. Beim Einsatz von 1.7 Äquivalenten kam es zur vollständigen Zersetzung des **HI**-Komplexes und es wurde kein neues Ruthenium-Carbensignal beobachtet. Was hingegen beobachtet wurde, war die Bildung des Hydrolyseproduktes **16** des NHC-Salzes **15** (Schema 12). Die Bildung dieses unerwünschten Nebenproduktes **16** resultiert aus Wasserresten die im Zuge der Reaktionsführung bzw. der Aufarbeitung auftreten. Durch azeotropes Trocknen des NHC-Salzes mit Dichlormethan oder Toluol und Variation der Stöchiometrie der Reaktanden konnte die Bildung von **16** deutlich verringert werden. Die besten Ergebnisse konnten unter Verwendung von äquimolaren Mengen an **HI**-Katalysator



Schema 12: Hydrolyseprodukte der NHC-Salze.

und **15** mit 1.1 Äquivalenten KHMDS erzielt werden. Um zu untersuchen, ob es ähnlich wie bei **Ru-12** zur Bildung von Rotationsisomeren bei höheren Temperaturen kommt, wurde **Ru-13** in Benzol- d_6 gelöst und unter Inertbedingungen in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen vermessen. Bei **Ru-12** war bei einer Temperatur von 80 °C die Bildung von Rotationsisomeren zu beobachten. Im Fall von **Ru-13** konnte bei 80 °C keine Isomerisierung beobachtet werden. Da die **HII**-analogen Katalysatoren allgemein in ihrer festen Form an Luft stabil sind und dieses auch bei den hier vorliegenden Komplexen beobachtet werden konnte, wurde im Zuge dieser Untersuchungen zugleich die Stabilität des Katalysators in Lösung bei höheren Temperaturen untersucht. **Ru-13** zeigte bei einer Temperatur von 40 °C sowohl in CD₂Cl₂ als auch in Benzol- d_6 erstaunlich gute Stabilitäten. Auch nach Wochen wurden hier lediglich geringe Zersetzungserscheinungen beobachtet.^[60] Als interner Standard wurde 1,3-Bis(trifluormethyl)-benzol verwendet, da dieses zu keiner Überlagerung der Signale im ¹H-NMR-Spektrum führte und zudem unter den benötigten Bedingungen stabil ist. Es stellte sich bei diesen Untersuchungen heraus, dass bei einer Temperatur von 80 °C eine langsame Zersetzung des Katalysators einsetzt. Allerdings lagen nach acht Tagen bei 80 °C noch 38 % des Katalysators unzersetzt vor, was bedeutet, dass Ru-13 auch bei hohen Temperaturen stabil ist und unter diesen Bedingungen möglicherweise in der Lage wäre in Metathesereaktionen eingesetzt werden zu können. Da häufig ein Reaktivitätsunterschied bei den verschiedenen Katalysatortypen (HII- vs. GII-Typ) beobachtet wird, wurde auch der GII-analoge Katalysator Ru-14 synthetisiert (Tabelle 4). Hierfür wurde eine Vorschrift für die Katalysatorsynthese von Nolan et al. verwendet,^[61] bei der das entsprechende Imidazoliumsalz 15 mit einem Äquivalent Kalium-tert-amylat in n-Hexan deprotoniert und anschließend mit 0.5 Äquivalenten GI umgesetzt wurde. Nach einer Reaktionszeit von 17 Stunden bei 40 °C konnte jedoch kein neues Ruthenium-Carbensignal im ¹H-NMR-Spektrum beobachtet werden und auch das Signal des GI (20.06 ppm in CD₂Cl₂) war nicht mehr vorhanden, was auf eine Zersetzung dieses Rutheniumkomplexes hinweist (Tabelle 4, Eintrag 1). Die Katalysatorsynthese gelang vermutlich auf Grund einer nicht vorhandenen Deprotonierung des Imidazoliumsalzes nicht. Während der 1.5-stündigen Reaktionszeit wurde nicht wie üblich eine orangefarbene Lösung beobachtet, sondern eine leicht gelbe Suspension. Da die Deprotonierung nicht erfolgreich verlief, wurde die Reaktionszeit auf 16 Stunden verlängert. In diesem Zeitraum erfolgte die Bildung einer orangefarbenen Suspension, die für 0.8 Äquivalenten umgesetzt 20 Stunden mit **GI**-Katalysator bei 40 °C wurde.

Tabelle 4: Versuche zur Synthese des GII-homologen Rutheniumkomplexes Ru-14.



Eintrag	GI (eq)	Base (eq)	Lösungsmittel	T [°C]	Umsatz [%] ^a
1	0.5	K^{t} Amylat (1.0)	<i>n</i> -Hexan	40	Zersetzung
2	0.8	K^{t} Amylat (1.0)	<i>n</i> -Hexan	40	20
3	1.1	KHMDS (1.1)	Toluol	80	14
4	0.5	KHMDS (1.1)	Toluol	RT	62

^a Bestimmt mittels ¹H-NMR-Spektroskopie.
Das ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte, dass unter diesen Bedingungen 20 % des gewünschten GII-analogen Komplexes Ru-14 gebildet wurden (Carbensignal: 19.31 ppm in CD₂Cl₂), jedoch kein vollständiger Umsatz des GI zu beobachten war. Da unter den verwendeten Bedingungen kein zufriedenstellender Umsatz erfolgte, wurden die Reaktionsbedingungen für die Synthese des HII-analogen Komplexes Ru-13 angewendet. Somit wurde 15 mit 1.1 Äquivalenten KHMDS in Toluol umgesetzt. Nach der Zugabe von 1.1 Äquivalenten GI wurde für 1.5 Stunden bei 80 °C gerührt, was lediglich zu einem Umsatz von 14 % führte (Tabelle 4, Eintrag 3).Bei dem Einsatz von 0.5 Äquivalenten GI konnte nach einer Reaktionszeit von 15 Stunden mittel ¹H-NMR-Spektroskopie ein Umsatz des GI zum chiralen Katalysator Ru-14 von 62 % beobachtet werden (Tabelle 4, Eintrag 4). Die anschließende Reinigung der Reaktionsmischung gestaltete sich jedoch schwierig. Nachdem das Lösungsmittel entfernt wurde, wurde zunächst versucht, Ru-14 durch Waschen mit kaltem n-Hexan und Methanol zu reinigen. Dies schlug auf Grund der guten Löslichkeit des Komplexes jedoch fehl. Alternativ wurde Ru-14 säulenchromatographisch gereinigt. Da die GII-analogen Komplexe in der Regel instabiler sind als die HII-analogen Systeme und sich in Lösung an Luft schnell zersetzen wird diese Reinigungsmethode meist vermieden. Ru-14 wurde bei einer möglichst geringen Kontaktzeit mit der stationäre Phase chromatographiert, andernfalls die Zersetzung des Komplexes beobachtet wurde. Mit dieser da Reinigungsmethode war es möglich den nicht umgesetzten GI abzutrennen, allerdings konnten die Phosphane nicht vollständig entfernt werden und Ru-14 somit nicht in analysenreiner Form erhalten werden. Da sich die Isolierung des Komplexes schwierig gestaltete und es nicht möglich war alle Verunreinigungen abzutrennen, wurden keine weiteren Versuche zur Synthese von GII-analogen Katalysatortypen unternommen.

Es konnte weiterhin gezeigte werden, dass die in Kapitel 2.2.1 beschriebene Syntheseroute auch geeignet ist, um die charakteristische Biphenyleinheit am NHC-Liganden (vgl. **Ru-13** und **Ru-14**) bereits von Beginn der Synthese an einzubringen. Dies ermöglicht es die Synthese zu verkürzen und die Verwendung einer palladiumkatalysierten Suzuki-Reaktion zu vermeiden (Schema 14). Sulfamidat **18** konnte somit in einer Gesamtausbeute von 25 % über vier Stufen erhalten werden.



Schema 13: Synthese des Sulfamidats 18.

2.1.4 Synthese eines Katalysators mit einem N-naphthylsubstituierten NHC-Liganden

Im Folgenden wurde das Substitutionsmuster des *ortho*-substituierten *N*-Aryls weiter variiert. Anstelle des Biphenylsystems (vgl. Kapitel 1.2.3) wurde ein Naphthylsubstituent eingeführt. Dieser stellt, im Vergleich zur Biphenyleinheit, ein weniger flexibles System bezüglich der räumlichen Orientierung dar und es ist zudem bekannt, das die Naphthyleinheit zu einer erhöhten thermischen Stabilität in Lösung führen kann.^[15c] Vorarbeiten zur Synthese des neuen chiralen Katalysator wurde von *Sebastian Stecko* durchgeführt.^[62]

Die Synthese orientierte sich stark an der Synthese des bromsubstituierten Sulfamidats **10** (vgl. Kapitel 1.2.1). Der erste Schritt war eine kupferkatalysierte *N*-Arylierung von L-Valin in Gegenwart von K_2CO_3 in DMSO bei 95 °C. Die erhaltenen Aminosäuren wurden nach wässriger Aufarbeitung direkt zum entsprechenden Alkohol **20** reduziert. Nach der Reduktion mit LiAlH₄ wurde der Aminoalkohol **20** über zwei Stufen in einer Ausbeute von 74 % erhalten. Die Zyklisierung zum Sulfamidit mit Thionylchlorid und Pyridin in CH₂Cl₂ und die anschließende RuCl₃-Oxidation ergaben das entsprechende Sulfamidat **21** (56 %) (Schema 14). Sulfamidat **21** konnte somit in einer Gesamtausbeute von 41 % über vier Stufen erhalten werden. Die weitere Umsetzung des naphthylsubstituierten Sulfamidats **21** erfolgte mit dem deprotonierten Boc-Mesidin und nach anschließender Entschützung mit TFA wurde das



Schema 14: Synthese des naphthylsubstituierten Sulfamidats 21.

Diamin 22 in 64 % Ausbeute erhalten. Die Synthese des NHC-Salzes 23 gelang über die von 22 mit Triethylorthoformiat und Ammoniumtetrafluoroborat. Das Imidazoliumsalz 23 wurde als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 70 % erhalten. Es war zudem möglich den entsprechenden HII-analogen Katalysator Ru-15 durch Deprotonierung des Salzes 23, anschließender Zugabe des HI-Katalysators und einer Reaktionszeit von einer Stunde bei 40 °C zu erhalten. Nach säulenchromatographischer Reinigung wurde der neue Katalysator in einer Ausbeute von 30 % als grüner Feststoff erhalten (Schema 15). Leider war es in diesem Fall nicht möglich Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten, da eine gute



Schema 15: Synthese des naphtylsubstituierten Katalysators Ru-15.

Löslichkeit in diversen Lösungsmitteln bestand. Auch dieser Komplex zeigte über Wochen bei 40 °C in CD₂Cl₂ kaum Zersetzungserscheinungen.

Synthese neuer chiraler Katalysatoren durch Variation des *N*'-Aryl-substituenten am NHC-Liganden

2.1.5 Versuche zur Synthese eines Katalysators mit Fluorsubstituenten am N'-Arylrest des NHC-Liganden

Arbeiten von Grubbs et al. zeigten, dass die Einführung von Fluorsubstituenten am NHC-Liganden zu einer Steigerung der Aktivität und Effizienz der Katalysatoren führte.^[63] Durch den Ersatz des Mesitylsubstituenten durch einen 2,6-Difluorphenylsubstituenten wurden nicht nur die elektronischen Eigenschaften verändert, sondern der sterische Anspruch des NHC-Liganden verringert. Dies kann die Umsetzung hoch substituierter Substrate erleichtern. In diese Arbeiten wurde ein Anlehnung an NHC-Ligand mit einem N'-Difluorphenylsubstituenten synthetisiert, um zu untersuchen, ob diese veränderten Eigenschaften zu einer anderen Reaktivität oder Selektivität der Komplexe führt. Zu diesem Zweck wurde 2,6-Difluoranilin 24 als Nucleophil für die Öffnung des Sulfamidats 10 verwendet. Auf Grund der elektronenziehenden Eigenschaft der Fluorsubstituenten lag eine erhöhte N-H-Acidität im Vergleich zum 2,4,6-Trimethylanilin vor und es konnte auf eine Boc-Schützung der Aminogruppe verzichtet werden. 10 wurde mit dem durch KHMDS deprotonierten 2,6-Difluoranilin 24 in THF umgesetzt und nach anschließender saurer Reaktionsführung wurde das Diamin 25 in einer Ausbeute von 23 % erhalten. Die geringe Ausbeute ist auf die aufwendige Reinigung des Produktes zurückzuführen. Da sich das 2,6-Difluoranilin 24 mittels Säulenchromatographie an Kieselgel nicht vom Produkt 25 abtrennen ließ, wurde nach der wässrigen Aufarbeitung versucht. durch zweimalige Kugelrohrdestillation das Edukt abzutrennen. Dieses gelang nur teilweise, sodass 25 erst nach erneuter Säulenchromatographie an basischem Alox in sauberer Form erhalten wurde. Die anschließende Suzuki-Kupplung mit Phenylborsäure lieferte die Biphenylverbindung 26 in einer sehr guten Ausbeute von 90 %. Es wurde auch untersucht, ob sich 26 ausgehend von 18 synthetisieren lässt, da in diesem Fall die anschließende Suzuki-Kupplung nicht länger



Schema 16: Versuche zur Synthese des Diamins 26.

notwendig wäre. Die Reaktionsdurchführung entsprach der zuvor beschriebenen. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte jedoch direkt an Alox, was das gewünschte Diamin 26 direkt in einer Ausbeute von 53 % lieferte. Dieser Weg lieferte über fünf Stufen mit einer Gesamtausbeute von 23 % eine deutlich Verbesserung gegenüber der sechsstufigen Synthese unter Verwendung von 10 dar, die in einer Gesamtausbeute von 18 % 26 ergab. 26 wurde unter den entwickelten Standardbedingungen weiter zum Imidazoliumsalz 27 umgesetzt. Das NHC-Salz 27 wurde nach säulenchromatographischer Reinigung in Form eines gelben Feststoffs in einer Ausbeute von 69 % erhalten. Auch in diesem Fall war aufgrund des schlechten Kristallisationsverhaltens eine Umkristallisation nicht möglich, (Schema 17).



Schema 17: Synthese des Imidazoliumsalzes 27.

Die Synthese von Ru-16 über die Deprotonierung des NHC-Salzes mittels KHMDS und Phosphan-Carben-Austausch anschließendem am **HI-**Katalysator in Toluol bei Raumtemperatur verlief nicht erfolgreich. Nach einer Reaktionszeit von 19 Stunden konnte mittels ¹H-NMR-Spektroskopie kein neues Ruthenium-Carben-Signal detektiert werden (Schema 18, Variante A). In einem weiteren Versuch wurde die Umsetzung bei höheren Temperaturen durchgeführt. Es wurde erneut KHMDS als Base verwendet, doch der Ligandenaustausch am HI-Katalysator erfolgte auch bei 60 °C nicht (Schema 18, Variante B). Eine weitere gängige Methode zur Erzeugung von Carbenen ist die Bildung eines des Silberkomplexes mit anschließendem Austausch Silbers gegen Ruthenium (Transmetallierung). Diese Methode wurde bereits bei der Synthese achiraler Rutheniumkatalysatoren mit fluorsubstituierten Aromaten am NHC erfolgreich angewendet.^[49] Somit wurde 27 mit Silber(I)-oxid und 3 Å Molsieb in CH₂Cl₂ gelöst und für zwei Stunden unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur gerührt. Molsieb und CH₂Cl₂ wurden entfernt und der Rückstand in Toluol gelöst bevor der HI-Katalysator zugegeben wurde. Doch auch dieses Vorgehen führte nicht zur Bildung des Katalysators **Ru-16** (Schema 18), weswegen die Synthese nicht weiter verfolgt wurde.



Schema 18: Versuche zur Synthese des HII-analogen Katalysators Ru-16.

2.1.6 Versuche zur Synthese eines Katalysators mit einem N'-benzylsubstituierten NHC-Liganden

Alkylsubstituenten am NHC-Liganden sind stärker elektronenschiebend als entsprechende Arylsubstituenten und beeinflussen somit auch entscheidend die σ -Donoreigenschaften des NHC-Liganden, was einen positiven Effekt auf die Metatheseaktivität haben kann.^[1k, 17b] Es war somit ebenfalls von Interesse einen *N*-Aryl-*N*'-Alkyl-NHC-Liganden tragenden Rutheniumkomplex synthetisieren. Diese zu Art von C_l -symmetrischen chiralen Rutheniumkomplexen wurde bereits von Collins et al. synthetisiert und sehr erfolgreich in der ARCM angewendet (vgl. Abbildung 4).^[28] Diese Katalysatoren zeigten eine hohe Reaktivität, aber auch eine geringe Stabilität in Lösung. Es zeigte sich, dass die Stabilität der entsprechenden Katalysatoren von der Struktur des N'-Alkylsubstituenten abhing und sich von Methyl über n-Propyl hin zu Benzyl verbesserte. Aus Gründen der Stabilität war es somit N'-benzylsubstituierten Komplex synthetisieren. von Interesse einen zu Das phenylsubstituierte Sulfamidat 18 wurde in Benzylamin gelöst und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Auf Grund der Tatsache, dass Benzylamin ein primäres Alkylamin ist und somit über eine höhere Nucleophilie als Aniline verfügt, musste hier keine Boc-Schützung der Aminogruppe vorgenommen werden. Das Benzylamin konnte direkt als Reaktionspartner und Lösungsmittel dienen. Nachdem über Nacht in TFA/CH₂Cl₂ gerührt wurde, konnte das Diamin 28 in einer Ausbeute von 32 % erhalten werden. Dieses wurde in einer sehr guten Ausbeute von 91 % nach Säulenchromatographie zum Imidazoliumsalz 29 umgesetzt und als



Schema 19: Synthese des NHC-Salzes 29.

gelber Feststoff isoliert (Schema 19). Das hygroskopische NHC-Salz **29** wurde mit KHMDS in Toluol deprotoniert und anschließend mit dem **HI**-Katalysator für fünf Stunden bei 60 °C gerührt (Schema 20, **A**). Diese Versuchsdurchführung führte jedoch zu keinerlei Umsetzung. Im ¹H-NMR-Spektrum wurde nur das Signal des **HI**-Katalysators bei 17.39 ppm beobachtet, sowie die Bildung des Hydrolyseproduktes des NHC-Salzes. In einem weiteren Versuch wurde Kalium-*tert*-amylat in *n*-Hexan als Base zum Generieren der Carbenspezies verwendet. Nach anschließender Zugabe des **HI**-Katalysators wurde für insgesamt 16 Stunden bei 50 °C gerührt, was jedoch auch nicht zu **Ru-17** führte (Schema 20, **B**). Auch hier konnte mittels ¹H-NMR-Spektroskopie lediglich der **HI**-Katalysator, ein Teil des Imidazoliumsalzes **29** und das Hydrolyseprodukt **16** detektiert werden. Letztlich wurde noch Kalium-*tert*-butanolat in einer THF/Toluol-Mischung als Base zu Deprotonierungszwecken eingesetzt, aber auch dieses Vorgehen führte nicht zur erfolgreichen Synthese des gewünschten Katalysators **Ru-17** (Schema 20, **C**).



Schema 20: Versuche zur Synthese des von Ru-17.

2.1.7 Synthese der N'-diisopropylphenylsubstituierten Katalysatoren Ru-18 und Ru-19

Durch den Ersatz des Mesitylsubstituenten durch einen N'-Diisopropylphenylsubstituenten erhöht sich der sterische Anspruch des Liganden signifikant. *Fürstner* et al.^[56d] synthetisierten bereits **GII**-analoge symmetrische Rutheniumkatalysatoren mit diesem Substitutionsmuster und der entsprechende **HII**-analoge Katalysator wurde von *Wagener* et al.^[64] synthetisiert. In Arbeiten zur diastereoselektiven Enin-RRM zu Indolizidinen zeigte sich, dass der Austausch des Mesityl- gegen einen Diisopropylphenylsubstituenten am NHC-Liganden des Katalysators einen deutlichen Effekt auf die Diastereoselektivität hat. Bei einigen Substraten wurde die Bildung des entgegengesetzten Diastereomers im Vergleich zu den *Grubbs*- und *Hoveyda*-Katalysatoren der ersten und zweiten Generation beobachtet.^[65] Es stellte sich die Frage, ob dieser zum Teil bemerkenswerte Einfluss der *iso*-Propylgruppen sich auch auf enantioselektive Metathesereaktionen auswirken würde.

Die Einführung des N'-Diisopropylphenylsubstituenten erfolgte über die nucleophile Öffnung von **10**. Das Boc-geschützte 2,6-Diisopropylanilin **30** wurde zunächst durch Natriumhydrid deprotoniert, öffnete anschließend nucleophil das Sulfamidat **10** und nach Zugabe von TFA wurde für 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Verfolgen der Reaktion mittels Dünnschichtchromatographie zeigte kompletten Umsatz von **10** an, allerdings entstand neben dem gewünschten Diamin **31** ein Nebenprodukt, welches säulenchromatographisch nicht

 Tabelle 5: Synthese den Diamins 31.



^a Bestimmung mittels GC-MS

abgetrennt werden konnte. Eine Analyse mittels GC-MS zeigte, dass das gewünschte Produkt in einem Verhältnis von 2:1 zum Nebenprodukt 32 gebildet wurde. Es stellte sich heraus, dass das im Zuge der Boc-Abspaltung entstandene tert-Butylkation eine elektrophile aromatische Substitutionsreaktion mit einem der aromatischen Systeme des Diamins eingeht. Im Folgenden wurden Kationenfänger hinzugesetzt, um diese unerwünschte Nebenreaktion zu unterdrücken. Zunächst wurden 10 Äquivalenten Ethanol zugesetzt, was zu einer Verbesserung des Produkt-Nebenproduktverhältnisses von 94:6 führte. Der Einsatz von 10 Äquivalenten Anisol führte schließlich zur vollständigen Unterdrückung der unerwünschten Substitutionsreaktion und lieferte das Produkt 31 in einer Ausbeute von 71 % (Tabelle 5). Die Suzuki-Reaktion von 31 zum phenylsubstituierten Diamin 32 wurde zunächst mit Pd(PPh₃)₂Cl₂ und 2.2 Äquivalente PhB(OH)₂ durchgeführt. Dies führte zum einen zu keinem kompletten Umsatz des eingesetzten Diamins 31 und zum anderen zur Bildung eines dehalogenierten Nebenproduktes. Die Bildung des unerwünschten Nebenproduktes 34 ist auf einen nicht vollständig ablaufenden Transmetallierungsschritt während der Kupplungsreaktion zurückzuführen. Nachdem die Menge der Borsäure auf 3.0 Äquivalente erhöht wurde, konnte die unerwünschte Dehalogenierung unterdrückt werden (Schema 21).



^a Verhältnisse mittels GC-MS bestimmt.

Schema 21: Versuche zur Suzuki-Kupplung des Diamins 31 mit Phenylborsäure.

Die Synthese des brom-, sowie des phenylsubstituierten NHC-Salzes (**35** bzw. **36**) gelang über den Einsatz von Triethylorthoformiat und Ammoniumtetrafluoroborat in Toluol bei 110 °C. Das Imidazoliumsalz **35** konnte nach säulenchromatischer Reinigung in Form eines farblosen Feststoffes in einer Ausbeute von 92 % erhalten werden. Auch die Synthese von **36** gelang in einer guten Ausbeute von 78 % und auch dieses fiel in Form eines farblosen Feststoffs an (Schema 22).



Schema 22: Synthese der NHC-Salze 35 und 36.

Das Imidazoliumsalz **36** wurde mit KHMDS deprotoniert und anschließend mit dem **HI**-Katalysator bei Raumtemperatur über einen Phosphan/NHC-Austausch zum chiralen Katalysator **Ru-19** umgesetzt. Dieser konnte nach säulenchromatographischer Reinigung als grüner Feststoff in einer Ausbeute von 53 % erhalten werden. Die Synthese des bromhaltigen Katalysators **Ru-18** gelang ebenfalls über diesen Weg und der neue Katalysator konnte nach



Schema 23: Synthese der Ru-Katalysatoren Ru-18 und Ru-19. Kristallstruktur von Ru-19 (ORTEP, Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die H-Atome weggelassen.

säulenchromatographischer Reinigung zu 52 % als grüner Feststoff isoliert werden (Schema 23). Durch Diffusion von Pentan in eine Lösung von **Ru-19** in Benzol konnten Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Für den bromsubstituierten Komplex **Ru-18** war es in verschiedenen Lösungsmitteln und bei tiefen Temperaturen nicht möglich Einkristalle zu erhalten.

Vergleichende Strukturbetrachtung

Für die Komplexe **Ru-12**, **Ru-14**, **Ru-15** und **Ru-18** gelang es nicht Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse zu erhalten. Auch nach mehreren Versuchen in diversen Lösungsmitteln und bei verschiedenen Temperaturen erfolgte lediglich die Zersetzung der entsprechenden Katalysatoren oder es fiel ein amorpher Feststoff aus. Für die in dieser Arbeit synthetisierten Katalysatoren **Ru-13** und **Ru-19** und für die von *Anja Lühl* (**Ru-11**)^[45] und *Sascha Tiede* (**Ru-20**)^[46] hergestellten Komplexe war es hingegen möglich Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten, womit ein Strukturvergleich möglich war (Abbildung 12). Über die erhaltenen Kristallstrukturen kann der Einfluss der Rückgratsubstituenten und der *ortho-N*-Arylsubstituenten auf die Struktur der Katalysatoren im Festkörper untersucht werden. Somit wäre es eventuell möglich einen Zusammenhang zwischen der auftretenden Enantioselektivität bei den Katalyseprodukten und der Struktur der Katalysatoren zu ermitteln.

In allen Fällen ist das Rutheniumzentrum fünffach koordiniert und ein Vergleich der Bindungswinkel zeigt hier, dass die Geometrie der Strukturen zwischen den idealisierten Formen einer trigonalen Bipyramide und einer quadratischen Pyramide liegt. Auf Grund von Vergleichen der Bindungswinkel zeigt sich jedoch, dass die Struktur der einer qudratischen Pyramide ähnlicher ist. Wie man deutlich in den Kristallstrukturen von **Ru-11**, **Ru-13**, **Ru-20** sehen kann, befindet sich die Mesityl-Einheit, wie erwartet, in einer planaren Anordnung in Bezug auf die Benzylideneinheit und zeigt somit eine nahezu perfekte orthogonale Orientierung zu der N2-C11-N1-Ebene des Imidazolidins. Für den *N'*-diisopropylphenylsubstituierten Komplex **Ru-19** zeigt sich, dass auf Grund des erhöhten sterischen



Abbildung 12: Kristallstrukturen von Ru-11, Ru-12, Ru-19 und Ru-20 (Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome weggelassen. Die Strukturen Ru-11 und Ru-20 enthalten zwei kristallographisch nicht identische Formeleinheiten in der asymmetrischen Einheit, von denen nur eine repräsentativ gezeigt ist.

	Ru-11	Ru-13	Ru-19	Ru-20
Bindungslängen [Å]				
Ru-O	2.259	2.308	2.320	2.264
Ru-C1	1.840	1.808	1.822	1.827
Ru-C11	1.964	1.961	1.979	1.956
Intramolekulare Abstände [Å]				
Ru-C18	3.231	3.158	3.077	3.405
Bindungswinkel [°]				
Cl1-Ru-Cl2	158.5	154.7	160.2	158.7
Ru-C11-N2	120.3	121.0	119.7	120.3
Diederwinkel [°]				
C11-N2-C17-C22	116.7	126.4	132.5	109.1
C11-N1-C29-C34	100.2	102.6	112.5	96.3

Tabelle 6: Vergleich ausgewählter Bindungslängen und -winkel der Komplexe Ru-11, Ru-13, Ru-19 und Ru-20.^a

^a Die Nummerierung der Atome des Komplexes **Ru-13** ist beispielhaft angegeben und wurde für die Verbindungen **Ru-11**, **Ru-19** und **Ru-20** übernommen, um die Strukturen besser vergleichen zu können.



Abbildung 13: Seitenansicht der Kristallstrukturen von den Verbindungen Ru-11, Ru-13, Ru-19 und Ru-20 (Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome, der Styrenether und der Mesityl-, bzw Diisopropylsubstituenten weggelassen.

Anspruchs der iso-Propylsubstituenten eine Abweichung von der planaren Anordnung zu beobachten ist. Dies äußert sich in dem Diederwinkel C11-N1-C29-C34 mit 112°. Der sterische Einfluss der iso-Propyl- bzw. tert-Butylrückgratsubstituenten in 4-Position des NHC-Liganden erzwingt eine Verdrillung der ortho-substituierten N-Arylreste. Durch diese sterische Hinderung drehen sich die N-Arylrest aus der orthogonalen Anordnung relativ zu der N2-C11-N1 Ebene. Die Chloridoliganden am Rutheniumzentrum üben ebenfalls einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die Verdrillung des N-Arylsubstituenten aus.^[41a, 66] Die Minimierung der sterischen Wechselwirkungen führt dazu, dass der ortho-N-Arylsubstituent sich so aus der Ebene dreht, dass sich der ortho-Substituent in einer anti-Orientierung zum Rückgratsubstituenten des Imidazolidins befindet. Es wird angenommen, dass diese Verdrillung zur Übertragung der Chiralität auf die Metathesesubstrate führt.^[43, 66-67] Durch die verschiedenen Substituenten ergibt sich auch eine unterschiedlich stark ausgeprägte Verdrehung des N-Arylrings, was sich in einer Änderung des Diederwinkels entlang C11-N2-C17-C22 äußert. Ru-20 zeigt nur eine sehr geringe Verdrillung, was auf die sterisch sehr anspruchsvolle *tert*-Butylgruppe im Rückgrat zurückzuführen ist, welche es dem N-Arylsubstituenten kaum erlaubt sich zu drehen, was sich in einem Diederwinkel von lediglich 109° äußert. Wird der sterische Anspruch im Rückgrat in Form einer iso-Propylgruppe verringert, hängt das Ausmaß der Verdrillung stark vom ortho-N-Arylsubstituenten ab. Für Ru-11 zeigt sich eine Vergrößerung des Diederwinkels auf 117° und für Ru-13 weitet sich dieser signifikant auf 126° auf. Eine noch stärkere Verdrillung von 132° ist bei **Ru-19** zu beobachten, was zeigt, dass auch der N'-Arylsubstituent einen nicht unwesentlichen Einfluss auf die Verdrillung hat. Durch den erhöhten sterischen Anspruch am N'-Diisopropylphenylsubstituenten wird der Winkel zwischen Ru-C11-N2 kleiner (120°). Dies führt dazu, dass der N-Arylring sich weiter dem Rutheniumzentrum und damit auch den Chloridoliganden nähert. Dies ist ausschlaggebend dafür, dass eine weitere Verdrillung auf Grund des erhöhten sterischen Drucks stattfindet. Die beobachtete Verdrillung der Aromaten äußert sich auch im intramolekularen Abstand C18-Ru. Erwartungsgemäß liegt der geringste Abstand mit 3.077 Å bei Ru-19 auf Grund der intensivsten Verdrillung vor. Bei Ru-13 wird ein Abstand von 3.158 Å, für Ru-11 einer von 3.231 Å und für Ru-20 wird der größte Abstand mit 3.405 Å beobachtet.

3. Anwendung der neuen chiralen Katalysatoren in der asymmetrischen Olefinmetathese

Anwendung der chiralen Komplexe in der ARCM

Um einen ersten Eindruck darüber zu erhalten, was **Ru-12** für eine Metatheseaktivität in der RCM-Reaktion aufweist, wurden in Testreaktionen N,N'-Diallyltosylamid **37** und Diallylmalonat **39** in CH₂Cl₂ für 14 Stunden bei Raumtemperatur mit **Ru-12** umgesetzt. Der Umsatz wurde mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt und lag für die Umsetzung des N,N'-Diallyltosylamids **37** bei 50 % und für das Malonat **39** bei 21 % (Schema 24). Im Verhältnis sind diese Reaktionen relativ langsam, da beide Substrate unter Verwendung von 1 mol% des **GII**-Katalysators innerhalb von einer bis anderthalb Stunden komplett umgesetzt werden.^[12]



Schema 24: Ringschlussmetathese von 37 und 39 unter Verwendung von Ru-12.

Als nächstes wurden die neu entwickelten Katalysatoren in der asymmetrischen Ringschlussmetathese hinsichtlich ihrer Reaktivität und Enantioselektivität getestet. Diese Art der asymmetrischen Metathese ist insbesondere bei dem Substrat **41** sehr gut untersucht worden (bis 92 % *ee*).^[25, 26c, 28a, 28c, 28d] Bei diesem Trien unterscheiden sich die Doppelbindungen in ihrem sterischen Anspruch stark voneinander. Der Rutheniumkatalysator sollte dadurch selektiv an der terminalen, sterisch weniger gehinderten Doppelbindung, angreifen und in der darauffolgenden Ringschlussmetathese zwischen den beiden trisubstituierten Doppelbindungen differenzieren. Da **41** bereits häufig Anwendung in der ARCM-Reaktion gefunden hat kann ein direkter Vergleich der neuen mit anderen bekannten chiralen Katalysatoren stattfinden. An Hand von **Ru-12** wurde die Abhängigkeit des Umsatzes und der Enantioselektivität vom verwendeten Lösungsmittel untersucht. Um die

neuen Katalysatorsysteme mit bereits bestehenden vergleichen zu können, wurden 5 mol% des Katalysators verwendet und die Reaktion wurde in CH₂Cl₂ bei 40 °C über einen Zeitraum von zwei Stunden verfolgt. Es wurde ein Umsatz von 50 % zum gewünschten Produkt 42 mit einem Enantiomerenüberschuss von 58 % beobachtet (Tabelle 7, Eintrag 1). In einem weiteren Versuch wurde der Katalysator zunächst mit einem starken Überschuss an NaI in CH₂Cl₂ vorgelegt und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Dies sollte dazu führen, dass ein Ligandenaustausch am Ruthenium (Cl vs. I) stattfindet, welcher dafür bekannt ist, höhere Enantioselektivitäten zu liefern.^[25, 26c, 68] Da Iod einen größeren Ionenradius als Chlor hat, kann der Reaktionsraum am Ruthenium verkleinert werden und somit zu höheren Selektivitäten führen (Ionenradius von Cl-: 167 pm, I-: 206 pm). Nachdem eine Lösung des Substrates 41 in CH₂Cl₂ zu der Katalysator/NaI-Mischung gegeben wurde, wurde für zwei Stunden auf 40 °C erwärmt, was zu einer Umsatzsteigerung auf 66 % und einer leichten Erhöhung des Enantiomerenüberschusses führte (Tabelle 7, Eintrag 2). Ein Wechsel des Lösungsmittels hin zu Benzol führte zu einer deutlichen Steigerung des Umsatzes auf 84 %, dies hatte jedoch keinen Einfluss auf den Enantiomerenüberschuss (Tabelle 7, Eintrag 3). Der Einsatz eines perfluorierten aromatischen Lösungsmittels, hier Hexafluorobenzol, welches dafür bekannt ist in einigen Fällen die Reaktionsgeschwindigkeit, den Umsatz und/oder die Selektivität zu erhöhen,^[15c, 69] führte nach zwei Stunden zu einer deutlichen Steigerung des Umsatzes auf 89%, die Enantioselektivität sank jedoch auf 56% (Tabelle 7, Eintrag 4). Obwohl Ru-12 in den aromatischen Lösungsmitteln eine deutlich höhere Aktivität und

Tabelle 7: Lösungsmittelabhängigkeit der ARCM mit Ru-12.



Eintrag	Lösungsmittel	Umsatz [%] ^a	<i>ee</i> [%] ^b
1	CH_2Cl_2	50	58
2	CH ₂ Cl ₂ , NaI (1.7 eq)	66	60
3	C_6H_6	84	58
4	C_6F_6	89	56

^a Bestimmt mittels ¹H-NMR, ^b bestimmt mittels chiraler GC

vergleichbare Enantioselektivitäten zeigte, wurden weiteren Metathesen dieser Art in Dichlormethan bei 40 °C durchgeführt. Dies geschah auf Grund der hohen Siedepunkte von Benzol und Hexafluorobenzol im Vergleich zu 42, was die Reinigung der Metatheseprodukte erheblich erschwert. Bei weiteren Metathesen mit den neuen chiralen Katalysatoren zeigte sich, dass Ru-13 das Substrat 41 nach zwei Stunden zu guten 87 % umgesetzt hatte und auch die Enantioselektivität mit 66 % höher war als bei Ru-12 (Tabelle 8, Eintrag 1). Der Grubbs-Typ (Ru-14) zeigte einen ähnlich guten Umsatz (83 %) und die Enantioselektivität lag mit 62 % ee leicht unter der des entsprechenden Hoveyda-Typs. In diesem Fall ist es erwähnenswert, dass Ru-13, trotz der Tatsache, dass er ein Hoveyda-Typ ist, das Substrat schneller umsetzt als der Grubbs-Typ. Bei der Verwendung von Ru-15 sinkt der Umsatz bei den gleichen Reaktionsbedingungen auf 53 % und auch der ee-Wert ist mit 39 % deutlich Eintrag 3). Beim Einsatz der Katalysatoren mit einem (Tabelle 8. geringer Diisopropylphenylsubstituenten am NHC-Liganden anstelle des Mesitylsubstituenten, wurde ein Einbruch der Reaktivität bei dieser Reaktion beobachtet. Selbst nach einer Reaktionszeit von 20 Stunden bei 40 °C konnte mit Ru-19 lediglich ein Umsatz von 5 % verzeichnet werden und mit Ru-18 einer von 20 %, wodurch diese Art von Katalysator bezüglich ihrer Reaktivität deutlich hinter den anderen Katalysatoren zurück bleibt (Tabelle 8, Eintrag 4, 5). Dieser Reaktivitätsverlust ist auf den höheren sterischen Anspruch des N'-Arylsubstituenten zurückzuführen. Die erhaltenen Werte für die Enantioselektivität bewegen sich mit 52 % ee (Eintrag 4) und 47 % ee (Eintrag 5) eher im moderaten Bereich. Der von Grubbs et al. synthetisierte chirale Katalysator Ru-3 ist in der Lage das Trien 41 innerhalb von zwei 42 Stunden komplett umzusetzten, mit einem Enantiomerenüberschuss zu

Eintrag	[Ru]	Umsatz [%] ^b	<i>ee</i> [%] ^c
1	Ru-13	87	66
2	Ru-14	83	62
3	Ru-15	53	39
4 ^d	Ru-19	5	52
5 ^d	Ru-18	20	47
6	Ru-3	>98	-30^{e}

Tabelle 8: Weitere Katalysatoren in der ARCM von 41.^a

^a Reaktionsbedingungen: 0.05 M in CH₂Cl₂, 5 mol% Katalysatorbeladung, 2 h, 40 °C, ^b bestimmt mittels ¹H-NMR-Spektroskopie, ^c bestimmt mittels chiraler GC, Bildung des (*R*)-Enantiomers, ^d Reaktionszeit: 20 h, ^e Bildung des (*S*)-Enantiomers.

von 30 % ee.^[26c] Was hierbei auffällig ist, ist dass alle in dieser Arbeit synthetisierten Katalysatoren das (*R*)-konfigurierte Produkt (*R*)-42 bilden, wohingegen **Ru-3** bevorzugt das (*S*)-konfigurierte Produkt bildet. Auf Grund der wenig zufriedenstellenden Ergebnisse wurden keine weiteren Untersuchungen auf dem Gebiet der ARCM unternommen.

Einsatz der neuen chiralen Katalysatoren in der AROCM von Norbornenanhydrid 44 mit Styrol

Um einen weiteren Eindruck über die Aktivität und Selektivität der synthetisierten Katalysatoren zu erhalten, wurden diese in der asymmetrische Ringöffnungs-Kreuzmetathese (AROCM) von Norbornenderivaten mit Styrol eingesetzt. Neben der in Kapitel 3.1 beschrieben ARCM ist diese Reaktion mit dem Norbornenanhydrid 44 und Styrol als Kreuzpartner die am häufigsten beschriebene asymmetrische Metathese, die durch Rutheniumkatalysatoren katalysiert wird. Bei dieser Reaktion können E/Z-Produktgemische entstehen, wobei Rutheniumkomplexe im Gegensatz zu den Molybdänkomplexen im Allgemeinen dazu tendieren, bevorzugt die E-konfigurierten Produkte zu bilden. Grubbs et al. erhielten bei verschiedenen Norbornenderivaten und Styrol mit Ru-3 keine deutliche Differenzierung zwischen den beiden Isomeren. Bei der Ermittlung der Enantiomerenüberschüsse für die jeweiligen E- und Z-konfigurierten Produkte zeigte sich, dass ein zum Teil drastischer Unterschied besteht und dass das Z-Produkt viel niedrigere ee-Werte als das E-Produkt aufwies. Um diese Beobachtungen zu erklären, schlugen Grubbs et al. zwei mögliche Reaktionswege vor:^[26a, 26b]

Der erste vorgeschlagene Weg geht davon aus, dass das Norbornen 44 mit der Ruthenium-Methylidenspezies 43 reagiert und dass dieser Ringöffnungsschritt zum Intermediat 45 enantioselektivitätsbestimmend ist. Während der anschließenden Kreuzmetathese wird das E/Z-Verhältnis im Produkt festgelegt, was dazu führt, dass die *ee*-Werte sowohl für das *E*- als auch das *Z*-konfigurierte Produkt identisch sein müssen (Schema 25, oben).

Alternativ gibt der zweite Weg die Möglichkeit an, dass das Norbornen 44 mit einer Ruthenium-Benzylidenspezies 46 zum Intermediat 47 reagiert und in diesem Schritt sowohl der *ee*-Wert als auch das E/Z-Verhältnis bestimmt wird. Da die selektivitätsbestimmenden

Schritte unabhängig voneinander erfolgen, können sich die *ee*-Werte für das *E*- und das *Z*- konfigurierte Produkt voneinander unterscheiden (Schema 25, unten).^[26a, 26b]



Schema 25:Mögliche mechanistische Verläufe der AROCM mit chiralen Rutheniumkatalysatoren.

3.1.1 Einfluss des Lösungsmittels auf die AROCM

Bei vielen Metathesereaktionen hängt die Reaktivität der Katalysatoren von dem verwendeten Lösungsmittel ab, was sich auch schon in Kapitel 2.1 bei der ARCM zeigte. Deswegen wurde im Folgenden der Einfluss des Lösungsmittels auf die AROCM untersucht. Zunächst wurde das Anhydrid 44 mit fünf Äquivalenten Styrol unter Verwendung von Ru-12 in Dichlormethan bei 40 °C umgesetzt. Innerhalb einer Stunde konnte mit einer relativ geringen Katalysatorbeladung von 1 mol% ein Umsatz von 47 % beobachtet werden. Der detektierte Enantiomerenüberschuss lag bei guten 82 % ee und zeigte somit, dass der neue Katalysatortyp bei dieser Reaktion durchaus konkurrenzfähig gegenüber den bekannten Katalysatoren ist.^[26a, 54, 70] Wie bereits für die ARCM beschrieben, existiert eine starke Lösungsmittelabhängigkeit bezüglich der Reaktivität und der Selektivität (vgl. Kapitel 3.1). In Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus der ARCM ist auch im Fall der AROCM von Norbornenderivat 44 zu sehen, dass die Verwendung von aromatischen Lösungsmitteln, wie Benzol (95 %) und Hexafluorobenzol (96 %) zu einer deutlichen Umsatzsteigerung führt, die Enantioselektivität jedoch im Gegensatz dazu deutlich auf 61 % ee und 71 % ee absinkt

) +	<u>1 mol% Ru-12</u> 1 h, RT	48
Lösungsmittel	Umsatz [%] ^a	<i>ee</i> [%] ^b
CH_2Cl_2	47	82
Benzol	95	61
C_6F_6	96	71

Tabelle 9: Untersuchungen zum Lösungsmitteleinfluss auf die AROCM.

^a Bestimmung mittels ¹H-NMR-Spektroskopie, ^b bestimmt mittels chiraler HPLC, Werte beziehen sich auf das *E*-konfigurierte Produkt.

(Tabelle 7, Eintrag 2 und 3). Auf Grund dieser Ergebnisse wurde im Folgenden in Dichlormethan als Lösungsmittel gearbeitet.

3.1.2 Untersuchungen zur Metatheseaktivität der chiralen Katalysatoren

Um eine vergleichende Aussage über die Aktivität der weiteren in dieser Arbeit synthetisierten Katalysatoren treffen zu können, wurde die bereits beschriebene AROCM des Anhydrids **44** mit fünf Äquivalenten Styrol mit allen Katalysatoren unter den gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführt. Es wurde insbesondere Augenmerk auf die Reaktivität gelegt, weswegen der Fortschritt der Reaktion zeitaufgelöst beobachtet wurde, um über die entsprechenden ¹H-NMR-spektroskopischen Kinetikmessungen einen genauen und direkten Vergleich zu erhalten. So ist es möglich, direkt den Einfluss des Substitutionsmusters am NHC-Liganden, als auch den Unterschied zwischen *Hoveyda*- und *Grubbs*-Typen, auf die Reaktivität zu erfassen.

Zunächst konnten starke Unterschiede der Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet werden (Diagramm 1). Während **Ru-14** bei einer sehr kurzen Reaktionszeit von 23 Minuten bereits vollständigen Umsatz zeigt, benötigt der **HII**-analoge Katalysator **Ru-13** 50 Minuten für den



Diagramm 1: Umsatzbestimmung der AROCM von 44 mit 1 mol% Ru-12-Ru-15 und Ru-18-Ru-19 in CD₂Cl₂ bei RT.

vollständigen Umsatz des Substrats 44. Wenn bei den HII-analogen Systemen der Phenylsubstituent am NHC-Liganden gegen einen anderen Substituenten ausgetauscht wird, z.B. gegen einen Bromsubstituenten (Ru-12), erhöht sich die Reaktionszeit drastisch. Hier zeigt sich auch, dass nach einer kurzen Initiierungsphase von fünf Minuten kompletter Umsatz erst nach acht Stunden erreicht wird. Der naphthylsubstituierte Katalysator Ru-15 weist ein rigideres Strukturelement auf, was die Reaktivität bezüglich der untersuchten AROCM jedoch nicht einschränkt. Mit einer Reaktionszeit von lediglich 31 Minuten ist er nur unwesentlich langsamer als der Ru-14. Ein deutlicher Einbruch der Reaktivität zeigt sich, wenn der N'-Mesitylrest gegen einen N'-Diisopropylphenylsubstituenten ersetzt wird. Die deutliche Erhöhung des sterischen Anspruchs des N'-Aryls führt im Falle des Ru-19 dazu, dass die AROCM erst nach einer Initierungsphase von 40 Minuten abläuft und nach einer Reaktionszeit von sechs Stunden ein Umsatz von 83 % erreicht wird. Der bromsubstituierte Katalysator Ru-18 setzt das Substrat, nach einer langen Initiierungsphase von 1.5 Stunden, nach sechs Stunden zu 33 % zum gewünschten Metatheseprodukt 48 um. Aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass aus Aktivitätsgesichtspunkten eine Substitution des N'-Mesitylsubstituenten durch sterisch anspruchsvollere Substituenten kontraproduktiv ist. Desweiteren führt die Einbringung eines Halogenids am N-Aryl ebenfalls dazu, dass die Reaktivität des Rutheniumkomplexes sinkt.

3.1.3 Bestimmung der TON

Um die Grenzen der neuen Katalysatoren zu testen, wurde deren Effektivität untersucht. Die Effektivität der Katalysatoren lässt sich am besten über die turnover number (TON) bestimmen und vergleichen. Diese gibt die Anzahl an durchlaufenen Katalysezyklen eines Katalysatormoleküls an und ist somit ein Maß für die Stabilität und Aktivität eines Katalysators.^[71] Aus den vorherigen Untersuchungen ist bekannt, dass die synthetisierten Katalysatoren in der Lage sind mit 1 mol% die AROCM des Anhydrids 44 mit Styrol unter vollständigem Umsatz des Substrats zu katalysieren. Aus diesem Grund stellte sich die Frage wie weit sich die Katalysatorbeladung reduzieren lässt, um noch eine katalytische Aktivität zu erzielen und welche TON daraus resultieren würden. Um die TON zu bestimmen wurden verschiedene Katalysatorkonzentrationen getestet, woraus sich eine minimale Katalysatorbeladung ergab. Im Fall des **Ru-19** konnte mit einer Beladung von nur 0.2 mol% noch ein Umsatz des Substrats 44 von 27 % erreicht werden, was in einer TON von 135 resultiert (Tabelle 10, Eintrag 1). Die bromhaltigen Katalysatoren Ru-12 und Ru-18 waren in der Lage das Substrat 44 mit 0.2 bzw. 0.1 mol% umzusetzen, was TON von 190 bzw. 260 ergab (Eintrag 2 und 3). Unter Einsatz des Ru-15 war es sogar möglich nur 0.05 mol% des Katalysators zu verwenden und einen Umsatz von 39 % zu erhalten, was einer TON von 780 entspricht (Eintrag 4). Die mit Abstand besten Ergebnisse wurden jedoch mit dem Ru-13 erzielt. Dieser war in der Lage mit nur 0.01 mol% das Substrat 44 zu 80 % umzusetzen.

[Ru]	Katalysatorbeladung [mol%]	Umsatz [%] ^b	TON
Ru-19	0.2	27	135
Ru-12	0.2	38	190
Ru-18	0.1	26	260
Ru-15	0.05	39	780
Ru-13	0.01	80	8000

Tabelle 10: Bestimmung der TON der Katalysatoren.^a

^a 5 eq. Styrol, CH_2Cl_2 (c = 0.06 M), RT; ^b bestimmt mittels ¹H-NMR-Spektroskopie.

Diese exzellente Performance führt zu einer hervorragenden TON von 8000, was die mit Abstand höchste bekannte TON für eine AROCM ist. Auf die Bestimmung einer TON von **Ru-14** wurde hier verzichtet, da der Katalysator nicht in sauberer Form isoliert werden konnte und somit jegliche TON wenig aussagekräftig wären. Da sich die Reaktionszeiten bei Verwendung geringerer Katalysatormengen allerdings stark verlängern, wurde im Folgenden stets eine Katalysatormenge von 1 mol% verwendet.

3.1.4 Einfluss der Konzentration des Kreuzpartners auf die AROCM

Desweiteren wurde untersucht wie sich die Konzentration des Kreuzpartners Styrol auf AROCM-Reaktion auswirkt. In der Regel werden 5–10 Äquivalente an Styrol eingesetzt, da es während des Reaktionsverlaufs aber auch zu einer Kreuzmetathese zwischen zwei Styrolmolekülen unter Bildung von *trans*-Stilben kommen kann, ist es von Interesse die eingesetzte Menge an Styrol möglichst gering zu halten. Da sich **Ru-13** in den vorausgegangenen Untersuchungen als effektivster Katalysator für diese Reaktion herauskristallisiert hatte, wurde dieser auch hier eingesetzt. Bei einer Verringerung der Styrolkonzentration von zehn auf fünf Äquivalente konnte weiterhin der komplette Umsatz des Substrats **44** innerhalb einer Stunde beobachtet werden. Wird die Styrolkonzentration auf zwei Äquivalente verringert, ist zu beobachten, dass der Umsatz einbricht und nach einer Stunde nur noch 66 % von **44** umgesetzt wurden. Bei dem Einsatz von nur noch einem Äquivalent an Styrol verringert sich der Umsatz weiter auf lediglich 18 %.

Eintrag	Styrol [eq]	c (Styrol) [mol/L]	Umsatz [%] ^b
1	10	0.67	>99
2	5	0.33	>99
3	2	0.13	66
4	1	0.07	18

Tabelle 11: Einfluss der Styrolkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit

^a 1 mol% **Ru-13**, CH₂Cl₂, RT, ^b bestimmt mittels ¹H-NMR-Spektroskopie, bezogen auf Anhydrid **44**.

Es zeigt sich, dass eine starke Abhängigkeit bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeit und des zu erreichenden Umsatzes von der Styrolkonzentration vorliegt.

3.1.5 Betrachtung der E/Z- sowie der Enantioselektivität in der AROCM

Ein weiterer wichtiger Faktor den es zu untersuchen galt war die E/Z- sowie die Enantioselektivität der neuen Katalysatoren in der AROCM von Anhydrid 44 mit Styrol (Tabelle 12). Es wurde 1 mol% des jeweiligen Katalysators in CH₂Cl₂ verwendet und im Fall von **Ru-13** und **Ru-14** zeigten beide Katalysatorsysteme eine sehr hohe *E*-Selektivität von >30:1 und 24:1 und lieferten gleichermaßen eine sehr gute Enantioselektivität von 88 % *ee*. **Ru-12** zeigt bezüglich der Selektivität der Doppelbindungskonfiguration mit 19:1 zu Gunsten des *E*-Isomers eine sehr gute Differenzierung. Die Enantioselektivität lag mit 83 % *ee* leicht unter den Werten der phenylsubstituierten Katalysatoren **Ru-13** und **Ru-14**. Wird hingegen **Ru-15** verwendet, ein Katalysator mit einem weniger flexiblen *N*'-Arylsubstituenten im NHC-Liganden, erfolgt die Produktbildung zu Gunsten des *E*-Isomers hoch selektiv (>30:1), allerding sinkt die Enantioselektivität deutlich auf 70 % *ee*. Die Katalysatoren **Ru-19** und **Ru-18** zeigen eine vergleichsweise geringe Aktivität (vgl. Kapitel 3.2.2) und lediglich

Tabelle 12: Vergleich der Selektivität der verschiedenen Katalysatoren in der AROCM.

44		1 mol% [Ru] СН ₂ СІ ₂ , <i>с</i> = 0.06 м, RT	0	0 48
Eintrag	[Ru]	Zeit ^a	<i>ee</i> [%] ^b	E/Z^{c}
1	Ru-13	50 min	88 (65) ^d	>30:1
2	Ru-14	23 min	88	24:1
3	Ru-12	8 h	83	19:1
4	Ru-15	31 min	70	>30:1
5	Ru-19	9 h	66	20:1
6	Ru-18	24 h	57	n.d.
7 ^[26a, 26b]	Ru-3	1 h	76 (4) ^d	1:1

^a Zeit bis zum kompletten Umsatz des Norbornens **44**; Umsatzbestimmung mittels ¹H-NMR-Spektroskopie, ^b mittels chiraler HPLC bestimmt, Ermittelter Wert bezieht sich auf das *E*-Isomer, Werte beziehen sich auf das *E*-konfigurierte Produkt, ^c mittels GC-MS bestimmt, ^d ermittelter Wert bezieht sich auf das *Z*-Isomer. moderate Selektivität. Bei Verwendung von **Ru-19** lag der Enantiomerenüberschuss bei 66 % *ee* und bei **Ru-18** bei 57 % *ee*. Somit ist zu beobachten, dass der sterische Einfluss des N'-Arylsubstituenten eine große Rolle bezüglich Aktivität und Selektivität spielt und dass ein sterisch anspruchsvoller Substituent negative Auswirkungen auf beide Eigenschaften hat. Ein Vergleich mit **Ru-3** zeigt, dass dieser zur vollständigen Umsetzung des Substrates eine Stunde benötigt. Mit einem Enantiomerenüberschuss von 76 % *ee* für das *E*-Isomer zeigte der Katalysator eine moderate Selektivität. Bei einem E/Z-Verhältnis von 1:1 war keine Differenzierung der Isomere zu beobachten.^[26a, 26b] Im Vergleich zu der ARCM wurde hier die Bildung des gleichen Enantiomers beobachtet (vgl. Tabelle 8).

3.1.6 Untersuchungen zum Einfluss der Temperatur auf die *E/Z*- sowie die Enantioselektivität der Katalysatoren in der AROCM

Ein weiterer wichtiger Aspekt ist der Einfluss der Reaktionstemperatur auf die ablaufende Reaktion. Der Katalysator Ru-13 war trotz der Tatsache ein HII analoges System zu sein, sehr reaktiv. Dies zeigte sich in der AROCM-Reaktion des Norbornenderivats 44 mit Styrol, die bereits binnen einer Stunde vollständig abgeschlossen war. Diese Tatsache legte nahe, diese Metathese auch bei tieferen Temperaturen durchzuführen, da sich bei Temperaturerniedrigung bzw. -erhöhung Selektivitäten ändern können. Im hier vorliegenden Fall wurde eine starke Abhängigkeit der Enantioselektivität von der Temperatur beobachtet. Während sich bei einer Temperaturerniedrigung von Raumtemperatur auf 10 °C noch keine Änderung der Enantioselektivität einstellte, kam es bei einer Reaktionsführung bei 0 °C zu einer deutlichen Steigerung von 88 % ee auf sehr gute 92 % ee. Im weiteren Verlauf wurde die Temperatur noch auf -10 °C gesenkt, was zu einer Enantioselektivität von 93 % führte. Es war jedoch zu beobachten, dass die E/Z-Selektivität unter der Temperaturerniedrigung litt und nur noch ein Isomerenverhältnis von 20:1 vorlag. Selbst bei einer Temperatur von -20 °C konnte das Substrat nach 36 Stunden zu 91 % umgesetzt werden, welches die tiefste beschriebene Temperatur für eine AROCM ist. Wie bereits bei der Reaktion bei -10 °C sank auch hier das E/Z-Verhältnis weiter auf 10:1, die Enantioselektivität lag weiterhin bei über 90 % ee. Zum Vergleich wurde der von Grubbs et al. entwickelte Katalysator Ru-3 ebenfalls bei der AROCM des Norbornens 44 mit Styrol eingesetzt. Bei identischen Reaktionsbedingungen konnten mit Ru-3 nur moderate Selektivitäten erhalten werden. Es war

Eintrag	[Ru]	T [°C] ^b	E/Z^{d}	<i>ee</i> [%] ^e
1	Ru-13	RT	>30:1	88
2	Ru-13	10		88
3	Ru-13	0		92
4	Ru-13	-10	20:1	93
5	Ru-13	-20^{c}	10:1	91
6	Ru-3	RT	20:1	68
7	Ru-3	-10		73

Tabelle 13: Einfluss der Temperatur auf die Selektivität der AROCM.^a

^a Reaktionsbedingungen: 5 eq Styrol, 2.1 mL CH_2Cl_2 (c = 0.06 M), 1 mol% Katalysator, RT, ^b kompletter Umsatz, ^c nach 36 h 91 % Umsatz, ^d bestimmt mittels GC-MS, ^e bestimmt mittels chiraler HPLC, Werte beziehen sich auf das *E*-konfigurierte Produkt.

auch hier eine Steigerung der Enantioselektivität zu beobachten, allerding lag der Wert bei -10 °C immer noch bei nur moderaten 73 % *ee* (Tabelle 13, Eintrag 6 vs. 7).

Variation der Norbornenderivate in der AROCM

Um die Anwendungsbreite der neuen Katalysatoren zu untersuchen wurde das Substratspektrum, durch Variation des Substitutionsmusters am Norbornen, erweitert. Das veränderte Substitutionsmuster in Imid **49** führte zu längeren Reaktionszeiten, im Vergleich zu Anhydrid **44**. Nach sechs Stunden wurde **49** komplett von **Ru-13** umgesetzt und lieferte das Produkt **50** mit einem sehr guten E/Z-Verhältnis von 24:1 und einem Enantiomerenüberschuss von 82 %. Da sich schon bei vorherigen AROCM eine Steigerung der Selektivität zeigte, wurde auch in diesem Fall die Reaktionstemperatur auf -10 °C abgesenkt. Dies führte zu einer erheblichen Verbesserung der Enantioselektivität, d.h. **50** konnte mit einem hervorragenden Enantiomerenüberschuss von 92 % erhalten werden. Wie schon im Fall des Anhydrids **44** wurde auch hier trotz Steigerung der Enantioselektivität eine Abnahme der *E*-Selektivität auf 13:1 beobachtet. **Ru-12** konnte mit einer E/Z-Selektivität von 9:1 nicht an die Werte des **Ru-13** heranreichen, jedoch war bei Raumtemperatur eine sehr gute Enantioselektivität von 88 % erhalten worden. Auch **Ru-14** lieferte mit einem 16:1

	€ 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	+	CH ₂ C	mol% [Ru] I ₂ , <i>c</i> = 0.06 M,	Ph Ph Ph Ph Ph Ph Ph Ph Solution
•	Eintrag	[Ru]	Zeit ^b	E/Z^{d}	<i>ee</i> [%] ^e
	1	Ru-13	4 h	24:1	82
	2	Ru-13 ^[60]	$3 d^{c}$	13:1	92
	3	Ru-12	5 h	9:1	88
	4	Ru-14	3 h	16:1	92
	5	Ru-15	18 h	>30:1	70

Tabelle 14: AROCM von Imid 49 mit Styrol.^a

^a 5 eq Styrol, RT, N₂-Atmosphäre, ^b Zeit bis zum Erreichen des kompletten Umsatzes,

[°] Reaktion bei -10 [°]C, ^d bestimmt mittels GC-MS, ^e bestimmt mittels chiraler HPLC, Werte beziehen sich auf das *E*-konfigurierte Produkt.

Verhältnis zu Gunsten des *E*-konfigurierten Produktes eine gute Selektivität. Im Gegensatz zum **Ru-13** wurde sogar bei Raumtemperatur eine sehr gute Enantioselektivität von 92 % ee erhalten, was bemerkenswert ist, da das chiralitätsübertragende Element für beide Katalysatortypen das gleiche ist. Der naphthylsubstituierte **Ru-15** führte im Gegensatz zu den bisher betrachteten Katalysatoren lediglich mit einer Selektivität von 70 % ee zum gewünschten Reaktionsprodukt (Tabelle 14).

Als weiteres Substrat wurde das methylsubstituierte Norbornenanhydrid 51 mit Styrol als Kreuzpartner untersucht. Die bereits in den beschriebenen AROCM aufgetretene Tendenz der Katalysatorselektivitäten setzte sich auch in diesem Beispiel fort. Ru-13 war in der Lage 51 in einem Zeitraum von 3.5 Stunden umzusetzen und lieferte dabei mit 21:1 ein gutes E/Z-Verhältnis und ebenfalls eine gute Enantioselektivität von 82 % ee. Ru-14 benötigte hingegen zehn Stunden für die komplette Umsetzung, bildete jedoch das gewünschte E-konfigurierte Produkt mit einer Selektivität von über 30:1 und auch die Enantioselektivität war mit 85 % ee etwas höher als für den HII-Typ. Ru-15 lieferte in diesem Fall mit einem E/Z-Verhältnis von 74 % 9:1 und einem ee-Wert die niedrigsten Werte (Tabelle 15). von

51	+	1 mol% CH ₂ Cl ₂ , <i>c</i>	6 [Ru] = 0.06 M,	^{1/1} Ph
Eintrag	[Ru]	t [h] ^b	E/Z^{c}	<i>ee</i> [%] ^d
1	Ru-13 ^[60]	3.5	21:1	82
2	Ru-14	10	>30:1	85
3	Ru-15	7	9:1	74

Tabelle 15: AROCM des methylsubstituierten Anhydrids 51 mit Styrol.^a

^a 5 eq Styrol, RT, N₂-Atmosphäre, ^b Zeit bis zum Erreichen des kompletten Umsatzes, ^c bestimmt mittels GC-MS, ^d bestimmt mittels chiraler HPLC, Werte beziehen sich auf das *E*-konfigurierte Produkt.

Mit dem Diketon **53** wurde ein weiteres Substrat auf seine Eignung hinsichtlich der AROCM untersucht (Tabelle 16). Zu Vergleichszwecken wurde Styrol als Kreuzpartner eingesetzt. Im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Metathesen waren hier deutlich längere Reaktionszeiten von drei bis fünf Tagen notwendig, um das Substrat komplett umzusetzen. Hierbei ergaben sich durchgehend sehr gute *E*-Selektivitäten von 19:1 bis hin zu mehr als 30:1. Während **Ru-12** und **Ru-14** gute Enantioselektivitäten von 82 % *ee* bzw.

Tabelle 16: AROCM von Diketon 53 mit Styrol.^a

53 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	+	<u>1 mol%</u> CH ₂ Cl ₂ , c	6 [Ru] = 0.06 M, O=	¹ Ph
Eintrag	Katalysator	t ^b	E/Z^c	<i>ee</i> [%] ^d
1	Ru-13	68 h	19:1	86
2	Ru-12	68 h	>30:1	82
3	Ru-14	5 d	>30:1	84

^a 5 eq Styrol, RT, N₂-Atmosphäre, ^b Zeit bis zum Erreichen des kompletten Umsatzes, ^c bestimmt mittels GC-MS, ^d bestimmt mittels chiraler HPLC, Werte beziehen sich auf das *E*-konfigurierte Produkt. 84 % *ee* lieferten konnte mit **Ru-13** ein guter Enantiomerenüberschuss von 86 % *ee* erreicht werden. Auf Grund der langen Reaktionszeiten wurde in diesem Fall auf Tieftemperaturexperimente zur Verbesserung der Selektivität verzichtet.

Um das Substratspektrum auszuweiten, wurde das Anhydrid **44** reduziert und der erhaltene Dialkohol mit einer TBDMS- bzw. Acetatgruppe geschützt. **Ru-12** konnte den TBDMS geschützten Alkohol **55** in einer Stunde komplett umsetzten und lieferte das Reaktionsprodukt mit einem Enantiomerenüberschuss von lediglich 54 % *ee* und einem guten *E/Z*-Verhältnis von 21:1 (Tabelle 17, Eintrag 1). **Ru-13** war in der Lage den acetatgeschützten Dialkohol **56** innerhalb von vier Stunden umzusetzen, lieferte jedoch auch nur einen wenig befriedigenden Enantiomerenüberschuss von 46 % *ee*, allerdings war die *E/Z*-Selektivität auch hier mit 24:1 sehr gut (Tabelle 17, Eintrag 2). Das Einführen eines Sauerstoffatoms als Brückenkopfatom

Eintrag	Substrat	[Ru]	Kreuzpartner [eq]	t [h]	Umsatz [%] ^b	E/Z ^c	<i>ee</i> [%] ^d
1	OTBDMS	Ru-12	Styrol (5)	1	100	21:1	54
2 ^e	OAc OAc OAc OAc 56	Ru-13	Styrol (5)	4	100	24:1	46
3	57	Ru-13	Styrol (5)	21		nd	nd
4		Ru-13	Styrol (5)	21		nd	nd

Tabelle 17: AROCM verschiedener Norbornenderivate mit Styrol.^a

^a 5 eq Styrol, 1 mol% Katalysator, RT, N₂-Atmosphäre, ^b bestimmt mittels ¹H-NMR-Spektroskopie, ^c bestimmt mittels GC-MS, ^d bestimmt mittels chiraler HPLC, Werte beziehen sich auf das *E*-konfigurierte Produkt, ^c –10 °C.

(57, 58) führte dazu, dass der Katalysator nicht mehr in der Lage war mit dem Substrat zu reagieren, sodass kein Umsatz zum gewünschten Metatheseprodukt erfolgte (Tabelle 17, Eintrag 3 und 4).

AROCM mit Norbornenderivaten und Allyltriisopropylsilan als neuer Kreuzpartner in der AROCM

Es wurde nicht nur der Einfluss unterschiedlicher funktioneller Gruppen an Norbornen auf die Selektivität der ablaufenden Metathese untersucht, sondern auch der Einfluss des entsprechenden Kreuzpartners. Obwohl Styrole die am weitesten verbreiteten Kreuzpartner in der AROCM sind,^[26a, 31, 35, 39, 54, 72] ist deren synthetischer Nutzen für weiterführende Reaktionen eher gering.^[73] Daher wurde im Folgenden der Fokus auf eine andere Art von Kreuzpartnern hinsichtlich der Folgereaktionen gelenkt. Hierbei bot sich die Verwendung von Allylsilanen in der AROCM an. Es sind nur wenige Beispiele für die Verwendung als Kreuzpartner in der Olefinmetathese bekannt und diese beschränken sich auf ROCM-Reaktionen.^[70b, 74] Die zu erwartenden Produkte würden sich jedoch eignen, um anschließend in z.B. einer Sakurai-Reaktion^[75] eingesetzt zu werden.

Zunächst wurde das Anhydrid 44 bei der AROCM mit Allylsilan 59 in CH₂Cl₂ untersucht.

ریا ا	0 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	Si(<i>i</i> Pr) ₃	1 mol% [Ru CH ₂ Cl ₂ , <i>c</i> = 0.0	06 M		Si(<i>i</i> Pr) ₃
44	1	59			60	
-	Eintrag	[Ru]	t [h] ^b	E/Z^{c}	<i>ee</i> [%] ^d	_
-	$1^{[60]}$	Ru-13	1	13:1	85	
	$2^{[60]}$	Ru-14	2.5	>30:1	80	
	3	Ru-12	3.5	>30:1	74	

Tabelle 18: AROCM von Anhydrid 44 mit Silan 59.^a

^a 2 eq Silan **59**, 1 mol% Katalysator, 0.06 M in CH₂Cl₂, RT, N₂-Atmosphäre, ^b Zeit bis zum kompletten Umsatz, bestimmt mittels ¹H-NMR-Spektroskopie, ^c bestimmt mittels GC-MS, ^d Bestimmt mittels chiraler HPLC, Werte beziehen sich auf das *E*-konfigurierte Produkt. Hierbei zeigte sich, dass bei Einsatz von **Ru-13** eine *E*/*Z*-Selektivität von 13:1 vorlag und dass das gewünschte Produkt 60 mit einem Enantiomerenüberschuss von 85 % ee erhalten wurde (Tabelle 18, Eintrag 1). Mit Ru-14 wurde das E-konfigurierte Produkt hoch selektiv gebildet und der Enantiomerenüberschuss lag bei 80 % ee. Bei Einsatz des bromsubstituierten Katalysators Ru-12 wurde das E-konfigurierte Produkt ebenfalls sehr selektiv gebildet, allerdings konnte nur eine Enantioselektivität von 74 % beobachtet werden. Die enantiomerenangereicherten Produkte 60 der AROCM von Anhydrid 44 und 59 konnten in der Dissertation von David Schlesiger erfolgreich in einer intramolekularen Sakurai-Reaktion zum stereoselektiven Aufbau von Bicyclo[3.2.0]heptanen genutzt werden.^[60] Desweiteren wurde Imid 49 als Substrat für die AROCM mit Allyltriisopropylsilan als Kreuzpartner verwendet. Standardmäßig wurde die Reaktion zunächst in CH₂Cl₂ durchgeführt, was bei der Verwendung von 1 mol% Ru-12 nach einer Zeit von vier Stunden zum kompletten Umsatz des Substrates führte. Die Verwendung dieses Katalysators führte zu einer hervorragenden E-Selektivität von >30:1 und zu einem Enantiomerenüberschuss von 84 % ee (Tabelle 19, Eintrag 1). Wurde Ru-13 in CH₂Cl₂ verwendet, um das Substrat 49 umzusetzen, zeigte der Katalysator eine exzellente E-Selektivität (>30:1) und eine Steigerung der Enantioselektivität auf sehr gute 90 % ee (Tabelle 19, Eintrag 4). Obwohl Ru-14 häufig ähnliche Selektivitäten wie Ru-13 zeigte, unterscheiden sich die beiden Katalysatortypen hier erheblich in ihrer Enantiodiskriminierung. Im Gegensatz zu den erzielten 90 % ee des HII-Typs erreicht der GII-Typ lediglich 80 % ee (Tabelle 19, Eintrag 7). Bei der Verwendung von Ru-18 zeigte sich erneut, welchen Einfluss nicht nur die mono-ortho-substituierte Seite des NHCs hat, sondern dass auch der N'-Arylsubstituent einen beträchtlichen Einfluss auf die Selektivität hat. Mit einer deutlich längeren Reaktionszeit von sechs Tagen, die ausschließlich auf den Austausch Mesitylsubstituenten gegen den Diisopropylphenylsubstituenten des zurückzuführen ist, war es jedoch möglich eine Enantioselektivität von 90 % ee zu erhalten. Somit konnte allein durch das Ersetzen des Mesitylsubstituenten gegen den Diisopropylphenysubstituenten nicht nur eine Änderung der Aktivität, sondern auch der Selektivität erreicht werden (Tabelle 19, Eintrag 8). Bei der Synthese von Ru-12 (vgl. Kapitel 2.2.2) hat sich gezeigt, dass es bei einer Reaktionsführung bei höheren Temperaturen (>70 °C) zur Bildung von isomeren Katalysatorspezies kommt. Für Ru-13 wurde dies hingegen nicht beobachtet. Um zu untersuchen, ob die Bildung einer isomeren Katalysatorspezies Einfluss auf die Enantioselektivität hat, wurde der Reaktionsverlauf von Ru-12 und Ru-13 bei einer Reaktionstemperatur von 80 °C verglichen. Hierfür war ein Lösungsmittelwechsel von Dichlormethan nach Toluol notwendig. Überraschenderweise war bei der Umsetzung mit **Ru-12** durch den Wechsel des Lösungsmittels hin zu Toluol eine Steigerung des Enantiomerenüberschusses auf 90 % *ee* zu beobachten (Tabelle 19, Eintrag 2). Im Gegensatz dazu führte die gleiche Umsetzung mit dem **Ru-13** zu einer Erniedrigung des Enantiomerenüberschusses von 91 % *ee* zu 82 % *ee* (Tabelle 19, Eintrag 5). Bei einer Temperaturerhöhung auf 80 °C, bei der laut vorherigen Untersuchungen eine Isomerisierung von **Ru-12** stattfindet, konnte ein drastischer Abfall der Selektivität für beide Katalysatoren beobachtet werden. Im Falle von **Ru-12** fiel der *ee*-Wert von 90 % auf 66 % und im Falles des

Tabelle 19: AROCM von Imid 49 min Silan 59.^a

0 10 0 49 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0		Si(<i>i</i> Pr) ₃	1 mol% [l LM, <i>c</i> = 0.0	Ru] 06 м О	$O = \begin{bmatrix} I \\ I$	
Eintrag	[Ru]	LM	T [°C]	Zeit ^b	E/Z^c	<i>ee</i> [%] ^d
1	Ru-12	CH_2Cl_2	RT	4 h	>30:1	84
2	Ru-12	Toluol	RT	3 h	nd	90
3	Ru-12	Toluol	80	3 h	24:1	66
$4^{[60]}$	Ru-13	CH_2Cl_2	RT	3 h	>30:1	91
5	Ru-13	Toluol	RT	3 h	>30:1	82
6	Ru-13	Toluol	80	2.5 h	>30:1	54
7	Ru-14	CH_2Cl_2	RT	17 h	>30:1	80
8	Ru-18	CH_2Cl_2	RT	6 d	>30.1	90
9	Ru-18	Toluol	RT	4 d		91

^a 2 eq Silan **59**, 1 mol% Katalysator, N₂-Atmosphäre, ^bZeit bis zum kompletten Umsatz, Bestimmt mittels ¹H-NMR-Spektroskopie, ^cBestimmt mittels GC-MS, ^d bestimmt mittels chiraler HPLC, Werte beziehen sich auf das *E*-konfigurierte Produkt.

Ru-13 sank der *ee*-Wert von 82 % auf 45 %, obwohl hier keine Isomerisierung beobachtet wurde (Tabelle 19, Eintrag 3 vs. 6). Somit konnte der Einfluss von Rotationsisomeren nicht genau ermittelt werden.

Einsatz von Allylalkoholen in der AROCM

Funktionelle Gruppen an Metathesesubstraten beeinflussen häufig die Geschwindigkeit, sowie die Selektivität der ablaufenden Reaktion. Bei der Olefinmetathese zeigen freie Alkoholfunktionen interessante Effekte. Zum einen ist es möglich, dass der Einsatz von ungeschützten Alkoholen dazu führt, dass die entsprechende Metathese langsamer bzw. gar nicht mehr abläuft. Dies kann darauf zurück geführt werden, dass das Sauerstoffatom in der Lage ist an das Rutheniumzentrum zu koordinieren und gegen einen Chloridoliganden ausgetauscht wird, was zu einer Desaktivierung der entsprechenden Komplexe führt.^[76] Dies wird besonders deutlich bei der Betrachtung des chiralen Rutheniumkatalysators Ru-5 von Hoveyda et al., bei dem ein NHC-Ligand bidentat an das Ruthenium koordiniert. Hierbei wird ein Chloridoligand durch ein Aryloxid ersetzt, was zu einer verminderten Reaktivität des Katalysators führt.^[68a, 70a] Zum anderen ist durchaus bekannt, dass der Einsatz von ungeschützten Allylalkoholen genau den gegenteiligen Effekt ausüben kann. Hoye und Zhao beschrieben den positiven Effekt von Allylalkoholen bei der Ringschlussmetathese von Linaloolderivaten. Dabei zeigte sich, dass der tertiäre Alkohol 62 die RCM um einen Faktor 12 gegenüber dem Methylether 63 beschleunigt (Schema 26, A).^[77] Auch bei der Enin-RCM ist ein deutlicher Effekt zu beobachten. Während der Benzylalkohol 64a eine Reaktionszeit



Schema 26: Positive Effekte von Allylalkoholen auf die Reaktivität von Olefinmetathesen.

von 41 Stunden benötigt, um eine Ausbeute von 44 % zu erhalten, ist bei der Verwendung des freien Alkohols **64b** eine deutliche Reaktionsbeschleunigung zu beobachten. Der Allylalkohol benötigt lediglich 1.5 Stunden und führt darüber hinaus zu einer quantitativen Umsetzung zum Produkt **65b** (Schema 26, **B**).^[78]

Des Weiteren beschreiben *Diver* et al.^[79] die erfolgreiche Alkenol-Alkin-Kreuzmetathese mit freien Allylalkoholen und *Kaliappan* und *Kumar*^[80] die erfolgreicher verlaufende RCM bei der Verwendung von einem Allylalkohol in einer Naturstoffsynthese.

Die erste asymmetrische Metathese, in der Allylalkohole Verwendung fanden und zudem einen positiven Effekt bezüglich Reaktionsgeschwindigkeit und Selektivität gegenüber anderen funktionellen Gruppen zeigten, ist die diastereoselektive Ringöffnungskreuzmetathese mit Cyclopropenderivaten. Hoveyda et al. zeigten den drastischen Unterschied bei der ROCM des Cyclopropenderivats 66 mit dem chiralen Allylalkohol 67a im Vergleich zu dem entsprechenden Methylether 67b. Die Verwendung des Ethers 67b führte nach einer Reaktionszeit von 18 Stunden zu einer Ausbeute des Produktes 68b von 33 % mit einem Diastereomerenverhältnis von 79:21 zu Gunsten des R,Rkonfigurierten Produktes. Im Gegensatz dazu konnte bei der Verwendung des Allylalkohols 67a nach lediglich fünf Minuten das Produkt 68a zu 87 % isoliert werden mit einem erheblich besseren Diastereomerenverhältnis von 96:4 zu Gunsten des S,R-konfigurierten Produktes (Schema 27).^[81]



Schema 27: Diastereoselektive Ringöffnungs-Kreuzmetathese von Cyclopropen 66 mit Allylalkohol 67.

Hoveyda et al. erklären dieses Phänomen über das Auftreten von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Wasserstoffatom der Alkoholfunktion und eines Chloridoliganden. Diese und das Vorhandensein eines Stereozentrums in Nachbarschaft zum Reaktionszentrum führen zu einer fixierten Konformation des Kreuzpartners. Dieser Zustand führt zu einer stereochemischen Kontrolle trotz achiralen Katalysators (Abbildung 14).^[81]



Abbildung 14: Möglicher Übergangszustand für die Bildung von Wasserstoffbrücken bei der AROCM von Allylalkoholen.

AROCM-Reaktionen von Cyclopropenderivat 66 mit Allylalkohol

Das Substratspektrum der AROCM-Reaktion wurde um Cyclopropenderivate erweitert, da sie variabel bezüglich des Substitutionsmusters^[82] und zudem hochgespannte Systeme^[8b] sind und sich somit prinzipiell gut für die AROCM eignen. Als Cyclopropenderivat wurde in diesem Fall das methyl-, phenylsubstituierte Cyclopropen 66 verwendet, welches mit zwei Äquivalenten Allylalkohol und 1 mol% des chiralen Katalysators in Dichlormethan bei Raumtemperatur umgesetzt wurde. Hierbei zeigte sich, dass im Gegensatz zu den AROCM mit Norbornenderivaten, moderate E/Z-Selektivitäten von 2.5:1 bis 3.6:1 erzielt wurden. Bei den bestimmten Enantiomerenüberschüssen ist der deutliche Unterschied zwischen den Werten für das E-und das Z-konfigurierte Produkt auffällig. Während für das E-konfigurierte Produkt ee-Werte von 1-11 % zu beobachten sind, liefert das Z-konfigurierte Produkt erheblich bessere ee-Werte im Bereich von 18-44 %. Vergleicht man die Selektivität der Katalysatoren untereinander so fällt auf, dass das Substitutionsmuster am ortho-substituierten N-Arylring des NHC-Liganden einen Einfluss auf die Enantioselektivität ausübt. Für das Z-Isomer ist eine leichte Steigerung der Selektivität von Brom- (18 % ee) über Naphthyl-(22 % ee) hin zum Phenylsubstituenten (28 % ee) zu beobachten (Tabelle 20, Eintrag 3 vs. 6 vs. 1). Allerdings ist auch eine Veränderung der Selektivität zu beobachten, wenn der Mesitylsubstituent am NHC durch einen Diisopropylphenylsubstituenten ersetzt wird. Auch hier fällt dies insbesondere beim Z-Isomer auf, da bei der Verwendung von Ru-19 anstelle des mesitylsubstituierten Katalysators Ru-13 die Enantioselektivität von 28 % auf 44 % steigt (Tabelle 20, Eintrag 1 vs. 2). Diese Beobachtung trifft auch auf die Katalysatoren Ru-12 und Ru-19 zu. Durch die Verwendung von Ru-19 kann auch hier eine Erhöhung des ee-Wertes auf 26 % anstelle von 18 % erreicht werden (Tabelle 20, Eintrag 3 vs. 4). Da jedoch selbst mit

Tabelle 20: Cyclopropenderivat 66 ir	i der AROCM mit A	Allylalkohol und d	len chriralen Kata	alysatoren Ru-12-				
Ru-15 und Ru-18-Ru-19 . ^a								

	X	+ 🥢	$OH \qquad Harrison LCH2Cl2, F$	RT Me F	°∿° OH Ph	
	66				69	
Eintrag	[Ru]	t [h]	Ausbeute [%]	E/Z^{b}	<i>ee</i> (<i>E</i>)[%] ^c	<i>ee</i> (<i>Z</i>) $[\%]^{c}$
1	Ru-13	20	19	2.5:1	4	28
2	Ru-19	20	23	2.7:1	11	44
3	Ru-12	24	42	2.7:1	6	18
4	Ru-18	24	58	3.5:1	2	26
5	Ru-14	24	19	3.6:1	1	28
6	Ru-15	3	18	3:1	6	22

Me Ph + OH <u>1 mol% [Ru]</u> Me Ph

^a Reaktionsbedingungen: 2 eq Allylalkohol, 0.42 mL CH₂Cl₂, ^b bestimmt mittels ¹H-NMR-Spektroskopie, ^c bestimmt mittels chiraler HPLC.

den phenylsubstituierten Katalysatoren **Ru-13** und **Ru-19** weder zufriedenstellende Enantioselektivitäten noch gute E/Z-Verhältnisse erhalten wurden, was möglicherweise mit der geringen Größe des Substrates zusammenhängen könnte, wurden keine weiteren Untersuchungen bezüglich dieser Art von AROCM unternommen.

Kreuzmetathese

Um die Anwendungsbreite der neuen Katalysatoren zu untersuchen, wurden Kreuzmetathesen durchgeführt. Dieser Metathesetyp ist besonders interessant, da er eine Vielzahl von synthetischen Möglichkeiten bietet. Da **Ru-13** durchweg die besten Ergebnisse in der ARCM und der AROCM gezeigt hat wurde dieser auch in der sehr gut untersuchten Kreuzmetathese von Allylbenzol **70** und *cis*-1,4-Diacetoxy-2-buten **71** eingesetzt (Schema 28).^[27b, 42, 83] Die Metathese wurde mit 3 mol% **Ru-13** in CH₂Cl₂ bei 40 °C durchgeführt. Nach 25 Stunden konnte ein Umsatz von 90 % zu **72** mittels ¹H-NMR-Spektroskopie beobachtet werden und eines der höchsten bekannten *E/Z*-Verhältnisse (10:1).


Schema 28: Kreuzmetathese von Allylbenzol 70 und *cis*-1,4-Diacetoxy-2-buten mit Ru-13.

Da es möglich ist Kreuzmetathesen mit dem neuen Katalysatortyp erfolgreich durchzuführen, sollte es Gegenstand weiterer Untersuchungen sein, die Katalysatoren auch in asymmetrischen Kreuzmetathesen zu untersuchen.

Zusammenfassung und Ausblick

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit gelang es ausgehend von der Aminosäure L-Valin neun neue chirale NHC-Liganden zu synthetisieren. Diese weisen als neues Strukturmotiv eine C_1 -Symmetrie und eine Monosubstitution im Rückgrat des N-heterocyclischen Carbenliganden (NHC) auf. Die entwickelte hoch flexible Syntheseroute ermöglicht es, sowohl den NHC-Rückgratsubstituenten als auch die beiden N-Substituenten des NHC-Liganden unabhängig voneinander zu variieren, wodurch eine Vielzahl an sterisch und elektronisch unterschiedlichen Liganden zugänglich gemacht wird. Die Liganden wurden für die Darstellung diverser neuartiger, chiraler Rutheniumkomplexe genutzt, wobei die erhaltenen Kristallstrukturen Aufschluss über die Orientierung der chiralen Liganden im Rutheniumkomplex geben. Die synthetisierten Komplexe sind an Luft über mehrere Monate stabil und auch unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss zeigen sie in Lösung bei Raumtemperatur und bei erhöhten Temperaturen (40 °C) eine gute (mehrere Tage) bis sehr gute (mehrere Wochen) Stabilität.

Die synthetisierten Katalysatoren wurden in der ARCM-Reaktion von **41** untersucht, wobei **Ru-13** mit 66 % *ee* das beste Ergebnis lieferte. AROCM-Reaktionen konnten ebenfalls erfolgreich durchgeführt werden. Es wurde ein Cyclopropenderivat mit Allylalkohol als Kreuzpartner umgesetzt. Die E/Z- und die Enantioselektivitäten lagen hier im moderaten Bereich. Bei AROCM-Reaktionen von Norbornenanhydrid **44** mit Styrol wurden Studien zur

Lösungsmittel- und Temperaturabhängigkeit, sowie zur Aktivität und Enantiodiskriminierung der Komplexe durchgeführt. Bei den Aktivitätsuntersuchungen stellte sich heraus, dass vor allem der N'-Arylsubstituent eine große Rolle spielt. Die Katalysatoren setzten das Substrat zum Teil in einem Zeitraum von einer halben Stunde komplett um. Als die Grenzen der Katalysatoren untersucht wurde zeigte sich, dass die Reaktion bei Verwendung von **Ru-13** sogar mit einer sehr geringen Katalysatorbeladung von 0.01 mol% des Rutheniumkomplexes ablief, was zu einer TON von 8000 führt. Dies ist die höchste TON in der asymmetrischen Metathese mit Rutheniumkatalysatoren. Alle synthetisierten Katalysatoren zeigen die besten Enantioselektivitäten mit bis zu 88 % *ee*. Bei einer Verringerung der Reaktionstemperatur auf -20 °C, was die tiefste bekannte Reaktionstemperatur für eine diese Reaktionen ist, zeigt **Ru-13** immer noch eine bemerkenswerte Aktivität und die Enantioselektivität steigert sich auf sehr gute 92 % *ee*.

Weitere Norbornenderivate konnten erfolgreich mit den chiralen Katalysatoren umgesetzt werden, wobei sehr guten *ee*-Werten (bis 92 % *ee*) und hervorragenden E/Z-Selektivitäten (>30:1) beobachtet wurden.

Die Verwendung von Allylsilanen führte erfolgreich zur Bildung der entsprechenden Metatheseprodukte mit ebenfalls sehr guten Selektivitäten (bis zu 91 % *ee*) und zu Metatheseprodukten, die interessant bezüglich ihrer Folgechemie sind.

Neben den in dieser Arbeit verwendeten, könnte eine Reihe weiterer Kreuzpartnern, gerade im Hinblick auf die weitere Verwendung der Metatheseprodukte untersucht werden. Es würde sich anbieten Kreuzpartner mit vielseitig verwendbaren funktionellen Gruppen zu untersuchen. Hierfür eignen sich z.B. Borverbindungen oder Stannane, für anschließende palladiumkatalysierte Kupplungsreaktionen (Suzuki-, Stillekupplung).

Desweiteren sollten enantioselektive Kreuzmetathesen weiter untersucht werden. **Ru-13** hat in der CM Aktivität gezeigt, weswegen weiter untersucht werden sollte, ob der hier entwickelte Katalysatortyp auch in der Lage ist gute Selektivitäten zu zeigen. Es wäre auch interessant zu untersuchen, ob sich das Substratspektrum noch weiter ausdehnen lässt und die Katalysatoren auch in weiteren herausfordernden Reaktionen, wie einer enantioselektiven Ringumlagerungsmetathese oder Enin-Metathesen erfolgreich eingesetzt werden könnten.

4. Untersuchungen zur Synthese chiraler immobilisierbarer Rutheniumkatalysatoren

Einleitung

Rutheniumkomplexe haben sich in den letzten Jahrzehnten als effiziente homogene Katalysatoren in der Olefinmetathese etabliert (vgl. Kapitel I.1). Da die Verwendung homogener Katalysatoren einige Nachteile mit sich bringt, vermehren sich die Bestrebungen heterogene Katalysatoren zu entwickeln. Ein Problem der homogenen Katalyse besteht darin die Metall- bzw. Ligandenverunreinigungen von den Reaktionsprodukten zu trennen. Besonders in der pharmazeutischen Industrie ist eine hohe Reinheit der Substanzen gefordert, was zum Teil zu sehr aufwendigen Reinigungsprozeduren führen kann, da die verwendeten Metallkomplexe mitunter toxisch sein können (z.B. Zinn- oder Chromverbindungen). Heterogene Katalysatoren bieten nicht nur aus Gründen der Reinheit einen Vorteil, sondern auch aus Kostengründen. Es ist deshalb wünschenswert die verwendeten, meist komplexen Katalysatorsysteme nach dem Gebrauch zu recyceln, um sie anschließend wiederverwenden zu können. Dies kann optimalerweise über Filtration oder Zentrifugation geschehen. Desweiteren eröffnen heterogene Katalysatorsysteme den Zugang zur sogenannten "continuous flow reactors" (Durchflussreaktoren).^[84]

Die Immobilisierung der Katalysatoren I kann auf prinzipiell drei Wegen geschehen (Abbildung 15): 1) über den Benzylidenliganden (Ia und Ia); 2) über einen Austausch der Chloridoliganden (Ic) und 3) über einen der neutral Liganden L_1 oder L_2 (Phosphan, NHC, Id).



Abbildung 15:Immobilisierungsmöglichkeiten bei Metathesekatalysatoren.

4.1.1 Immobilisierung über den Benzylidenliganden

Eine Immobilisierung über den Benzylidenliganden ist eine der am häufigsten verwendeten Methoden, um heterogene Katalysatorsysteme zu synthetisieren. Die verwendeten HIanalogen Katalysatoren haben den Vorteil, dass sie stabiler sind als die *Grubbs*-analogen Systeme. Die Styrenetherliganden lassen sich zudem leicht an der Etherfunktion und am aromatischen System funktionalisieren. *Blechert* et al. entwarfen ein an *ortho*-Position zur *iso*-Propoxygruppe des Styrenetherliganden funktionalisiertes und an Kieselgel gebundenes Katalysatorsystem **Ru-21** (Abbildung 16).^[85] Die Anbindung an ein Polymer über die *ortho*-Position erschien vielversprechend, da bekannt war, dass Substituenten in dieser Position zu einer erhöhten Aktivität des Komplexes führen.^[12, 86] Desweiteren wurden Katalysatoren in *para*-Position zur *iso*-Propoxygruppe des Styrenetherliganden an ein *Wang*-Harz (**Ru-22**),^[87] auf Polyethylen- oder Polypropylenplatten (**Ru-23**)^[88] angebunden. Auch der über die Etherfunktion des Styrenliganden an ein PEG gebundene Komplex **Ru-24**^[89] konnte wie die anderen Katalysatoren erfolgreich in der RCM bzw. CM eingesetzt und recycelt werden.



Abbildung 16: Immobilisierung über den Benzyliden-Liganden.

Ein Problem dieser Art von immobilisierten Katalysatoren ist die relativ geringe Wiederverwertbarkeit. Bereits nach einigen Reaktionszyklen verlieren die Katalysatoren deutlich an Aktivität. Dies liegt daran, dass während der Metathese die Bindung zwischen dem Benzylidenliganden und dem Rutheniumzentrum gelöst wird, was wiederum dazu führt, dass der Katalysator vom Polymer gelöst wird und dann als homogener Katalysator vorliegt.

Im letzten Katalysezyklus der Reaktion muss der homogene Alkylidenkomplex (aktiver 14-Valenzelektronenkomplex) mit dem kovalent gebundenen Benzylidenliganden reagieren, um wieder in die heterogene Variante überzugehen ("Bumerang-Katalysator").^[90] Da die Rückreaktion zum heterogenen Katalysator entropisch nicht begünstigt wird, ist eine komplette Regeneration des polymer gebundenen Systems schwer zu erreichen, was einem Verlust an Katalysatorspezies entspricht (Katalysatorleaching).

4.1.2 Immobilisierung über anionische Liganden

Eine weniger intensiv erforschte Variante besteht in einer Immobilisierung über den Austausch der Chloridoliganden. Bei Untersuchungen von *Grubbs* et al., die verschiedene Halogene in das System einführten,^[8e, 30d] zeigte sich, dass der Austausch der Chloridoliganden gegen Bromido- oder Iodidoliganden zu einer gesteigerten Initiierung der Katalysatoren führt, aber auch zu einer verminderten Stabilität, was zu weniger aktiven Komplexen führt. Im Rahmen von enantioselektiven Metathesen zeigten die Komplexe mit Iodidoliganden zwar häufig geringere Reaktivität gegen über den Katalysatoren mit Chloridoliganden aber sie führten zu besseren Enantioselektivitäten. Aus diesen Arbeiten ergab sich, dass die Aktivität der Komplexe mit geringer Größe und einer steigenden elektronenziehenden Eigenschaft der Liganden steigt. Darüber hinaus wurden auch Komplexe mit Alkoholat-,^[30b, 30c, 91] Carboxylat-,^[92] und Methansulfonatliganden^[92c] für die Synthese neuer Katalysatoren genutzt, was dann auch dazu führte, dass homogene Katalysatoren entwickelt wurden.



Abbildung 17: Immobilisierung über Halogenaustausch.

Ein interessanter Ansatz war der Einsatz von polyfluorierten Carboxylatliganden, die durch ihre Anbindung an Polystyrol^[93] oder Kieselgel (**Ru-25**)^[17b, 94] heterogene Katalysatoren lieferten (Abbildung 17). Ein anderer Ansatz führte zur Synthese von **Ru-26**, welcher ebenfalls über einen Carboxylatliganden an eine Silicaoberfläche gebracht wurden.^[92a] Beide Katalysatoren zeigen gute Aktivitäten in einer Reihe von RCM und ein geringeres Katalysatorleaching.

4.1.3 Immobilisierung über das N-heterocyclische Carben

Bei *Grubbs*-Katalysatoren der zweiten Generation besteht die Möglichkeit einer Immobilisierung über den NHC-Liganden. Diese Möglichkeit einer Festphasenanbindung hätte den Vorteil gegenüber der Anbindung des Benzylidenliganden, dass der NHC-Ligand während der Metathesereaktion am Metallzentrum verbleibt und nicht abdissoziiert. Demzufolge sollte es zu keinem bzw. nur einem geringen Katalysatorleaching kommen.

Der erste über einen NHC immobilisierte Katalysator **Ru-27** wurde von *Blechert* et al. entwickelt und wurde über eine Etherfunktion an ein *Merrifield*-Harz gebunden.^[95] Dieser Katalysator konnte erfolgreich in RCM und Enin-Metathesen angewendet werden, zeigte jedoch im Vergleich zu seinem homogenen Analogon (**GII**) eine geringere Aktivität, was auf einen diffusionskontrollierten Reaktionsverlauf zurückgeführt wird (Abbildung 18). *Buchmeiser* et al. verknüpften den NHC-Liganden über ein organisches Copolymer mit einer Kieselgeloberfläche, doch auch dieser Katalysator **Ru-28** zeigte im Vergleich eine geringe



Ru-28

Abbildung 18: Über den NHC-Liganden immobilisierte Katalysatoren.

Aktivität.^[96] *Fürstner* et al. wählten einen Ansatz bei dem der NHC-Ligand über einen Alkylsubstituenten an einem der Stickstoffatome des Imidazolidins immobilisiert wurde (**Ru-29**).^[97] Dieses führt jedoch zu einer geringeren Stabilität und Aktivität des Komplexes.

Motivation und Konzept

Ein wenig entwickeltes Gebiet ist das von heterogenen und zugleich chiralen Katalysatoren. Während es für chirale Molybdänmetathesekatalysatoren einige Beispiele gibt, bei denen die Komplexe erfolgreich an zum Beispiel Polystyrol immobilisiert wurden,^[98] wurde bisher noch von keinem heterogenen chiralen Rutheniumkatalysator berichtet. Aufbauend auf dem Konzept der chiralen Katalysatoren mit einem monosubstituierten NHC-Rückgrat sollte der erste chirale Rutheniumkatalysator entwickelt werden, der in der Lage ist immobilisiert zu werden.

Eine Immobilisierung kann beispielsweise an dendritischem, azidfunktionalisiertem Polyglycerin erfolgen. Die Anforderung an den Katalysator besteht darin eine Acetyleneinheit zu enthalten, die mittels Click-Chemie mit den Azidfunktionen zu einem Triazol reagieren kann. Wenn die Funktionalisierung am NHC-Liganden stattfindet, gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten für eine Immobilisierung. Zum einen kann eine Funktionalisierung im NHC-Rückgrat erfolgen, was allerdings zur Folge hätte, dass das Konzept der Monosubstitution und damit des erfolgreichen Chiralitätstransfers hinfällig wäre und die Ligandsynthese sich drastisch verkomplizieren würde. Zum anderen ist eine Immobilisierung über einen der *N*-Arylringe denkbar (Abbildung 19). Dieser Zugang erlaubt es problemlos einen



Abbildung 19: Möglichkeiten der Immobilisierung am NHC-Liganden.

monosubstituierten NHC-Liganden mit einer Acetylenfunktion über die bereits beschriebene Syntheseroute zu entwickeln.

Da sich der in Kapitel 1.2.3 beschriebene Rutheniumkomplex Ru-13 als sehr guter Katalysator in der AROCM hinsichtlich Aktivität, Stabilität und Selektivität herausgestellt hat, wäre es in Bezug auf eine mögliche Immobilisierung von Vorteil, dessen Grundstruktur beizubehalten, um die Eigenschaften nicht zu stark zu verändern. Ru-13 zeigte sehr gute Enantioselektivitäten (bis 93 % ee) wodurch es sinnvoll erschien, die Festphasenanbindung möglichst weit entfernt vom chiralitätsübertragenden Element vorzunehmen. Ziel war es in *para*-Position des N'-Arylsubstituenten des NHC-Liganden von (**Ru-13**) einen Acetylensubstituenten einzuführen. Hierfür stellte das Diamin 74 eine wichtige Zwischenstufe dar, da sich zwei synthetische Möglichkeiten zur Funktionalisierung anboten. Zum einen ist die Möglichkeit gegeben die Acetyleneinheit über das Stickstoffnucleophil bei der Öffnung des Sulfamidats 10/18, welches im ersten Teil dieser Arbeit bereits als flexibles Intermediat für die Synthese diverser Katalysatoren dargestellt wurde, einzuführen (Schema 29, A). Zum anderen kann ein in para-Position halogenfunktionalisiertes Anilin zur Öffnung des Sulfamidats 10/18 genutzt werden und das Einführen der Dreifachbindung könnte im Anschluss auf der Stufe des Diamins 73 erfolgen (Schema 29, **B**).



Schema 29: Retrosynthese von Ru-30.

Synthese eines chiralen, alkinfunktionalisierten Katalysators (Ru-32)

Zunächst wurde der Ansatz über die Funktionalisierung am Diamin **73** verfolgt (**B**), da der Bromsubstituent vielfältige Möglichkeiten für die Einführung einer Dreifachbindung bietet. Hierfür wäre es möglich das kommerziell erhältliche 4-Brom-2,6-dimethylanilin **75** als nucleophilen Baustein für die Öffnung des Sulfamidats **18** zu verwenden. Für die Synthese des bromsubstituierten Diamins **73** wurde zunächst der bromsubstituierte Anilinbaustein **75** Boc-geschützt,^[55, 99] um dessen Acidität zu erhöhen. Die nucleophile Öffnung des Sulfamidats



Schema 30: Synthese des bromsubstituierten Diamins 73.

18 erfolgte unter Standardbedingungen und das Diamin 73 wurde in einer Ausbeute von 62 % erhalten (Schema 30). Da die Synthese des bromsubstituierten Diamins 73 erfolgreich verlief, bestanden wieder diverse Möglichkeiten zur Einführung der gewünschten Dreifachbindung (Schema 31). Eine Möglichkeit stellte die palladiumkatalysierte Sonogashira-Reaktion dar. Hierfür wurde als Alkinquelle TMS-Acetylen 76 verwendet und zusammen mit dem Diamin 73, Pd₂(dba)₃·CHCl₃, CuI und PPh₃ in NEt₃ bei 90 °C gerührt. Nach einer Reaktionszeit von 15 Stunden konnte laut HPLC-ESI-Analyse lediglich das Edukt 73 der Reaktion detektiert werden. Ein Grund, warum die Kupplungsreaktion mit diesem Substrat keinen Umsatz liefert, ist die Möglichkeit des Diamins 73 als Ligand für Kupfer zu fungieren, wodurch es aus dem Katalysezyklus entfernt und die Reaktion inhibiert wird. Dies ist für eine Reihe von 1,2-Diaminen (Abbildung 20), die als Liganden für Kupfer dienen und zusammen mit dem



Abbildung 20: Beispiele für Diaminliganden für kupferkatalysierte Reaktionen.

Kupfer eine 5-Ringstruktur bilden beschrieben.^[100] Aus diesem Grund wurden keine weiteren Versuche unternommen das Diamin **73** in einer Sonogashira-Reaktion einzusetzen. Eine weitere Möglichkeit bestand darin, einen Halogen-Metallaustausch am Aromaten durchzuführen und diesen im Anschluss daran in einer Substitutionsreaktion mit Propargylbromid einzusetzen. Zunächst war die Zugabe von *n*-BuLi essentiell, da die beiden Aminfunktionen deprotonieren werden mussten. Bei –78 °C wurde dann *t*-BuLi für den eigentlichen Halogen-Metallaustausch zugegeben und nach der anschließenden Zugabe des Propargylbromids wurde für sechs Stunden bei 65 °C gerührt. Eine Analyse der Rohlösung mittels HPLC-ESI zeigte jedoch nur einen sehr geringen Teil an gebildetem Produkt **78** an. Vornehmlich waren das Edukt **73** und die dehalogenierte Verbindung zu beobachten. Desweiteren sollte der Bromsubstituent in einer Suzuki-Kupplung eingesetzt werden, wobei hier ein borsubstituiertes Arylalkin **79a/b** als Kupplungspartner verwendet werden sollte.



Schema 31: Verschiedene Ansätze zur Einführung einer Acetylenfunktion am Diamin 73.

Die Suzuki-Reaktion wurde sowohl mit dem Pinakolester **79a**, als auch mit der freien Borsäure **79b** und Pd(PPh₃)₂Cl₂ als Katalysator durchgeführt. In beiden Fällen gelang es jedoch nicht das gewünschte Kupplungsprodukt **80** zu erhalten, da kein Umsatz des Substrates **73** erfolgte. Prinzipielle denkbare wäre es auch, den Bromsubstituenten in einen Aldehyd **81** zu transformieren und anschließend mit beispielsweise einer Ohira-Bestmann-Reaktion eine Dreifachbindung einzubringen. Auf Grund des konjugierten Systems und der Tatsache, dass die Aldehydfunktion Teil eines vinylogen Amids ist, ist jedoch zu erwarten, dass die Reaktivität der Carbonylgruppe stark herabgesetzt ist, weswegen keine Untersuchungen in diese Richtung unternommen wurden.

Da alle durchgeführten Versuche wenig erfolgreich verliefen, wurde eine weitere Route zur Einbringung der Dreifachbindung untersucht. Hierfür war es denkbar die Dreifachbindung direkt mit dem Nucleophil zur Öffnung des Sulfamidats einzubringen (Schema 29, A). Aufbauend auf Arbeiten von *Simon Gessler*^[55] kann der Bromsubstituent des 4-Brom-2,6-dimethylanilin über eine palladiumkatalysierte Kupplungsreaktion durch eine Acetyleneinheit ersetzt werden, um anschließend als nucleophiler Baustein zu dienen.

Nach der Boc-Schützung des käuflich erhältlichen 4-Brom-2,6-dimethylanilins wurde eine Sonogashira-Kupplung^[101] zur Einführung der Dreifachbindung genutzt werden. Die Kupplungsreaktionen wurden bei 90 °C in NEt3 durchgeführt, welches als Lösungsmittel und Base diente. Variiert wurden hierbei die Palladium- und Kupferquellen, sowie die Phosphanzusätze und die Konzentration des Kupplungspartners. Für die ersten Untersuchungen wurde TMS-Acetylen 76 als Dreifachbindungsbaustein gewählt, da die TMS-Schutzgruppe während der Reaktion mit dem Sulfamidat unter den gleichen Bedingungen wie die Boc-Gruppe abgespalten werden kann und somit kein zusätzlicher Entschützungsschritt notwendig wäre. Es zeigte sich, dass der Ausgang der Reaktion stark von mehreren Faktoren abhängt: Der Einsatz von Pd(PPh₃)₄ und Pd(PPh₃)₂Cl₂ als Palladiumquellen führte zu keinen Umsätzen (Tabelle 21, Eintrag 1 und 3) bzw. zu Umsätzen von lediglich 26 % (Tabelle 21, Eintrag 2), abhängig von der eingesetzten Kupferspezies. Das erste erfolgversprechende Ergebnis gelang unter Verwendung von zwei Äquivalenten Pd₂(dba)₃·CHCl₃ und drei Äquivalenten CuBr. Nach einer Reaktionszeit von 26 Stunden konnte ein Umsatz von 56 % zu Gunsten des gewünschten Kupplungsproduktes 82 mittels GC-MS detektiert werden (Eintrag 4). Bei Verwendung von sechs Äquivalenten CuI erfolgt, ebenfalls nach 26 Stunden, eine Erhöhung des Umsatzes zum Produkt 82 auf 74 % (Eintrag 5). Dies gelang schlussendlich auch durch die Erhöhung der Konzentration sämtlicher Reaktionspartner und Reagenzien, was zu einem quantitativen Umsatz und zu

Boc NH	+	[Pd], CuX, 90 °C, NEt ₃ ►	Boc NH
75	76		82

Tabelle 21: Untersuchungen zur Sonogashira-Kupplung von Amin 75 mit Allyl-TMS 76.

Eintrag	[Pd] [mol%]	CuX [mol%]	PPh ₃	eq (TMS-	t [h]	Umsatz
			[mol%]	Acetylen)		[%] ^a
1	$Pd(PPh_3)_4(2)$	CuI (3)		2.0	41	0
2	$Pd(PPh_3)_4(2)$	CuBr (3)		2.0	41	26
3	$Pd(PPh_3)_2Cl_2(2)$	CuI (3)	10	2.0	41	0
4	Pd ₂ (dba) ₃ ·CHCl ₃ (2)	CuBr (3)	10	1.5	26	56
5	Pd ₂ (dba) ₃ ·CHCl ₃ (2)	CuI (6)	10	1.5	26	74
6	Pd ₂ (dba) ₃ ·CHCl ₃ (4)	CuI (6)	15	2.0	19	> 99 ^b

^a Bestimmt mittels GC-MS, ^b 56 % isolierte Ausbeute.

einer isolierten Ausbeute von 58 % führte (Tabelle 21, Eintrag 6). Auf Grund der Tatsache, dass sich das Anilin 75 und das Kupplungsprodukt 82 in ihrer Polarität so gut wie gar nicht unterscheiden und auch die Siedepunkte zu ähnlich sind, war eine vollständige Trennung der beiden Verbindungen nicht möglich. Deswegen war ein kompletter Umsatz des Substrats 75 zwingend notwendig.Nachdem die Synthese des Aminbausteins 82 gelungen war, sollte dieser als Nucleophil bei der Öffnung des Sulfamidats 10 eingesetzt werden. Wie bereits in den vorangegangenen Beispielen, wurde auch hier zunächst das Amin mittels NaH deprotoniert und dann mit dem Sulfamidat umgesetzt. Nach 20 Stunden wurde das Rohprodukt mit TFA versetzt und anschließend wässrig-basisch aufgearbeitet. Nach der Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung konnte jedoch nicht das gewünschte Diamin mit einer Dreifachbindung erhalten werden, sondern die Carbonylverbindung 84 in einer Ausbeute von 42 % erhalten (Schema 32).



Schema 32: Nucleophile Öffnung des Sulfamidats 10.

Die Bildung dieses Produktes kann über das Ablaufen einer säurekatalysierten Wasseraddition an das Alkin erklärt werden. Dieses Phänomen wurde auch von *Jacubert* et al. beobachtet, als sie eine säurekatalysierte Etherbildung an einem Arylalkinol durchführen wollten.^[102] Es ist zu vermuten, dass nach Abspaltung der Silylgruppe die Dreifachbindung über ein von der TFA bereitgestelltes Proton aktiviert wird und es zu einer Umlagerung der Elektronen unter Ausbildung einer Allenstruktur **86** kommt. Im Laufe der wässrigen Aufarbeitung kann ein Angriff von Wasser an das Allen erfolgen, wodurch das Enolintermediat **87** gebildet wird, welches sofort zum entsprechenden Keton **88** tautomerisiert (Schema 33). Es ist festzuhalten, dass ausschließlich die Carbonylverbindung **84** beobachtet werden konnte. Folglich stellt die einfache Abspaltbarkeit der TMS-Gruppe keinen Vorteil dar, wie zunächst vermutet wurde.



Schema 33: Möglicher Mechanismus für die säurekatalysierte Wasseraddition.

Um das soeben beschriebene Syntheseproblem zu überwinden, wurden verschiedene Lösungsansätze verfolgt. Zunächst wurde es in Betracht gezogen, die Dreifachbindung des Anilinderivats **82** mittels Dicobaltoctacarbonyl zu schützen.^[103] Dies sollte sowohl mit dem

Anilin **82** mit der TMS-Acetylengruppierung, als auch für das Anilin **89** mit freier Dreifachbindung durchgeführt werden. Hierfür wurde zunächst eine TMS-Entschützung mit Tetrabutylammoniumfluorid in THF durchgeführt. Nach einer Reaktionszeit von zehn Minuten konnte Amin **89** in quantitativer Ausbeute isoliert werden. Die beiden Dreifachbindungsbausteine **82** und **89** wurden jeweils mit Dicobaltoctacarbonyl in Diethylether umgesetzt und beide lieferten das geschützte Alkin **90a** bzw. **90b** in nahezu quantitativer Ausbeute. Die beiden Verbindungen konnten säulenchromatographisch gereinigt werden und fielen in Form eines rotbraunen Feststoffs an. Durch die asymmetrische Struktur der Cobaltkomplexe in Bezug auf die Acetyleneinheit resultierten sechs verschiedene Valenzschwingungsbanden der Carbonylliganden im IR.^[104] Für Komplex **90b** (mit TMS) liegen diese bei 2093, 2089, 2054, 2042, 2017 und 2005 cm⁻¹. Auch im ¹H-NMR-Spektrum zeigt sich eine deutliche Verbreiterung der Signale durch die Anwesenheit des Cobalts.



Schema 34: Versuche zur Synthese des Diamins 91 mit geschützter Dreifachbindung.

erhaltenen Bausteine 90a und 90b wurden Die so im Anschluss unter den Standardbedingungen dem jeweiligen Sulfamidat 10/18umgesetzt. mit Diese Reaktionsführung führte beiden Fällen leider gewünschten in nicht zu den

Reaktionsprodukten **91a**, **91b**, oder **91c**, sondern zu einem Gemisch verschiedener nicht identifizierbarer Substanzen. Auf Grund der Problematik, die sich bei der Synthese der gewünschten Amine **91** mit Cobalt-geschützter Dreifachbindung ergaben, stellte sich die Frage, ob die Reaktion schon beim Deprotonierungsschritt scheitert oder erst im Anschluss bei der sauren Entschützung. Um dieser Frage auf den Grund zu gehen wurde das Cobalt-geschützte terminale Arylalkin **90a** den Deprotonierungsbedingungen ausgesetzt und anschließend analysiert, ob es unverändert vorliegt oder ob es bereits zu Nebenreaktionen gekommen ist. Zunächst wurde **90a** unter den zuvor verwendeten Reaktionsbedingungen eingesetzt, d.h. es wurde zu einer Suspension von NaH in THF gegeben. Nachdem für 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt wurde, wurde die Reaktion durch wässrige Aufarbeitung beendet. Das eingesetzte Edukt ließ sich nach dieser Zeit jedoch weder dünnschichtchromatographisch noch über ¹H-NMR-Spektroskopie nachweisen, was zu der Annahme führt, dass eben dieser Deprotonierungsschritt das Problem der nucleophilen Sulfamidatöffnung darstellt. In einem folgenden Versuch wurde anstelle von THF als



Schema 35: Deprotonierungsversuche an Amin 90a.

Lösungsmittel DMF verwendet, was ebenfalls zur Zersetzung des eingesetzten Edukts führte. Auch der Einsatz von Kalium-*tert*-butylat als Base in THF brachte keinen Erfolg, weswegen dieser Syntheseweg nicht weiter verfolgt wurde (Schema 35).

Da die Synthese des Diamins **91** daran scheiterte, dass die TMS-Gruppe unter den gewählten Reaktionsbedingungen abgespalten wurde und es somit zu einer Hydratation der Dreifachbindung kam (vgl. Schema 32), bestand eine weitere Überlegung darin, eine säurestabilere Silylgruppe einzusetzen. Als eine solche Gruppe wurde die Triisopropylsilylgruppe ausgewählt, da zum einen das entsprechende TIPS-Acetylen **92** kommerziell erhältlich und zum anderen das Silan nicht säurelabil ist.

Zunächst wurde analog zum Vorgehen mit dem TMS-Acetylen eine Sonogashira-Kupplung durchgeführt, um die Acetylengruppe an das entsprechende Amin **75** zu binden (Schema 36). Dies wurde realisiert, indem **75** unter den zuvor entwickelten Reaktionsbedingungen mit



Schema 36: Synthese des Diamins 95.

Pd₂(dba)₃·CHCl₃ und CuI als Katalysatorsystem in NEt₃ bei 95 °C umgesetzt wurde. Nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden konnte das gewünschte Kupplungsprodukt 93 in einer Ausbeute von 69 % erhalten werden (Schema 36). Bei Verwendung der TIPS-Gruppe war es möglich, im Anschluss an die Sonogashira-Kupplung, 75 säulenchromatographisch vom Produkt 93 zu trennen, weswegen keine weiteren Optimierungsversuche unternommen wurden. Die nucleophile Öffnung des Sulfamidats sollte zunächst an der phenylsubstituierten Verbindung 18 durchgeführt werden, um die Synthese gegenüber der bromsubstituierten Verbindung 9 zu verkürzen. Dieser Versuch schlug jedoch fehl und es war nicht möglich das gewünschte Diamin zu erhalten, was möglicherweise auf den höheren sterischen Anspruch des Substrats zurück zuführen ist. Das bromsubstituierte Sulfamidat 10 konnte hingegen erfolgreich mit dem deprotonierten Amin 93 in THF umgesetzt werden. Nach anschließender Entschützung mit TFA in Dichlormethan und Anisol als Kationenfänger konnte das Diamin 94 mit einer Dreifachbindung in einer guten Ausbeute von 61 % erhalten werden. Anschließend wurde 94 in einer Suzuki-Reaktion mit Phenylborsäure umgesetzt. Unter Verwendung von Pd(PPh₃)₂Cl₂ als Katalysator und Na₂CO₃ in einem Ethanol-Toluol-Gemisch war es möglich das phenylsubstituierte Diamin 95 in einer sehr guten Ausbeute von 89 % zu isolieren. Nachdem es gelungen war den wichtigen Synthesebaustein 95 zu erhalten, sollte das weitere Vorgehen darin bestehen, das entsprechende Imidazoliumsalz zu synthetisieren. Es stellte sich, auch im Hinblick auf die anschließende Katalysatorsynthese, die Frage, ob die Anwesenheit der TIPS-Gruppe weiterhin nötig war, oder ob die folgenden Syntheseschritte auch mit der freien Dreifachbindung zu realisieren sind. Um dieser Fragestellung auf den Grund zu gehen, wurden die beiden prinzipiell möglichen Reaktionspfade parallel untersucht (Schema 37). Das freie Alkin **96** war leicht über die TIPS-Entschützung der Dreifachbindung zugänglich. Hierfür wurde das Diamin **95**



Schema 37: Synthese der NHC-Salze 97 und 98.

mit TBAF in THF bei Raumtemperatur umgesetzt. Die Entschützung erfolgte quantitativ und das terminale Alkin **96** wurde in einer hervorragenden Ausbeute von 96 % erhalten. Somit konnte sowohl **95** als auch **96** zu den entsprechenden NHC-Salzen umgesetzt werden. **95** und **96** wurden jeweils in Toluol gelöst und mit HC(OEt)₃, NH₄BF₄ und katalytischen Mengen an Ameisensäure versetzt. Nachdem über Nacht unter Rückfluss gerührt wurde, konnte das TIPS-geschützte Imidazoliumsalz **97** in einer guten Ausbeute von 79 % und das NHC-Salz mit der freien Dreifachbindung **98** in einer Ausbeute von 60 % erhalten werden. Für beide Verbindungen war eine Umkristallisation auf Grund der Tendenz der Salze auszuölen nicht möglich. Zunächst wurde untersucht, ob die Bildung des Carbens von **98** in Gegenwart des freien Alkins erfolgreich verläuft. Es war zu befürchten, dass es auf Grund der ähnlichen

pK_s-Werte des Alkins (~25) und des Imidazoliumsalzes $(21 - 24)^{[105]}$ zu einer Konkurrenzdeprotonierung kommen könnte. In Anlehnung an die bisherigen Katalysatorsynthesen wurden die jeweiligen NHC-Salze 97 und 98 unter N₂-Atmosphäre zusammen mit 1.1 Äquivalenten KHMDS in Toluol vorgelegt (Schema 38). Im Falle des Imidazoliumsalzes 98 klarte die Suspension im Laufe der angestrebten Deprotonierung nicht auf und es war eine Verfärbung nach braun zu beobachten. Nach der erfolgten Zugabe des HI konnte in diesem Fall laut ¹H-NMR-Spektroskopie keine Bildung eines neuen Carbensignals beobachtet werden sonder nur das Carbensignal des HI und zum Teil das charakteristische Signal des Hydrolyseproduktes des Imidazoliumsalzes. Das Problem dieser Reaktion ist wahrscheinlich in dem Deprotonierungsschritt zu suchen. Da eine freie Dreifachbindung im NHC-Salz vorliegt, kann es an der terminalen Dreifachbindung zu einer Konkurrenzdeprotonierung kommen. Da lediglich 1.1 Äquivalente der Base eingesetzt wurden, scheint die Deprotonierung eher am Alkin stattzufinden. Der Einsatz von 2.2 Äquivalenten KHMDS sollte es unter Umständen ermöglichen das Imidazolium in Gegenwart der Dreifachbindung zu deprotonieren. Aber auch in diesem Fall ließ sich keine Bildung des gewünschten Katalysators Ru-32 beobachten. Unter den Reaktionsbedingungen schien sich sowohl ein Teil des HI als auch des NHC-Salzes zu zersetzen, darüber hinaus war noch Hydrolyseprodukt des Salzes und HI zu beobachten. An Hand dieser beiden Experimente zeigte sich, dass die freie Dreifachbindung auf Grund der CH-Acidität deprotoniert werden kann, was zu Nebenreaktionen führt und die Bildung des Rutheniumkomplexes unterbindet. Im Falle des NHC-Salzes 97 klarte die Suspension während der Deprotonierung auf und nahm eine orange Färbung an, was erfahrungsgemäß dafür spricht, dass die Bildung des Carbens erfolgt. Nach der Zugabe des HI färbte sich die



Schema 38: Versuche zur Katalysatorsynthese von Ru-31 und Ru-32.

Suspension braun-grünlich und mittels ¹H-NMR-Spektroskopie konnte die Bildung eines neuen Carbensignals bei 16.56 ppm (in CD₂Cl₂) beobachtet werden. Der chirale Rutheniumkatalysator mit TIPS-geschützter Dreifachbindung **Ru-31** wurde nach Säulenchromatographie in einer Ausbeute von 37 % in Form eines grünen Feststoffs isoliert. Nach der erfolgreichen Synthese des Komplexes Ru-31 ist es möglich diese Verbindung Click-Reaktionen mit Aziden einzusetzen entsprechende zunächst in und an Polymerstrukturen zu binden. Diese Untersuchungen konnten jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr stattfinden.

Versuche zur Acetylenfunktionalisierung in *ortho*-Position des *N*-Arylsubstituenten am NHC

Ein weiterer Ansatz zur Synthese eines immobilisierbaren Katalysators ist die Anbindung an ein Polymer über den *ortho-N*-Arylsubstituenten des NHC-Liganden. Dieses Konzept unterscheidet sich in der Herangehensweise von dem zuvor in Kapitel 3.3 beschriebenen und es wäre hierbei interessant zu beobachten, ob eine effiziente Übertragung der Chiralität noch gewährleistet ist.

Zunächst wurde ein Ansatz gewählt, bei dem der flexible *ortho-N*-Bromsubstituent des in Kapitel 1.2.1 beschriebenen Ligandensystems genutzt werden sollte, um die Einführung einer Dreifachbindung zu ermöglichen. Dieser Substituent hat sich bereits für die Einführung eines Phenylsubstituenten mittels Suzuki-Kupplung hervorragend geeignet und stellt auch einen guten Synthesebaustein für diverse Möglichkeiten der Alkinsynthese dar.

Das Arylhalogenid sollte in einer palladiumvermittelten Sonogashira-Kupplung dazu dienen die Acetylengruppe einzuführen. Auf der Stufe des Sulfamidits **6** sollte zunächst untersucht werden, ob es möglich ist, die erwünschte Dreifachbindung einzubringen. Hierfür wurde Sulfamidit **6** mit 1.2 Äquivalenten TMS-Acetylen **76**, 5 mol% Pd(PPh₃)₂Cl₂, 5 mol% CuI und NEt₃ als Base in DMF als Lösungsmittel bei 90 °C eingesetzt.^[106] Nach einer Reaktionszeit von 22 Stunden konnte mittels GC-MS ein Umsatz von 22 % zum gewünschten Kupplungsprodukt **99** und nicht umgesetztes Substrat **6** beobachtet werden (Schema 39, **A**). Ein weiterer Versuch unter Verwendung von THF als Lösungsmittel und zusätzlichem Einsatz von 2.5 mol% PPh₃ führte nach 19 Stunden bei 66 °C nicht zum Erfolg.^[107] In diesem Fall konnten lediglich Spuren des gewünschten Produktes detektiert werden, außerdem große



Schema 39: Untersuchungen zur Sonogashira-Kupplung von Sulfamidit 6 und TMS-Acetylen 76.

Mengen des nichtumgesetzten Substrats 6 und die Bildung eines nicht weiter identifizierbaren Nebenproduktes (Schema 39, B). Da die Umsetzung des Sulfamidits 6 mittels Sonogashira-Kupplung nicht erfolgreich verlief, wurde versucht auf einer späteren Stufe der Ligandensynthese die Dreifachbindung einzuführen. Da sich das Sulfamidat 10 auf Grund seiner Anfälligkeit gegenüber Nucleophilen nicht gut für diese Reaktion eignen würde, sollte Diamin 11 als Substrat untersucht werden. Es wurden zwei unterschiedliche Protokolle angewendet bei denen bekannt ist, dass an Anilinverbindungen in ortho-Position zur Aminogruppe Sonogashira-Kupplungen durchgeführt wurden. Zum einen wurde Pd(PPh₃)₄ zusammen mit CuI als Katalysatorsystem verwendet unter Zusatz von Diethylamin in DMF.^[108] Nach vier Stunden bei Raumtemperatur war jedoch keinerlei Umsatz zu verzeichnen (Schema 40, A). In einem zweiten Versuch wurde Pd(PPh₃)₂Cl₂ als Palladium(II)-quelle verwendet und unter Zusatz von CuI, PPh3, und NEt3 wurde für 19 Stunden in THF erhitzt.^[107] Doch auch diese Prozedur führte nicht zum gewünschten Kupplungsprodukt 100 (Schema 40, B). Der Ausgang dieser Reaktion kann unter Umständen auf die erhöhte sterische Umgebung des Bromsubstituenten zurückgeführt werden, oder womöglich auf die in Kapitel 3.3 erwähnte Möglichkeit der Komplexierung des Kupfers



Schema 40: Versuche zur Sonogashira-Kupplung von Diamin 11 mit Allyl-TMS 76.

durch das Diamin. Da die durchgeführten Versuche zur Einbringung einer Dreifachbindung in das Ligandensystem mittels Sonogashira-Kupplung fehlschlugen, wurde über eine alternative Synthesestrategie nachgedacht. Der *ortho*-Bromsubstituent bietet die Möglichkeit über einen Halogen-Metall-Austausch eine Carbonylfunktion einzuführen die sich anschließend in eine Acetylenfunktion transformieren lässt. Die Umwandlung einer Carbonylfunktion zu einer Dreifachbindung kann zum Beispiel über die Verwendung des Ohira-Bestmann-Reagenzes **102**,^[109] einer Diazoverbindung, erfolgen oder einer Corey-Fuchs-Alkin-Synthese unter Verwendung von CBr₄ und PPh₃.^[110]

Das Diamin **11** wurde in Diethylether mit zwei Äquivalenten *n*-BuLi umgesetzt, um eine vollständige Deprotonierung der sekundären Amine zu erreichen. Anschließend erfolgte der Halogen-Metall-Austausch durch die Zugabe von zwei Äquivalenten *t*-BuLi bei –80 °C. Nach einer Reaktionszeit von 1.5 Stunden wurden 15 Äquivalente DMF zugegeben. **101** konnte in einer Ausbeute von 42 % erhalten werden. (Schema 41). Zu einem geringen Teil konnte auch das Hydrolyseprodukt, bei dem der Bromsubstituent gegen ein Wasserstoffatom ersetzt



Schema 41: Synthese von 101.

wurde, beobachtet werden, was die geringe Ausbeute erklärt. Somit gelang es eine zunächst akzeptable Menge an **101** zu synthetisieren, um Versuche zur Einführung der gewünschten Dreifachbindung zu unternehmen. Prinzipiell gibt es einige Methoden, um aus einer Carbonylfunktion eine Dreifachbindung zu machen, wobei die gängigste und mildeste die Verwendung des Ohira-Bestmann Reagenzes **102** ist,^[109c, 111] welches sich leicht in drei Stufen synthetisieren lässt.^[112] Dafür wurde **101** in Methanol aufgenommen und die Reaktionsmischung nach Zugabe von Kaliumcarbonat und des Ohira-Bestmann-Reagenzes **102** für fünf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Als nach fünf Stunden keinerlei Umsatz zu beobachten war, wurde die Reaktionsmischung für 15 Stunden auf 65 °C erwärmt, was jedoch auch zu keiner Umsatzsteigerung führte. Da diese Prozedur zu keinem zufriedenstellenden Ergebnis führte wurde Trimethylsilyldiazomethan (TMSCHN₂) als alternatives und

kommerziell erhältliches Alkinylierungsreagenz verwendet. Dieses wurde bereits erfolgreich in diversen Alkinylierungsreaktionen von *ortho*-carbonylierten Anilinen eingesetzt,^[113] weswegen es bei der Umsetzung von **99** zum Einsatz kommen sollte. Zunächst wurde das TMS-Diazomethan durch die Zugabe von *n*-BuLi bei –78 °C deprotoniert, bevor die Zugabe des Aldehyds erfolgte. Nach einer Reaktionszeit von drei Stunden wurde die



Schema 42: Versuche zur Einführung einer Dreifachbindung.

Reaktionsmischung mittels GC-MS untersucht und es zeigte sich, dass zu 18 % das Edukt **99** noch vorhanden war, zu 58 % konnte die Bildung des gewünschten Produktes **103** beobachtet werden und zu 24 % die Bildung von insgesamt drei Nebenprodukten, die nicht weiter identifiziert werden konnten (Schema 42).

Diese Vorarbeiten zeigen, dass eine Alkinfunktionalisierung in *ortho*-Position des *N*-Arylsubstituenten möglich ist. Im Rahmen weiterführender Untersuchungen müsste **103** zum Imidazoliumsalz umgesetzt werden. Bei der Synthese von **Ru-31** (vgl. Kapitel 3.3) hat sich gezeigt, dass es notwendig ist das terminale Alkin mit einer Schutzgruppe zu versehen, da es zu einer Konkurrenzdeprotonierung kommt, was auch im hier vorliegenden Fall zu vermuten ist. Somit sollte auf der Stufe des Diamins **103** eine Schützung der Acetyleneinheit vorgenommen werden.

Zusammenfassung und Ausblick

Ausgehend von L-Valin gelang es über die in Kapitel 1.2.1 entwickelte flexible Syntheseroute einen immobilisierbaren, chiralen Metathesekatalysator zu synthetisieren. Hierfür wurde über eine Sonogashira-Kupplung am N'-Arylsubstituenten des NHC-Liganden mit TIPS-Acetylen eine Dreifachbindung eingeführt. Da sich **Ru-13** als besonders guter Katalysator für die AROCM heraus kristallisiert hat, wurde der N-Biphenylsubstituent des NHC-Liganden für den immobilisierbaren Katalysator übernommen. Die Synthese des **HII**-analogen Katalysators gelang nicht mit dem NHC-Liganden **98** der eine freie Dreifachbindung aufwies. Mit TIPSgeschützter Acetylengruppe konnte der Katalysator **Ru-31** jedoch erfolgreich in einer Ausbeute von 37 % synthetisiert werden. Desweiteren wurde eine Synthesestrategie entwickelt, bei der auch in *ortho*-Position des *N*-Arylsubstituenten ein Alkinrest etabliert werden konnte. Die Synthese des entsprechenden Katalysators und dessen Anbindung an ein Polymer könnte zu interessanten Eigenschaften bezüglich der Reaktivität aber vor allem auch der Enantioselektivität führen.

Der Katalysator **Ru-31** kann in einer Click-Reaktion mit verschiedensten Aziden zu Triazolverbindungen umgesetzt werden. Eine Möglichkeit besteht in der Anbindung von **Ru-31** an dendritische Polyglycerinsysteme (PG) die Azidfunktionalisiert sind, wie sie beispielsweise von *Haag* et al. verwendet werden.^[114] Dieses heterogene Katalysatorsystem ließe sich dann auch in der asymmetrischen Metathese einsetzten. Desweiteren wäre es denkbar über Click-Chemie eine fluorierte Seitenkette einzuführen, um die Löslichkeit in fluorierten Lösungsmittels zu erhöhen, oder die Anbindung an Polyethylenglycol (PEG), um die Wasserlöslichkeit zu erhöhen.

III. Experimenteller Teil

5. Allgemeine Angaben

Lösungsmittel wurden vor Gebrauch destilliert und gegebenenfalls unter Stickstoffatmosphäre getrocknet. Toluol, THF und Diethylether wurden über Natrium gelagert und bei Bedarf frisch destilliert. DMSO und DMF wurden über CaH₂ getrocknet und über 4 Å Molsieb gelagert. Dichlormethan wurde über *Sicapent* oder CaH₂ gelagert und frisch destilliert.

Alle übrigen kommerziell erhältlichen Materialien wurden soweit nicht anders vermerkt ohne weitere Reinigung verwendet.

Dünnschichtchromatographie wurde mit Folien der Firma MERCK (Kieselgel 60 F 254, Schichtdicke 0.2 mm) und der Firma MACHERY-NAGEL (Kieselgel 60 F 254, Schichtdicke 0.2 mm) durchgeführt. Die Auswertung erfolgte mit UV-Detektion ($\lambda = 254$ nm) und Anfärben mit geeigneten Reagenzien, im Allgemeinen mit Kaliumpermanganat oder *Seebach*-Reagenz (1.00 g Cer(IV)sulfat und 2.50 g Molybdatophosphorsäure in 4 mL konzentrierter Schwefelsäure und 96 mL Wasser).

Säulenchromatographie wurde mit Kieselgel der Firma MERCK (Korngröße 0.03-0.06 nm) und der Firma DAVISIL (LC60A 40-63 Micron) durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch destilliert. Als Eluenten wurden dabei *n*-Pentan, *n*-Hexan, Cyclohexan, Essigsäureethylester, Dichlormethan, Diethylether, *tert*-Butylmethylether, Aceton und Methanol eingesetzt.

¹**H-NMR**-Spektren wurden mit den Geräten *DRX500* (500.1 MHz), *AV 400* (400.1 MHz) und AV III (500.1 MHz) der Firma BRUKER bei Raumtemperatur aufgenommen. Als Lösungsmittel sind CDCl₃, CD₂Cl₂, C₆D₆, CD₃OD und DMSO-*d*₆ verwendet worden. Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm relativ zum internen Lösungsmittelsignal angegeben. In Klammern sind die Signalmultiplizitäten, die Kopplungskonstanten *J* in Hz und die Protonenzahl vermerkt. Die Multiplizitäten werden wie folgt bezeichnet: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), q (Quartett), sept (Septett), m (Multiplett) und br (verbreitertes Signal).

¹³C-NMR-Spektren wurden mit den Geräten *DRX500* (125.8 MHZ) und *AV400* (100.6 MHz) der Firma BRUKER bei Raumtemperatur aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm relativ zum internen Lösungsmittelsignal angegeben. In Klammern ist die Zuordnung der Kohlenstoffatome vermerkt. Für quartäre Kohlenstoffatome wurde die Abkürzung C_q verwendet.

2D-NMR (COSY, HMBC, HMQC, HSQC, NOESY) wurden mit den Geräten *DRX500* (500 MHz) und *AV400* (400 MHz) der Firma BRUKER bei Raumtemperatur aufgenommen.

IR-Spektren wurden mit einem FTIR-Spektrometer NICOLET *Magna* 750 als ATR (Attenuated Total Reflectance) aufgenommen. Die Lage der Banden ist in Wellenzahlen [cm⁻¹] angegeben. Die Intensitäten werden wie folgt gekennzeichnet: vs (sehr stark), s (stark, m (mittel), w (schwach) und br (verbreitert). Die Messungen wurden von Mitarbeitern des Instituts für Chemie der TECHNISCHEN UNIVERSITÄT BERLIN durchgeführt.

EI-MS- und **EI-HRMS-**Spektren wurden auf einem FINNIGAN *MAT 95 SQ* aufgenommen. Die Ionisierung erfolgte bei 70 °C durch Elektronenstoß und einem Ionisierungspotenzial von 70 eV. Die detektierten Ionenmassen $\frac{m}{z}$ werden in u, die relativen Intensitäten in Prozent, bezogen auf das stärkste Signal (= 100 %), angegeben. Die Messungen wurden von Mitarbeitern des Instituts für Chemie der TECHNISCHEN UNIVERSITÄT 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, Aceton oder Dichlormethan gelöst. Bei Messungen über den Autosampler galten folgende Bedingungen: MeOH + 0.1 % HCOOH, Flussrate 200 μ L/min. Bei Messungen mittels Direkteinspritzung betrug die Flussrate 5 µL/min. Die Messungen wurden von Mitarbeitern des Instituts für Chemie der TECHNISCHEN UNIVERSITÄT BERLIN durchgeführt.

GC-Analysen erfolgten an einer GC-Anlage der *HP Series* von HEWLETT PACKARD mit einem *Liner hp 58181-3316* und einem FID-Detektor. Als Säule wurde eine chirale *Lipodex E* $25 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm}$, mit Wasserstoff als Trägergas, verwendet. Die Proben wurden manuell in das System mittels Splitverfahren injiziert.

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.

HPLC-Analysen wurden an einer VARIAN *ProStar* Anlage (*Autosampler Modell 410*; UV/Vis-Detektor *Modell 320*; *Solent 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 Quadropule LC/MS) durchgeführt. Als Säulen wurden die Chiralcel OD-H ($\emptyset = 0.46$ cm, 25 cm), Chiralpak AD-H ($\emptyset = 0.46$ cm, 25 cm) und die Chiralpak IB ($\emptyset = 0.46$ cm, 25 cm) verwendet. HPLC-Grade Lösungsmittel wurden von den Firmen FISHER SCIENTIFIC und SIGMA-ALDRICH bezogen. Enantiomerenüberschüsse wurden durch Vergleich mit racemischen Proben ermittelt.

Luft- und feuchtigkeitsempfindliche Substanzen wurden in einer *Inertgasbox MB 120 BG* der Firma M. BRAUN unter Stickstoffatmosphäre gehandhabt. Reaktionen mit luft- oder feuchtigkeitsempfindlichen Reagenzien wurden unter Standard-Schlenk-Bedingungen und Stickstoffatmosphäre als Inertgas durchgeführt.

Chemische Namen wurden für alle Produkte mit *ChemBioDraw Ultra 12.0* von CAMBRIDGESOFT (PERKINELMER) erstellt. In einigen Fällen wurde zum besseren Verständnis von dieser Nomenklatur abgewichen. Die Nummerierung der Atome in den Abbildungen des Experimentalteils dient ausschließlich der Signalzuordnung der NMR-Spektren und stimmt nicht mit der Nummerierung des Namens überein.

Liganden- und Katalysatorsynthese

(S)-N-(2-Bromphenyl)-valin (4)



Zu einer Mischung aus *L*-Valin (4.92 g, 42.7 mmol, 1.0 eq), CuI (1.60 g, 8.4 mmol, 0.2 eq) und K_2CO_3 (11.75 g, 85.4 mmol, 2.0 eq) wurde 1,2-Dibrombenzol (**3**) (10.00 g, 42.7 mmol, 1.0 eq) in 72 mL trockenem DMSO zugegeben. Die Suspension wurde 48 h bei 95 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde die Reaktionsmischung mit

EtOAc (30 mL) und H₂O (30 mL) versetzt. Die wässrige Phase wurde mit 2N HCl auf pH 3 eingestellt und 6 × mit EtOAc extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck erhielt man das Rohprodukt in Form eines braunen Öls. Säulenchromatographische Reinigung (SiO₂, *c*Hex:EtOAc, $15:1 \rightarrow 1:1$) lieferte **4** in Form eines gelben Öls (6.34 g, 23.3 mmol, 56 %).

R_{*f*}: 0.40 (SiO₂, *c*Hex:MTBE, 1:1).

¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.44 (d, J = 7.8 Hz, 1H, H-5), 7.16 (t, J = 7.4 Hz, 1H, H-3), 6.61 (m, 2H, H-2, H-4), 4.71 (s, 1H, NH), 3.90 (m, 1H, H-7), 2.28 (m, 1H, H-8), 0.98 (dd, J = 6.9, 11.1 Hz, 6H, H-9).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 176.9 (C-10), 143.8 (C-1), 132.7 (C-5), 128.6 (C-3), 119.0 (C-4), 111.9 (C-2), 110.5 (C-6), 62.3 (C-7), 31.3 (C-8), 19.1 (C-9), 18.3 (C-9). **IR** (ATR) \tilde{v} (cm⁻¹) = 3399 (w), 3063 (m), 2964 (s), 2931 (m), 2611 (w), 1712 (vs), 1594 (vs), 1510 (vs), 1320 (s), 1020 (s), 742 (vs).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 271 [M⁺] (27), 226 (75), 181(39), 171 (16), 154 (8), 132(20). **HR-MS** für C₁₁H₁₄NO₂Br [M⁺]: ber.: 271.0208 gef.: 271.0200

(S)-N-(2-Bromphenyl)-valinol (5)



Zu einer Lösung der Aminosäure (4) (1.30 g, 4.78 mmol, 1.0 eq) in 17 ml Et₂O wurde bei 0 °C LiAlH₄ (0.22 g, 5.73 mmol, 1.2 eq) portionsweise hinzu gegeben. Nach beendeter Zugabe wurde auf RT erwärmt und 12 h gerührt. Nach Abkühlen auf 0 °C wurde die Reaktionsmischung mit wenig Wasser versetzt und anschließend

filtriert. Der Rückstand wurde $5 \times$ mit EtOAc nachgespült, das Filtrat über Na₂SO₄ getrocknet und die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO₂, *c*Hex/EtOAc 50:1) lieferte **5** (1.05 g, 4.07 mmol, 85 %) in Form eines orangen Öls.

R*_f*: 0.44 (SiO₂, *c*Hex:MTBE, 2:1).

¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.42 (dd, J = 1.5, 7.9 Hz, 1H, H-5), 7.15 (t, J = 1.5, 8.0 Hz, 1H, H-3), 6.76 (dd, J = 1.3, 8.2 Hz, 1H, H-2), 6.57 (td, J = 1.5, 8.0 Hz, H-4), 4.28 (d, J = 7.4 Hz, 1H, NH), 3.78 (dd, J = 4.4, 11.2 Hz, 1H, H-8), 3.60 (dd, J = 7.0, 11.2 Hz, 1H, H-8), 3.41-3.34 (m, 1H, H-7), 1.98-1.90 (m, 1H, H-9), 1.82 (dd, J = 4.2, 8.1 Hz, 1H, OH), 0.98 (dd, J = 7.0, 11.0 Hz, 6H, H-10).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 145.3 (C-1), 132.6 (C-5), 128.5 (C-3), 118.1 (C-4), 112.6 (C-2), 110.5 (C-6), 63.0 (C-8), 61.3 (C-7), 30.2 (C-9), 19.3 (C-10), 18.1 (C-10). IR (ATR) \tilde{v} (cm⁻¹) = 3403 (m), 2959 (s), 2928 (m), 2872 (m), 1594 (vs), 1511 (vs), 1458 (m),

1322 (m), 1018 (s), 740 (s).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 257 [M⁺](18), 226 (100), 214(32), 184 (9), 171 (14), 147 (12), 132 (49), 117 (45), 106 (24).

HR-MS für $C_{11}H_{16}BrNO [M-H^+]$: ber.: 257.0415 gef.: 257.0406.

(S)-4-Isopropyl-3-(2-bromphenyl)-[1,2,3]oxathiazolidin 2-oxid (6)



In einen ausgeheizten Kolben wurden unter N₂-Atmosphäre Aminoalkohol (5) (15.00 g, 58.1 mmol, 1 eq) und Pyridin (92 mL, 1.14 mol, 20 eq) in CH₂Cl₂ (270 mL) gelöst und auf -80 °C gekühlt. SOCl₂ (13 mL, 174.0 mmol, 3 eq) wurde in CH₂Cl₂ (130 mL) gelöst und langsam zu der gekühlten Lösung getropft. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionslösung 3 h bei -80 °C gerührt. Es wurde Wasser (200 mL)

zugegeben und mit 2N HCl-Lösung auf pH 3 eingestellt und die wässrige Phase $3 \times$ mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden je mit einer gesättigten NaHCO₃- und NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO₂, *c*Hex/EtOAc, $50:1 \rightarrow 20:1$) lieferte **6** in Form eines gelben Öls (11.64 g, 38.0 mmol, 66 %). **6** lag als Diastereomerengemisch in einem Verhältnis von 2:1 vor.

R_{*f*}: 0.32, 0.53 (SiO₂, *c*Hex:MTBE, 2:1).

Analytik für das Hauptdiastereomer:

¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.67 (dd, J = 1.6, 8.2 Hz, 1H, H-5), 7.38-7.31 (m, 2H, H-2, H-3), 7.19 (tdd, J = 0.5, 2.0, 7.4 Hz, 1H, H-4), 4.83 (t, J = 9.0 Hz, 1H, H-8), 4.74 (dd, J = 7.0, 8.8 Hz, 1H, H-8), 4.19-4.13 (m, 1H, H-7), 1.95-1.87 (m, 1H, H-9), 1.01 (d, J = 6.8 Hz, 3H, H-10), 0.93 (d, J = 6.8 Hz, 3H, H-10).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 137.9 (C-1), 134.3 C-5), 131.3 (C-3), 129.3, (C-4), 128.5 (C-2), 124.3 (C-6), 71.8 (C-8), 69.3 (C-7), 29.8 (C-9), 19.93 (C-10), 17.5 (C-10). **IR** (ATR) \tilde{v} (cm⁻¹) = 3405 (w), 2961 (m), 2930 (w), 2973 (w), 1595 (s), 1511 (s), 1459 (m), 1321 (m), 1207 (m), 1018 (m), 740 (vs).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 203 (8), 260 (48), 196 (27), 171 (26), 155 (15), 117 (100). **HR-MS** für C₁₁H₁₄NOSBr [M⁺]: ber.: 302.9929 gef.: 302.9928.

(S)-4-Isopropyl-3-(2-bromphenyl)-[1,2,3]oxathiazolidin 2,2-dioxid (10)



Bei RT wurde RuCl₃·H₂O (41 mg, 0.20 mmol, 0.02 eq) in H₂O (5.4 mL) vorgelegt. Unter Rühren wurde der schwarzen Reaktionsmischung NaIO₄ (6.33 g 29.58 mmol, 3.00 eq) hinzugefügt, wobei ein Farbumschlag der Lösung von schwarz nach orange erfolgte. Dem Gemisch wurde Kieselgel (12.00 g) zugesetzt, so dass ein feines Pulver resultierte. Dieses wurde mit EtOAc (40 mL) versetzt und die Suspension auf 0 °C gekühlt.

Sulfamidit (6) (3.00 g, 9.86 mmol, 1.00 eq) wurde in EtOAc (40 mL) gelöst und der Suspension tropfenweise zugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionsmischung 1.5 h bei 0 °C gerührt und anschließend über ein Filterpad, bestehend aus Celite, Aluminiumoxid und Kieselgel, filtriert. Nach dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile wurde **10** (3.13 g, 9.77 mmol, 99 %) als farbloser Feststoff erhalten.

R*_f*: 0.24 (SiO₂, *c*Hex:MTBE, 2:1).

¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.69 (d, J = 7.9 Hz, 1H, H-3), 7.55 (d, J = 7.5 Hz, 1H, H-6), 7.40 (t, J = 7.5 Hz, 1H, H-1), 7.28 (t, J = 7.9 Hz, 1H, H-2), 4.79 (m, 1H, H-11), 4.50 (dd, J = 5.6, 9.0 Hz, 1H, H-11), 4.25 (m, 1H, H-12), 1.95 (m, 1H, H-13), 1.02 (d, J = 7.0 Hz, 3H, H-14), 0.94 (d, J = 7.0 Hz, 3H, H-14).

¹³**C-NMR** (100.6 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 166.5 (C-5), 134.5 (C-3), 130.5 (C-2), 128.8 (C-1, C-6), 114.5 (C-4), 67.9 (C-11, C-12), 30.3 (C-13), 18.4 (C-14), 16.7 (C-14).

IR (ATR) \tilde{v} (cm⁻¹) = 2965 (w), 2931 (w), 2877 (w), 1472 (m), 1348 (m), 1188 (vs), 1031 (m), 960 (m), 793 (m).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 318 [M⁺] (17), 275 (98), 198 (25), 184 (72), 154 (17), 117 (26). **HR-MS** für C₁₁H₁₄NO₃SBr [M⁺]: ber.: 318.9878 gef.: 318.9873.

N^2 -(2-Bromphenyl)-3-methyl- N^1 -mesityl-butan-1,2-diamin (11)



In einem ausgeheizten Kolben wurde NaH (104 mg 4.34 mmol, 1.7 eq) in absolutem DMF (7 mL) suspendiert. *tert*-Butylmesitylcarbamat (901 mg 3.83 mmol, 1.5 eq) wurde in einer Portion zugegeben und die Suspension so lange bei RT gerührt bis sie aufklarte (ungefähr 15 Min.). Nach Zugabe von **10** (818 mg 2.55 mmol, 1.0 eq) wurde 12 h

bei RT gerührt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck wurde der Rückstand mit TFA (1 mL) versetzt und 12 h gerührt. Mit Na₂CO₃ und Wasser wurde auf pH = 10 eingestellt. Die wässrige Phase wurde $3 \times$ mit CH₂Cl₂ extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet und die flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO₂, *c*Hex/EtOAc, 70:1) lieferte **11** (738 mg, 1.97 mmol, 77 %) in Form eines gelben Öls.

R_{*f*}: 0.56 (SiO₂, *c*Hex:MTBE, 10:1).

¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.43 (dd, J = 1.6, 4.5 Hz, 1H, H-5), 7.13 (td, J = 1.5, 8.8 Hz, 1H, H-3), 6.80 (s, 2H, H-13), 6.71 (dd, J = 0.7, 7.5 Hz, 1H, H-2), 6.55 (td, J = 1.5, 7.3 Hz, 1H, H-4), 4.42 (d, J = 9.4 Hz, 1H, NH), 3.54-3.49 (m, 1H, H-7), 3.27 (br.s, 1H, NH), 3.20 (dd, J = 3.8, 12.2 Hz, 1H, H-8), 2.87 (dd, J = 8.4, 12.2 Hz, 1H, H-8), 2.21 (s, 9H, H-15,

H-16), 2.05-1.98 (m, 1H, H-9), 1.01 (d, *J* = 6.6 Hz, 3H, H-10), 0.95 (d, *J* = 6.6 Hz, 3H, H-10).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 145.1 (C-1), 143.3 (C-11), 132.5 (C-5), 131.5 (C-14), 129.9 (C-12), 129.4 (C-13), 128.4 (C-3), 117.7 (C-4), 112.4 (C-2), 110.2 (C-6), 59.2 (C-7), 49.7 (C-8), 30.6 (C-9), 20.6 (C-16), 18.8 (C-10), 18.7 (C-10), 18.3 (C-15).

IR (ATR) \tilde{v} (cm⁻¹) = 3398 (w), 2959 (s), 2923 (m), 2870 (m), 1595 (vs), 1509 (vs), 1484 (vs), 1321 (m), 1230 (m), 1017 (s), 740 (vs).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 374 (8), 226 (100), 149 (90), 132 (28), 117 (13). **HR-MS** für C₂₀H₂₇BrN₂ [M⁺]: ber.:374.1358 gef.: 374.1353.

HPLC-Bedingungen: Chiralcel OD-H, *n*Hex/*i*PrOH, 99.9:0.1, 0.7 mL/min, 254 nm. *ee*: > 99:1



(S)-3-(2-Bromophenyl)-4-isopropyl-1-mesitylimidazolidin (12)



Diamin **11** (200 mg, 0.53 mmol, 1 eq), $HC(OEt)_3$ (0.29 mL, 2.65 mmol, 5 eq) und Ameisensäure (0.06 mL, 1.59 mmol, 3 eq) wurden in Toluol (14 mL) gelöst und für 18 h bei vermindertem Druck (140 mbar) und 75 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde im Anschluss von den festen Bestandteilen filtriert. Nach dem Entfernen aller flüchtigen

Bestandteile wurde 12 (179 mg, 0.46 mmol, 87 %) als gelbes Öl erhalten.

 \mathbf{R}_{f} : 0.70 (Alox basisch, *c*Hex:MTBE, 13:1).

¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.55 (dd, J = 1.5, 8.0 Hz, 1H, H-5), 7.30-7.21 (m, 2H, H-2, H-3), 6.91 (ddd, J = 0.3, 1.8, 7.5 Hz, 1H, H-4), 6.86 (s, 2H, H-14), 4.94 (d, J = 4.1 Hz, 1H, H-7), 4.03-4.98 (m, 1H, H-8), 3.94 (d, J = 3.8 Hz, 1H, H-7), 3.41 (dd, J = 7.6, 7.6 Hz, H-9), 3.32 (dd, J = 7.9 Hz, 1H, H-9), 2.33 (s, J = 6H, H-16), 2.25 (s, 3H, H-17) 2.01-1.93 (m, 1H, H-10), 0.93 (d, J = 1.8 Hz, 3H, H-11), 0.91 (d, J = 2.0 Hz, 3H, H-11).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 147.3 (C-1), 140.8 (C-12), 138.3 (C-13), 135.3 (C-15), 133.9 (C-5), 129.5 (C-14), 127.9 (C-3), 124.2 (C-4), 122.0 (C-2), 20.7 (C-6), 73.2 (C-7), 65.0 (C-8), 50.8 (C-9), 28.6 (C-10), 20.8 (C-11), 19.9 (C-17), 18.8 (C-16), 16.5 (C-11). **IR** (ATR): \tilde{v} (cm⁻¹) = 3385 (w), 2957 (s), 2923 (s), 2869 (m), 1678 (w), 1586 (m), 1473 (vs), 1374 (m), 1268 (m), 1161 (m), 1228 (m), 852 (m), 749 (m).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 385.1 (M⁺), 343.0 (34), 285.0 (8), 241.9 (25), 226.0 (54), 162.1 (100), 146.1 (34), 117.0 (44).

HR-MS für $C_{21}H_{27}BrN_2$ [M-H⁺]: ber.: 385.1279 gef.: 385.1273.

4-Isopropyl-3-(2-bromphenyl)-1-(mesityl)-4,5-dihydro-3*H*-imidazol-1-iumtetrafluoroborat (13)



Diamin (11) (1.60 g 4.26 mmol, 1.0 eq), $HC(OEt)_3$ (3.5 mL, 21.31 mmol, 5.0 eq), 5 Tropfen Ameisensäure und NH_4BF_4 (0.67 g, 6.39 mmol, 1.5 eq) wurden in Toluol (40 mL) gelöst. Die Reaktionsmischung wurde 18 h refluxiert. Nach Abkühlen auf RT wurde die obere klare Phase abpipettiert. Die untere Phase wurde mit CH_2Cl_2 versetzt und der ausfallende Feststoff abfiltriert. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile unter

vermindertem Druck wurde der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (SiO₂, $CH_2Cl_2 \rightarrow CH_2Cl_2$:MeOH, 20:1) Man erhielt **13** (1.43 g, 3.02 mmol, 71 %) in Form eines farblosen Feststoffes.

R*_f*: 0.54 (SiO₂, CH₂Cl₂:MeOH, 10:1).

¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.18 (s, 1H, H-7), 7.95 (dd, J = 1.4, 8.0 Hz, 1H, H-2), 7.69 (dd, J = 1.2, 8.0 Hz, 1H, H-5), 7.57 (ddd, J = 0.6, 1.4, 8.0 Hz, 1H, H-3), 7.34 (ddd, J = 0.5, 1.7, 8.0 Hz, 1H, H-4), 6.99 (s, 2H, H-14), 5.45 (m, 1H, H-8), 4.52 (dd, J = 12.0,

(C-16), 15.7 (C-11).

12.0 Hz, 1H, H-9), 4.01 (dd, J = 9.2, 11.8 Hz, 1H, H-9), 2.42 (br.s, 6H, H-16), 2.31 (s, 3H, H-17), 2.10 (m, 1H, H-10), 1.10 (d, J = 6.9 Hz, 3H, H-11), 0.97 (d, J = 7.1 Hz, 3H, H-11). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 158.7 (C-7), 141.0 (C-13), 136.5 (C-12/15), 134.6 (C-12/15), 134.0 (C-5), 132.6 (C-1), 131.4 (C-4), 130.2 (C-3/14), 130.1 (C-3/14), 128.7 (C-2), 118.6 (C-6), 68.3 (C-8), 51.7 (C-9), 28.0 (C-10), 21.1 (C-17), 18.5 (C-11), 18.1 (C-16), 17.8

IR (ATR) \tilde{v} (cm⁻¹) = 3069 (w), 2968 (w), 2926 (w), 1699 (w), 1629 (vs), 1584 (m), 1779 (m), 1282 (m), 1252 (m), 1058 (vs).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 472 (1), 374 (2), 226 (53), 162 (5), 149 (10), 84 (85), 56 (100). **HR-MS** für C₂₁H₂₆BrN₂ [M⁺-BF₄⁻]: ber.: 385.1279 gef.: 385.1279.

Ru-12



Das eingesetzte Imidazoliumsalz (13) (24 mg, 0.05 mmol, 1.3 eq) wurde $3 \times$ azeotrop mit CH₂Cl₂ getrocknet, bevor es mit KHMDS (14 mg, 0.07 mmol, 1.7 eq) in einem ausgeheiztem Schlenkrohr unter Inert-Bedingungen in Toluol (1 mL) gelöst wurde. Die entstandene gelbe Lösung wurde 1 h bei RT gerührt. **HI** (25 mg, 0.04 mmol, 1.0 eq) wurde in einer Portion zu der gelben Lösung hinzugegeben. Die Lösung wurde 2.5 h bei 70 °C gerührt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck wurde

der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (SiO₂, $cHex/CH_2Cl_2$, 5:1 \rightarrow 2:1). Man erhielt **Ru-12** (16 mg, 0.02 mmol, 57 %) in Form eines grünen Feststoffs.

R*f*: 0.19 (SiO₂, *n*Hex:ETOAc, 5:1).

¹**H-NMR** (400 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 16.35 (s, 1H, H-18), 8.83 (dd, J = 1.4, 7.9 Hz, 1H, H-2), 7.80 (dd, J = 1.4, 7.9 Hz, 1H, H-5), 7.61-7.53 (m, 2H. H-3, H-22), 7.37 (td, J = 1.8, 7.6 Hz, 1H, H-4), 7.12 (d, J = 9.1 Hz, 2H, H-14), 6.96-6.89 (m, 3H, H-20, H-21, H-23), 5.08-4.94 (m, 1H, H-9), 4.97 (sept, J = 6.0 Hz, 1H, H-25), 4.15 (t, J = 10.7 Hz, 1H, H-8), 3.90 (dd, J = 5.5, 10.7 Hz, 1H, H-8), 2.48 (s, 3H, H-16), 2.32 (d, J = 11.7 Hz, 6H, H-17), 1.90-1.82 (m, 1H, H-10), 1.48 (d, J = 6.3 Hz, 3H, H-26), 1.34 (d, J = 6.0 Hz, 3H, H-26), 1.20 (d, J = 6.6 Hz, 3H, H-11), 0.90 (d, J = 6.8 Hz, 3H, H-11).

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 295.3 (C-18), 208.6 (C-7), 152.1 (C-24), 144.3 (C-19), 139.0 (C-1), 138.8 (C-13), 138.3 (C-13), 137.9 (C-12/15), 137.8 (C-12/15), 134.3 (C-5), 133.2 (C-2). 129.8 (C-14/22), 129.7 (C-14/22), 129.6 (C-4/14), 129.6 (C-4/14), 129.0 (C-3), 125.6 (C-6), 122.4 (C-20/21), 122.2 (C-20/21), 112.9 (C-23), 74.8 (C-25), 66.0 (C-9), 52.7 (C-8), 29.0 (C-10), 21.9 (C-26), 21.6 (C-26), 20.8 (C-16), 18.4 (C-11), 18.1 (C-17), 18.0 (C-17), 14.7 (C-11).

IR (ATR) $\tilde{\upsilon}$ (cm⁻¹) = 3500 (w), 3334 (w), 2969 (m), 2928 (w), 1701 (m), 1589 (w), 1478 (vs), 1453 (m), 1392 (m), 1297 (m), 1276 (s), 1251 (s), 1113 (s), 936 (m), 747 (m).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 668 (M⁺) (40), 349 (88), 149(78), 134 (80).

HR-MS für $C_{11}H_{14}NO_2Br [M^+]$: ber.: 668.1874 gef.: 668.1870.

N^2 -(2-Bromphenyl)-3-methyl- N^1 -mesityl-butan-1,2-diamin (14)



Diamin (11) (2.00 g, 5.35 mmol, 1.0 eq) wurde in Toluol (14 mL) gelöst. Anschließend erfolgte die Zugabe von EtOH (14 mL), einer 2M Na₂CO₃-Lösung (14 mL) und Phenylborsäure (1.43 g, 11.70 mmol, 2.2 eq) gefolgt von $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (187 mg, 0.27 mmol, 5 mol %). Die Reaktionsmischung wurde für 18 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurde die Mischung mit Wasser (10 mL) und EtOAc (10 mL) versetzt. Die wässrige Phase

wurde $3\times$ mit EtOAc extrahiert und die vereinigten organischen Phasen zunächst mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, anschließend über MgSO₄ getrocknet und die flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO₂, *c*Hex/EtOAc, 70:1) lieferte **14** in Form eines farblosen Öls (1.89 g, 5.09 mmol, 95 %).

R_{*f*}: 0.44 (SiO₂, *c*Hex:MTBE, 10:1).

¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.46-7.39 (m, 4H, H-8, H-9), 7.37-7.33 (m, 1H, H-10), 7.20 (ddd, J = 0.8, 1.8, 8.3 Hz, 1H, H-3), 7.09 (dd, J = 1.7, 7.5 Hz, 1H, H-5), 6.79-6.72 (m, 2H, H-2, H-4), 6.77 (s, H-17), 3.98 (d, J = 8.8 Hz, 1H, NH), 3.59-3.52 (m, 1H, H-11), 3.18 (s, 1H, NH), 3.10 (dd, J = 3.8, 11.5 Hz, 1H, H-12), 2.63 (dd, J = 8.0, 12.0 Hz, 1H, H-12), 2.20 (s, 3H, H-19), 2.13 (s, 6H, H-20), 2.00-1.91 (m, 1H, H-13), 0.88 (d, J = 7.2 Hz, 3H, H-14), 0.83 (d, J = 7.6 Hz, 3H, H-14).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 145.0 (C-1), 143.5 (C-16), 139.5 (C-7), 131.4 (C-16), 130.3 (C-5), 129.9 (C-18), 129.4 (C-8/9/17), 129.0 (C-8/9/17), 128.8 (C-3), 128.2 (C-6), 127.3 (C-10), 116.7 (C-4), 111.2 (C-2), 58.8 (C-11), 49.3 (C-12), 30.1 (C-13), 20.5 (C-20), 18.8 (C-14), 18.3 (C-14), 18.2 (C-19).

IR (ATR) \tilde{v} (cm⁻¹) = 3413 (w), 2957 (s), 2923 (s), 2869 (m), 1603 (m), 1581 (s), 1509 (vs), 1484 (vs), 1436 (vs), 1318 (m), 1303 (m), 1284 (m), 1230 (m), 1162 (m), 1008 (m), 853 (m), 738 (vs), 703 (vs).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 372 [M⁺] (1), 224 (100), 208 (5), 194 (8), 180 (39), 107 (10), 149 (26), 134 (4), 119 (5).

HR-MS für $C_{26}H_{32}N_2$ [M⁺]: ber.: 372.2565 gef.: 372.2564.

4-Isopropyl-3-(2-bromphenyl)-1-(mesityl)-4,5-dihydro-3*H*-imidazol-1-iumtetrafluoroborat (15)



Diamin (14) (160 mg, 0.43 mmol, 1.0 eq), $HC(OEt)_3$ (0.4 mL, 2.15 mmol, 5.0 eq), 3 Tropfen Ameisensäure und NH_4BF_4 (68 mg, 0.65 mmol, 1.5 eq) wurden in Toluol (4 mL) gelöst. Die Reaktionsmischung wurde 18 h refluxiert. Nach Abkühlen auf RT wurde die obere klare Phase abpipettiert. Die untere Phase wurde mit CH_2Cl_2 versetzt und der ausfallende Feststoff abfiltriert. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck wurde der Rückstand

säulenchromatographisch gereinigt (SiO₂, CH₂Cl₂ \rightarrow CH₂Cl₂/MeOH, 20:1) Man erhielt **15** in Form eines farblosen Feststoffs (185 mg, 0.39 mmol, 92 %).

R*f*: 0.57 (SiO₂, CH₂Cl₂:MeOH, 10:1).

¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.59 (s, 1H, H-11), 7.81 (dd, J = 1.1, 8.1 Hz, 1H, H-5), 7.59 (td, J = 1.6, 7.6 Hz, 1H, H-4), 7.55-7.47 (m, 4H, H-3, H-8/9, H-10), 7.42-7.38 (m, 3H, H-2, H-8/H-9), 6.95 (s, 2H, H-18), 4.11-4.05 (m, 1H, H-12), 3.91-3.79 (m, 2H, H-13), 2.28 (s, 3H, H-21), 2.26 (br.s, 6H, H-20), 1.94-1.86 (m, 1H, H-14), 0.95 (d, J = 6.8 Hz, 3H, H-15), 0.75 (d, J = 7.2 Hz, 3H, H-15).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 158.8 (C-11), 140.9 (C-16), 137.9 (C_q), 137.3 (C-1), 135.0 (C-17), 134.7 (C-17), 131.5 (C-2), 131.4 (C_q), 130.2 (C-18), 130.1 (CH), 129.3
(C-8/9), 128.8 (C-10), 128.6 (C-8/9), 127.3 (C-5), 66.8 (C-12), 51.2 (C-13), 28.0 (C-14), 21.0 (C-21), 18.2 (C-15), 17.8 (C-20), 17.5 (C-20), 15.0 (C-15).

IR (ATR) $\tilde{\upsilon}$ (cm⁻¹) = 3064 (w), 2969 (w), 2927 (w), 1628 (ss), 1481 (w), 1259 (m), 1059 (s). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 383 [M⁺-BF₃⁻] (3), 340 (100), 306 (13), 237 (15), 214 (14), 170 (9), 159 (80), 144 (28), 117 (14).

HR-MS für $C_{27}H_{31}N_2$ [M⁺-BF₄⁻]: ber.: 383.2487 gef.: 383.2468.

Ru-13



Das Imidazoliumsalz (15) (82 mg, 0.05 mmol, 1.0 eq) wurde $3 \times$ azeotrop mit CH₂Cl₂ getrocknet, bevor es mit KHMDS (38 mg, 0.07 mmol, 1.1 eq) in einem ausgeheiztem Schlenkrohr unter Inert-Bedingungen in Toluol (5.7 mL) vorgelegt wurde. Die entstandene gelbe Lösung wurde 1 h bei RT gerührt. **HI** (105 mg, 0.17 mmol, 1.0 eq) wurde in einer Portion zu der gelben Lösung hinzugegeben. Die Lösung wurde 12 h bei RT gerührt.

Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck wurde der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (SiO₂, *c*Hex/CH₂Cl₂, $5:1 \rightarrow 1:1$). Man erhielt **Ru-13** (73 mg, 0.10 mmol, 60 %) in Form eines grünen Feststoffs. Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten über Diffusion von Pentan in eine Lösung von **Ru-13** in Benzol bei RT erhalten werden.

R_{*f*}: 0.22 (SiO₂, *n*Hex:EtOAc, 5:1).

¹**H-NMR** (400 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 16.68 (s, 1H, H-22), 9.37 (dd, J = 1.0, 7.7 Hz, 1H, H-2), 7.95-7.92 (m, 2H, H-8/9), 7.66 (dt, J = 2.0, 7.2 Hz, 1H, H-3), 7.60 (dt, J = 2.2, 6.8 Hz, 1H, H-25), 7.56-7.49 (m, 2H, H-4, H-5), 7.47-7.33 (m, 3H, H-8/9, H-10), 7.17 (s, 1H, H-18), 7.07 (s, 1H, H-18), 6.99-6.92 (m, 3H, H-24, H-26, H-27), 5.06 (sept, J = 6.0 Hz, 1H, H-29), 3.65-3.52 (m, 3H, H-12, H-13), 2.48 (s, 3H, H-20), 2.43 (s, 3H, H-21), 2.31 (s, 3H, H-21), 1.66 (d, J = 6.1 Hz, 3H, H-30), 1.66-1.59 (m, 1H, H-14), 1.40 (d, J = 6.1 Hz, 3H, H-30), 0.96 (d, J = 6.9 Hz, 3H, H-15), 0.60 (d, J = 7.1 Hz, 3H, H-15).

¹³**C-NMR** (100.6 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 298.6 (C-22), 208.7 (C-11), 152.1 (C-28), 144.5 (C-23), 140.1 (C-1), 140.0 (C-7), 138.9 (C-19), 138.0, 138.0, 137.9, 137.8 (C-6, C-16, C-17),

131.9 (C-5), 130.2 (C-18), 129.9 (C-3), 129.9 (C-25), 129.5 (C-18), 129.9 (C-8/9), 128.4 (C-8/9), 127.8 (C-4), 127.6 (C-10), 127.3 (C-2), 122.5 (C-24/26), 122.4 (C-24/26), 113.1 (C-27), 74.6 (C-29), 64.8 (C-12), 52.6 (C-13), 28.8 (C-14), 22.3 (C-30), 22.0 (C-30), 20.9 (C-20), 18.5 (C-21), 18.1 (C-21), 17.7 (C-15), 14.4 (C-15).

IR (ATR) \tilde{v} (cm⁻¹) = 3399 (w), 2955 (m), 2925 (m), 2852 (m), 1735 (m), 1589 (m), 1482 (vs), 1453 (m), 1436 (m), 1390 (m), 1274 (s), 1253 (vs), 1114 (m), 937 (m), 750 (m).

MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (%) = 703 (21), 587 (13), 528 (63), 486 (100), 443 (18), 412 (27), 381 (34), 337 (13), 224 (22), 156 (36), 113 (15).

HR-MS für $C_{37}H_{43}Cl_2N_2ORu [M^+]$: ber.: 703.1763 gef.: 703.1700.

Ru-14



Das Imidazoliumsalz (15) (50 mg, 0.110 mmol, 1.5 eq) wurde $3 \times$ azeotrop mit CH₂Cl₂ getrocknet, bevor es mit KHMDS (26 mg, 0.130 mmol, 1.8 eq) in einem ausgeheiztem Schlenkrohr unter Inert-Bedingungen in Toluol (3 mL) vorgelegt wurde. Die entstandene orange Lösung wurde 30 min. bei RT gerührt. Diese Lösung wurde zu einer Lösung von **GI** (60 mg, 0.073 mmol, 1.0 eq) in Toluol (3 mL) kanüliert und es wurde für 1.5 h bei 80 °C

gerührt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck wurde der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (SiO₂, *c*Hex/Et₂O 50:1). Man erhielt 34 mg **Ru-14** in Form eines rotbraunen Feststoffs, der noch Spuren von Phosphanen enthielt, die nicht entfernt werden konnten.

 $\mathbf{R}_{f}: 0.54 \text{ (SiO}_{2}, c\text{Hex:Et}_{2}\text{O} 4:1).$

¹**H-NMR** (400 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 19.31 (s, 1H, H-H-22), 9.24-9.02 (m, 1H), 8.37-8.10 (m, 2H), 7.59 (t, *J* = 7.0 Hz, 1H), 7.52-7.36 (m, 7H), 7.23-7.10 (m, 3H), 7.02-6.92 (m, 1H), 6.87-6.69 (m, 1H), 3.57-3.18 (m, 3H, H-12, -13), 2.67-0.91 (m, 46H, H-14, -15, -20, -21, -28, -29, -30), 0.52 (d, *J* = 6.9 Hz, 3H, H-15).

¹³**C-NMR** (100.6 Hz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 296.7 (C-22), 151.3 (C-23), 139.8, 138.0. 137.9, 137.7, 136.9, 136.8 (C-1, -6, -7, -16, -17, -19, -23), 131.6, 130.9, 129.6, 128.6, 128.5, 128.3, 128.0, 127.6, 127.2 (C-2, -3, -4, -5, -8, -9, -10, -18, -24, -25, -26), 65.2 (C-12), 51.4 (C-13),

(S)-2-([1,1'-Biphenyl]-2-ylamino)-3-methylbutansäure



Unter N₂-Atmosphäre wurde eine Mischung aus L-Valin (10.25 g, 87.5 mmol, 1.0 eq), CuI (3.33 g, 17.5 mmol, 0.2 eq), K₂CO₃ (24.19 g, 175.0 mmol, 2.0 eq) und Iodbiphenyl (**16**) (24.51 g, 87.5 mmol, 1.0 eq) in DMSO (216 mL) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 64 h bei 95 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde Wasser (215 mL) zugegeben und unter Eis-/Wasserkühlung mit verd. HCl auf pH \approx 3 angesäuert, wobei die Farbe der Suspension von blau über grün nach

orange umschlägt. Die wässrige Phase wurde $6\times$ mit EtOAc extrahiert, die vereinigten organische Extrakte wurden $8\times$ mit Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es wurden 18.57 g eines dunkelgrünen Feststoffes erhalten. Das Rohprodukt wurde ohne weitere Reinigung im nächsten Syntheseschritt eingesetzt.

R_{*f*}: 0.82 (SiO₂, *c*Hex:EtOAc, 1:1).

1H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.49-7.43 (m, 4H, H-8, H-9), 7.39-7.34 (m, 1H, H-10), 7.22 (dt, J = 1.6, 6.9 Hz, 1H, H-3), 7.13 (dd, J = 1.6, 7.5 Hz, 1H, H-5), 6.83 (dt, J = 0.8, 7.4 Hz, 1H, H-4), 6.64 (d, J = 8.1 Hz, 1H, H-2), 3.85 (d, J = 5.4 Hz, 1H, H-11), 2.15-2.01 (m, 1H, H-12), 0.94 (d, J = 6.9 Hz, 3H, H-13), 0.90 (d, J = 6.9 Hz, 3H, H-13).

¹³C-NMR (100.6 Hz, CDCl₃): δ (ppm) = 178.0 (C-14), 143.8 (C-1), 139.0 (C-7), 130.5 (C-5), 129.3 (C-8/9), 129.0 (C-8/9), 128.8 (C-3), 128.7 (C-6), 127.5 (C-10), 118.4 (C-4), 111.1 (C-2), 62.5 (C-11), 31.2 (C-12), 19.2 (C-13), 18.3 (C-13).

IR (ATR): \tilde{v} (cm⁻¹) = 3412 (br, w), 3058 (m), 3031 (m), 3021 (m), 2964 (s), 2932 (m), 2874 (m), 2589 (br, w), 1711 (s), 1603 (m), 1582 (s), 1511 (vs), 1490 (s), 1467 (s), 1437 (s), 1390 (m), 1371 (m), 1316 (m), 1286 (s), 1167 (m), 1121 (w), 1073 (w), 1058 (w), 1008 (m), 771 (m), 749 (s), 740 (s), 704 (s).

HR-MS (ESI): für $C_{17}H_{20}NO_2$ [M+H⁺]: ber.: 270.1489 gef.: 270.1482.

(S)-N-(Biphenyl)-valinol (17)



Das Rohprodukt der ((S)-2-([1,1'-Biphenyl]-2-ylamino)-3-methylbutansäure) (18.513 g, 68.7 mmol, 1.0 eq) wurde in Et₂O (200 mL)gelöst und bei 0-5 °C portionsweise mit LiAlH₄ (3.131 g, 82.5 mmol,1.2 eq) versetzt. Die graue Suspension wurde 20 h bei RT gerührt. Nachdem Abkühlen auf 0 °C wurde Wasser zugegeben, der entstandeneNiederschlag abfiltriert und 5× mit EtOAc gewaschen. Die vereinigtenorganischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das

Das

Rohprodukt

säulenchromatographisch gereinigt (SiO₂, *c*Hex/EtOAc 70:1 \rightarrow 7:1) und 17 wurde (6.795 g, 26.6 mmol, 30 %, über 2 Stufen) in Form eines gelben Öls erhalten.

entfernt.

R_{*f*}: 0.42 (SiO₂, *c*Hex:EtOAc, 3:1).

Lösungsmittel

¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.50-7.36 (m, 5H, H-8, H-9, H-10), 7.24 (td, J = 1.6, 7.8 Hz, 1H, H-3), 7.11 (dd, J = 1.6, 7.5 Hz, 1H, H-5), 6.83 (d, J = 8.1 Hz, 1H, H-2), 6.79 (td, J = 1.1, 7.4 Hz, 1H, H-4), 3.70 (dd, J = 4.4, 10.9 Hz, 1H, H-12), 3.46 (dd, J = 7.0, 10.1 Hz, 1H, H-12), 3.39-3.35 (m, 1H, H-11), 1.85-1.77 (m, 1H, H-13), 0.87 (d, J = 8.3 Hz, 3H, H-14), 0.85 (d, J = 8.3 Hz, 3H, H-14).

¹³**C-NMR** (100.6 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 145.3 (C-1), 139.4 (C-6), 130.5 (C-5), 129.4 (C-12/13), 129.0 (C-12/13), 128.8 (C-3), 128.4 (C-7), 127.4 (C-10), 117.4 (C-4), 111.7 (C-2), 62.6 (C-12), 61.0 (C-11), 30.0 (C-13), 19.1 (C-14), 18.9 (C-14).

IR (ATR): \tilde{v} (cm⁻¹) = 3553 (w), 3419 (m), 3074 (w), 3059 (w), 3030 (w), 2958 (s), 2930 (m), 2872 (m), 1954 (w), 1890 (w), 1813 (w), 1770 (w), 1685 (w), 1603 (m), 1597 (m), 1580 (s), 1510 (vs), 1491 (s), 1464 (s), 1437 (s), 1388 (w), 1369 (w), 1319 (m), 1285 (m), 1269 (w), 1233 (w), 1164 (m), 1130 (w), 1114 (w), 1072 (m), 1052 (m), 1034 (m), 1008 (m), 995 (w), 931 (w), 919 (w), 847 (w), 770 (m), 746 (s), 704 (s).

HR-MS (ESI): für $C_{17}H_{22}NO[M+H^+]$: ber.: 256.1696 gef.:256.1694.

wurde

3-(Biphenyl)-(S)-4-isopropyl-[1,2,3]oxathiazolidin-2-oxid



Aminoalkohol (17) (6.783 g, 26.6 mmol, 1 eq) und Pyridin (42.88 mL, 531.0 mmol, 20 eq) wurden in CH₂Cl₂ (123 mL) gelöst. Zu der -78 °C kalten Lösung wurde aus einem auf -78 °C gekühlten Tropftrichter SOCl₂ (5.78 mL, 79.7 mmol, 3 eq) als Lösung in CH₂Cl₂ (60 mL) innerhalb von 30 min zugetropft. Nach 3 h Rühren bei -78 °C wurde zum Beenden der Reaktion Wasser (92 mL) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde mit 2 M HCl-Lösung auf pH \approx 3 angesäuert und die wässrige Phase 3× mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurde mit

gesättigter NaHCO₃-Lösung und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (SiO₂, *c*Hex/EtOAc 60:1). 3-(Biphenyl)-(*S*)-4-isopropyl-[1,2,3]oxathiazolidin-2-oxid (6.982 g, 23.2 mmol, 87 %) wurde als Diastereomerengemisch in Form eines gelben Öls erhalten.

R_{*f*}: 0.58, 0.72 (SiO₂, *c*Hex/MTBE, 2:1).

¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.49-7.32 (m, 9H, H_{Ar}), 4.57 (dd, J = 9.0, 9.0 Hz, 1H, H-12), 4.23 (dd, J = 3.9, 7.1 Hz, 1H, H-12), 3.13 (ddd, J = 4.8, 7.0, 9.4 Hz, 1H, H-11), 1.66-1.57 (m, 1H, H-13), 0.72 (d, J = 6.8 Hz, 3H, H-14), 0.65 (d, J = 7.0 Hz, 3H, H-14).

¹³**C-NMR** (100.6 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 140.3 (C_q), 139.4 (C_q), 135.9 (C_q), 131.5 (CH), 129.0 (CH), 129.0 (C-8/9), 128.6 (CH), 128.5 (C-8/9), 127.6 (CH), 127.4 (CH), 70.8 (C-12), 67.4 (C-11), 28.5 (C-13), 19.6 (C-14), 16.5 (C-14).

IR (ATR): \tilde{v} (cm⁻¹) = 3416 (w), 2956 (m), 2926 (m), 2870 (m), 1602 (m), 1579 (m), 1508 (s), 1490 (m), 1463 (m), 1435 (s), 1317 (m), 1283 (m), 1051 (m), 1008 (m), 744 (s), 702 (vs). HR-MS (ESI): für C₁₇H₁₉NO₂S [M+H⁺]: ber.: 302.1215 gef.: 302.1207.

3-(Biphenyl)-(S)-4-isopropyl-[1,2,3]oxathiazolidin-2,2-dioxid (18)



Bei RT wurde RuCl₃·H₂O (95 mg, 0.46 mmol, 2 mol%) in H₂O (12.4 mL) vorgelegt. Unter Rühren wurde der schwarzen Reaktionsmischung NaIO₄ (14.9 g, 69.50 mmol, 3 eq) hinzugefügt, wobei ein Farbumschlag der Lösung von schwarz nach orange erfolgte. Dem Gemisch wurde Kieselgel (27.6 g) zugesetzt, so dass ein feines Pulver resultierte. Dieses wurde mit EtOAc (95 mL) versetzt und die Suspension auf 0 °C gekühlt. 3-(Biphenyl)-(*S*)-4-isopropyl-[1,2,3]oxathiazolidin-2-oxid (7.0 g,

23.20 mmol, 1 eq) wurden in EtOAc (95 mL) gelöst und der Suspension über einen Zeitraum von 2 h tropfenweise zugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionsmischung 1.5 h bei 0 °C gerührt und anschließend über ein Filterpad, bestehend aus Celite, Aluminiumoxid und Kieselgel, filtriert. Nach dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck wurde **18** (7.12 g, 22.40 mmol, 97 %) als leicht gelblicher Feststoff erhalten.

R_{*f*}: 0.54 (SiO₂, *c*Hex:EtOAc, 3:1).

¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.75–7.71 (m, 1H, H-5), 7.58-7.55 (m, 2H, H-8/9), 7.47–7.36 (m, 6H, H-2, H-3, H-4, H-8/9, H-10), 4.27 (br. s, 1H, H-12), 4.22 (d, *J* = 5.3, 8.9 Hz, 1H, H-12), 3.28 (br. s, 1H, H-11), 1.66-1.57 (m, 1H, H-13), 0.68 (br. s, 3H, H-14), 0.63 (d, *J* = 7.3 Hz, 3H, H-14).

¹³**C-NMR** (50 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 140.9 (C-1), 138.9 (C_q), 133.2 (C_q), 131.8 (CH), 129.1 (C-5), 129.1 (2× CH), 128.8 (CH), 128.6 (2× CH), 128.5 (CH), 127.9 (CH), 67.3 (C-12), 64.1 (C-11), 29.5 (C-13), 18.0 (C-14), 15.9 (C-14).

IR (ATR): \tilde{v} (cm⁻¹) = 3061 (w), 3025 (w), 2965 (m), 2933 (w), 2910 (w), 2876 (w), 1963 (w), 1899 (w), 1821 (w), 1700 (w), 1601 (w), 1595 (w), 1580 (w), 1569 (w), 1503 (w), 1479 (s), 1452 (m), 1435 (m), 1394 (w), 1372 (m), 1344 (vs), 1306 (m), 1292 (m), 1275 (m), 1228 (m), 1219 (m), 1186 (vs), 1163 (m), 1096 (w), 1075 (m), 1054 (m), 1028 (m), 1011 (m), 964 (s), 946 (s), 903 (w), 873 (w), 805 (s), 777 (m), 760 (s), 744 (s), 703 (s).

HR-MS (ESI): für $C_{17}H_{19}NNaO_3S$ [M+Na⁺]: ber.: 340.0980 gef.: 340.0981.

$(S)-N^{1}$ -Mesityl-3-methyl- N^{2} -(naphthalen-1-yl)butan-1,2-diamin (22)



In einem ausgeheizten Kolben wurde NaH (15 mg, 0.58 mmol, 1.7 eq) in THF (1.3 mL) suspendiert. *tert*-Butylmesitylcarbamat (120 mg, 0.51 mmol, 1.5 eq) wurde in einer Portion zugegeben und die Suspension so lange bei RT gerührt bis die Suspension aufklarte (ungefähr 15 Min.). Nach Zugabe von **21** (100 mg, 0.34 mmol, 1.0 eq) wurde 24 h bei RT gerührt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile unter

vermindertem Druck wurde der Rückstand mit TFA (1 mL) versetzt und 20 h gerührt. Mit Na₂CO₃ und Wasser wurde auf pH = 10 eingestellt. Die wässrige Phase wurde $3 \times$ mit CH₂Cl₂ extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet und die flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO₂, *c*Hex/EtOAc, 70:1) lieferte **22** (75 mg, 0.22 mmol, 64 %) in Form eines gelben Öls.

R_{*f*}: 0.18 (SiO₂, *c*Hex:MTBE, 10:1).

¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.84-7.79 (m, 2H, H-3, H-6), 7.47-7.41 (m, 2H, H-4, H-5), 7.32 (t, J = 7.9 Hz, 1H, H-9), 7.21 (d, J = 8.2 Hz, 1H, H-8), 6.79 (s, 2H, H-17), 6.69 (d, J = 7.6 Hz, 1H, H-10), 4.61 (br.s., 1H, NH), 3.72-3.65 (m, 1H, H-11), 3.35 (br.s., 1H, NH), 3.29 (dd, J = 3.8, 12.2 Hz, 1H, H-12), 3.01 (dd, J = 8.0, 12.1 Hz, 1H, H-12), 2.21 (s, 3H, H-19), 2.19 (s, 6H, H-20), 2.18-2.13, (m, 1H, H-13), 1.07 (d, J = 7.0 Hz, 3H, H-14), 1.00 (d, J = 6.8 Hz, 3H, H-14).

¹³**C-NMR** (100.6 Hz, CDCl₃): δ (ppm) = 143.1 (C-1/15), 142.9 (C-1/15), 134.6 (C-7), 129.9 (C-18), 129.5 (C-16), 128.8 (C-3/6), 126.6 (C-9), 125.7 (C-4/5), 124.7 (C-4/5), 123.5 (C-2), 119.6 (C-3/6), 117.1 (C-8), 105.1 (C-10), 58.9 (C-11), 49.5 (C-12), 30.1 (C-13), 20.5 (C-19), 19.1 (C-14), 18.5 (C-14), 18.3 (C-20).

IR (ATR): \tilde{v} (cm⁻¹) = 3428 (w), 3364 (w), 2959 (m), 2870 (m), 1580 (s), 1527 (s), 1483 (s), 1407 (s), 1228 (m), 854 (m), 767 (vs).

HRMS (ESI): für $C_{24}H_{30}N_2$ [M+H⁺]: ber.: 347.2487 gef.: 347.2480.

(S)-5-Isopropyl-3-mesityl-1-(naphthalen-1-yl)-4,5-dihydro-1*H*-imidazol-3-iumtetrafluoroborat (23)



Diamin (22) (50 mg, 0.14 mmol, 1.0 eq), $HC(OEt)_3$ (0.12 mL, 0.72 mmol, 5.0 eq), 1 Tropfen Ameisensäure und NH_4BF_4 (23 mg, 0.22 mmol, 1.5 eq) wurden in Toluol (1.3 mL) gelöst. Die Reaktionsmischung wurde 20 h refluxiert. Nach Abkühlen auf RT wurde die obere klare Phase abpipettiert. Die untere Phase wurde mit CH_2Cl_2 versetzt und der ausfallende Feststoff filtriert. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile unter

vermindertem Druck wurde der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (SiO₂, MTBE \rightarrow MTBE/Aceton, 10:1) Man erhielt **23** in Form eines gelben Feststoffs (40 mg, 0.09 mmol, 64 %).

R_f: 0.28 (SiO₂, CH₂Cl₂:MeOH, 10:1).

¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.13 (s, 1H, H-11), 7.99-7.90 (m, 3H, H-3, H-6, H-8), 7.86 (d, J = 7.3 Hz, 1H, H-10), 7.69 (td, J = 1.7, 6.9 Hz, 1H, H-4), 7.57 (td, J = 1.0, 7.4 Hz, 1H, H-5), 7.52 (t, J = 7.8 Hz, 1H, H-9), 6.92 (s, 2H, H-18), 5.48-5.45 (m, 1H, H-12), 4.61 (t, J = 12.3 Hz, 1H, H-13), 4.04 (dd, J = 8.6, 12.1 Hz, 1H, H-13), 2.41 (s, 3H, H-20), 2.36 (s, 3H, H-20), 2.23 (s, 3H, H-21), 2.01-1.90 (m, 1H, H-14), 1.06 (d, J = 6.7 Hz, 3H, H-15), 0.87 (d, J = 7.0 Hz, 3H, H-15).

¹³C-NMR (100.6 Hz, CDCl₃): δ (ppm) = 158.6 (C-11), 140.8 (C-17), 135.7 (C-19), 134.5 (C-7), 130.7 (C-8), 130.4 (C-16), 130.1 (C-18), 129.4 (C-1), 129.2 (C-6), 128.6 (C-4), 128.2 (C-2), 127.2 (C-5), 125.8 (C-9), 125.3 (C-10) 120.3 (C-3), 68.9 (C-12), 51.6 (C-13), 28.2 (C-14), 21.0 (C-21), 18.2 (C-15), 17.7 (C-20), 15.4 (C-15).

IR (ATR): \tilde{v} (cm⁻¹) = 3534 (w), 3062 (w), 2968 (m), 2928 (w), 2879 (w), 1700 (m), 1626 (vs), 1473 (m), 1394 (m), 1259 (s), 1056 (vs), 776 (s).

HRMS (ESI): für $C_{25}H_{29}BF_4N_2$ [M⁺-BF₄⁻]: ber.: 357.2325:. gef.: 357. 2324.



Das Imidazoliumsalz (23) (178 mg, 0.40 mmol, 1.2 eq) wurde $3 \times$ azeotrop mit CH₂Cl₂ getrocknet, bevor es mit KHMDS (100 mg, 0.50 mmol, 1.5 eq) in einem ausgeheiztem Schlenkrohr unter Inert-Bedingungen in Toluol (6.6 mL) vorgelegt wurde. Die entstandene gelbe Lösung wurde 1 h bei RT gerührt. **HI** (200 mg, 0.33 mmol, 1.0 eq) wurde in einer Portion zu der gelben Lösung hinzugegeben. Die Lösung wurde 20 h bei RT gerührt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile unter vermindertem

Druck wurde der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (SiO₂, *c*Hex/CH₂Cl₂, $4:1\rightarrow 2:1$). Man erhielt **Ru-15** (67 mg, 0.10 mmol, 30 %) in Form eines grünen Feststoffs.

R_{*f*}: 0.47 (SiO₂, *c*Hex:EtOAc, 4:1).

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 16.42 (s, 1H, H-22), 8.94 (dd, J = 1.1, 7.4 Hz, 1H, H-2), 8.01 (dd, J = 0.8, 8.1 Hz, 1H, H-9), 7.99 (pseudo d, 2H, H-4, H-6), 7.70-7.60 (m, 3H, H-3, H-7, H-8), 7.56-7.52 (m, 1H, H-26), 7.15 (d, J = 8.1 Hz, 2H, H-18), 6.93-6.92 (m, 2H, H-24, H-25), 6.87 (d, J = 8.3 Hz, 1H, H-27), 4.95-4.85 (m, 2H, H-12, H-29), 4.17 (dd, J = 11.1, 11.2 Hz, 1H, H-13), 3.99 (dd, J = 5.4, 10.8 Hz, 1H, H-13), 2.50 (s, 3H, H-20), 2.43 (s, 3H, H-21), 2.39 (s, 3H, H-21), 1.79-1.70 (m, 1H, H-14), 1.39 (d, J = 6.1 Hz, 3H, H-30), 1.22 (d, J = 6.4 Hz, 3H, H-15), 1.18 (d, J = 6.1 Hz, 3H, H-30), 0.80 (d, J = 7.1 Hz, 3H, H-15). ¹³C-NMR (100.6 Hz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 296.0 (C-22), 210.1 (C-11), 152.1 (C-28), 144.4 (C-23), 138.9 (C-17), 138.3 (C-17), 138.0 (C-19), 137.8 (C-16), 136.2 (C-1), 134.7 (C-5), 131.5 (C-10), 129.7 (C-18), 129.6 (C-18), 129.5 (C-4), 129.3 (CH), 129.2 (CH), 128.3 (CH), 126.5 (CH), 126.2 (CH), 125.8 (CH), 125.0 (C-9), 122.4 (C-24/25), 122.2 (C-24/25), 112.9 (C-27), 74.7 (C-29), 67.3 (C-12), 52.3 (C-13), 28.7 (C-14), 21.8 (C-30), 21.3 (C-30), 20.9 (C-20), 18.5 (C-21), 18.1 (C-21), 17.9 (C-15), 14.1 (C-15).

IR (ATR): \tilde{v} (cm⁻¹) = 3460 (w), 3051 (w), 2967 (m), 2928 (m), 1666 (m), 1589 (m), 1487 (s), 1424 (s), 1294 (s), 1275 (vs), 1262 (vs), 1246 (s), 1134 (s), 755 (s).

HRMS (ESI): für $C_{35}H_{40}Cl_2N_2ORu [M^+]$: ber.: 676.1561 gef.: 676.1558.

(S)-N2-(2-Bromophenyl)-N1-(2,6-difluorophenyl)-3-methylbutan-1,2-diamin (25)



Zu einer Suspension von KHMDS (2.246 g, 7.25 mmol, 2.3 eq) in THF (16 mL) wurde 2,6-Difluoranilin **24** (0.64 mL, 5.93 mmol, 1.9 eq) gegeben und 15 min. bei RT gerührt. Nach Zugabe von **10** (1.000 g, 3.12 mmol, 1.0 eq) wurde weitere 20 h bei RT gerührt, anschließend das THF entfernt und der Rückstand in CH₂Cl₂ (5 mL) aufgenommen und mit TFA (2 mL)

versetzt. Nach weiteren 18 h wurde die Reaktionsmischung mit Wasser (4 mL) versetzt und mit Na₂CO₃ neutralisiert. Die wässrige Phase wurde $3 \times$ mit CH₂Cl₂ extrahiert und über MgSO₄ getrocknet. Nach 2maliger Kugelrohrdestillation (6·10⁻²mbar, 100 °C, 5.6·10⁻² mbar, 125 °C) und anschließender säulenchromatographischer Reinigung (Al₂O₃ basisch, *c*Hex:EtOAc, 90:1) konnte das Diamin **25** (264 mg, 0.71 mmol, 23 %) in Form eines leicht gelblichen Öls erhalten werden.

 \mathbf{R}_{f} : 0.49 (Alox basisch, *c*Hex:MTBE, 20.1).

¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.41 (dd, J = 1.5, 7.9 Hz, 1H, H-5), 7.09 (td, J = 1.5, 7.6 Hz, 1H, H-3), 6.81-6.76 (m, 2H, H-13), 6.69-6.61 (m, 2H, H-2, H-14), 6.54 (td, J = 1.5, 7.8 Hz, 1H, H-4), 4.15 (s, 2H, 2x NH), 3.63 (ddt, J = 1.4, 4.2, 13.0 Hz, 1H, H-7), 3.54-3.49 (m, 1H, H-8), 3.23 (dd, J = 8.6, 13.0 Hz, 1H, H-7), 2.02-1.94 (m, 1H, H-9), 1.01 (d, J = 6.9 Hz, 3H, H-10), 0.97 (d, J = 6.8 Hz, 3H, H-10).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 153.6 (dd, ${}^{1}J_{CF}$ = 241.3 Hz, ${}^{3}J_{CF}$ = 7.5 Hz, C-12), 145.1 (C-1), 132.6 (C-5), 128,4 (C-3), 125.8 (t, ${}^{2}J_{CF}$ = 13.8 Hz, C-11), 117.9 (C-4), 117.8 (t, ${}^{3}J_{CF}$ = 9.5 Hz, C-14), 112.4 (C-2), 111.5 (m, C-13), 110.3 (C-6), 59.6 (C-8), 48.0 (t, ${}^{4}J_{CF}$ = 3.8 Hz, C-7), 30.6 (C-9), 19.0 (C-10), 18.3 (C-10).

IR (ATR): \tilde{v} (cm⁻¹) = 3397 (w), 2959 (m), 2872 (w), 1593 (vs), 1500 (vs), 1458 (vs), 1430 (m), 1319 (m), 1277 (s), 1221 (s), 1017 (s), 991 (s), 740 (vs).

HR-MS (ESI): für $C_{17}H_{19}BrF_2N_2$ [M+H⁺]: ber.: 369.0772 gef.: 369.0772.

(S)-N2-([1,1'-Biphenyl]-2-yl)-N1-(2,6-difluorophenyl)-3-methylbutan-1,2-diamin (26)



Weg A: Diamin 25 (248 mg, 0.67 mmol, 1 eq), PhB(OH)₂ (246 mg, 2.02 mmol, 3 eq) und Pd(PPh₃)₂Cl₂ (3 mg, 0.04 mmol, 6 mol%) wurden in Toluol (1.83 mL) suspendiert, anschließend mit EtOH (1.83 mL) und 2 M-Na₂CO₃-Lösung (1.83 mL) versetzt und 14 h bei 110 °C gerührt. Im Anschluss wurde die Reaktionsmischung mit Wasser und EtOAc versetzt und die wässrige Phase $3 \times$ mit EtOAc extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und nach

säulenchromatographischer Reinigung (Al₂O₃ basisch, *c*Hex:EtOAc, 90:1) konnte das Diamin **26** (220 mg, 0.60 mmol, 90 %) als gelbliches Öl erhalten werden.

Weg B: Unter N₂-Atmosphäre wurde 1,3-Difluoranilin 24 (0.42 g, 3.26 mmol, 1.3 eq) und KHMDS (1.01 g, 5.04 mmol, 2.0 eq) in 13 mL absolutem THF vorgelegt. Die gelbbraune Lösung wurde für 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Darauffolgend wurde das Sulfamidat 18 (0.80 g, 2.52 mmol, 1 eq) hinzugegeben und für weitere 75 h gerührt. Zunächst wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in CH₂Cl₂ (5 mL) gelöst und mit TFA (2 mL) versetzt und für weitere 30 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde mit Na₂CO₃ neutralisiert und die wässrige Phase $3 \times$ mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden anschließend mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und eingeengt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Alox basisch, *c*Hex:EtOAc, 90:1) wurden das Diamin 26 (492 mg, 1.34 mmol, 53 %) in Form eines gelblichen Öls erhalten.

 $\mathbf{R}_{f} = 0.59$ (Alox basisch, *c*Hex/EtOAc, 20:1).

¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.46-7.38 (m, 4H, H-8, H-9), 7.36-7.32 (m, 1H, H-10), 7.19 (td, J = 1.7, 7.6 Hz, 1H, H-3), 7.08 (dd, J = 1.6, 7.3 Hz, 1H, H-5), 6.80-6.73 (m, 4H, H-2, H-4, H-17), 6.67-6.60 (m, 1H, H-18), 4.06 (s, 2H, 2x NH), 3.55 (dd, J = 4.3, 12.7 Hz, 1H, H-12), 3.50-3.46 (m, 1H, H-11), 3.07 (dd, J = 8.4, 12.7 Hz, 1H, H-12), 1.93-1.84 (m, 1H, H-13), 0.85 (d, J = 6.9 Hz, 3H, H-14), 0.84 (d, J = 6.9 Hz, 3H, H-14).

¹³**C-NMR** (100.6 MHz, CDCl₃): δ (ppm) =153.6 (dd, ¹*J*_{CF} = 241.6 Hz, ³*J*_{CF} = 8.0 Hz, C-16), 144.5 (C-1), 139.1 (C-7), 130.4 (C-5), 129.4 (C-8/9), 129.0 (C-8/9), 128.7 (C-3), 128.5 (C-6), 127.4 (C-10), 126.1 (t, ²*J*_{CF} = 14.2 Hz, C-15), 117.6 (t, ³*J*_{CF} = 9.1 Hz, C-18), 117.4 (C-2, -4),

111.6-111.4 (m, C-17), 59.3 (C-11), 47.4 (t, ${}^{4}J_{CF} = 3.2$ Hz, C-12), 30.1 (C-13), 18.5 (C-14), 18.5 (C-14). ¹⁹**F-NMR** (470.7 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = -118.6 (s, 2F). **IR** (ATR): \tilde{v} (cm⁻¹) = 3409 (w) 3058 (w), 2959 (m), 2872 (w), 1595 (m), 1581 (m), 1506 (vs), 1490 (vs), 1317 (m), 1278 (s), 1226 (m), 990 (m), 741 (s), 703 (vs). **HR-MS** (ESI): für C₂₃H₂₄F₂N₂ [M+H⁺]: ber.: 367.1980 gef.: 367.1981.

(*S*)-1-([1,1'-Biphenyl]-2-yl)-3-(2,6-difluorophenyl)-5-isopropyl-4,5-dihydro-1H-imidazol-3-iumtetrafluoroborat (27)



Zu einer Lösung von **26** (231 mg, 0.63 mmol, 1.0 eq) in Toluol (5.7 mL) wurden $HC(OEt)_3$ (0.58 mL, 3.15 mmol, 5 eq), NH_4BF_4 (99 mg, 0.95 mmol, 1.5 eq) und 1 Tropfen HCO_2H gegeben. Es wurde für 18 h bei 110 °C gerührt und im Anschluss die sich bildende orange Phase abpipettiert. Diese wurde mit ca. 2 mL CH_2Cl_2 versetzt und der entstandene Niederschlag abfiltriert. Nach dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile wurde nach

säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, $CH_2Cl_2 \rightarrow CH_2Cl_2$:MeOH, 30:1) das Imidazoliumsalz **27** (201 mg, 0.43 mmol, 69 %) als leicht gelblicher Feststoff erhalten.

 $\mathbf{R}_{f} = 0.63$ (SiO₂, CH₂Cl₂/MeOH, 10:1).

¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.98 (s, 1H, H-11), 7.69 (dd, J = 2.0, 7.0 Hz, 1H, H-2), 7.59-7.37 (m, 9H, H-3, H-4, H-5, H-8, H-9, H-10, H-19), 7.10-7.05 (m, 2H, H-18), 4.08 (dd, J = 6.8, 11.2 Hz, 1H, H-13), 3.99 (dd, J = 11.6, 11.6 Hz, 1H, H-13), 3.81 (ddd, J = 3.1, 7.6, 11.6 Hz, 1H, H-12), 1.82-1.74 (m, 1H, H-14), 0.87 (d, J = 6.8 Hz, 3H, H-15), 0.72 (d, J = 7.1 Hz, 3H, H-15).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 159.3 (C-11), 157.2 (dd, ${}^{1}J_{CF} = 253.8$ Hz, ${}^{3}J_{CF} = 3.4$ Hz, C-17), 137.5 (C-6/7), 137.4 (C-6/7), 131.6 (CH), 131.3 (t, ${}^{3}J_{CF} = 10.3$ Hz, H-19), 131.2 (C-1), 130.7 (C-4), 129.9 (CH), 129.5 (C-8/9), 128.9 (CH), 128.5 (C8/9), 127.2 (C-2), 113.1 (C-16), 112.8 (dd, ${}^{2}J_{CF} = 19.9$ Hz, ${}^{4}J_{CF} = 4.2$ Hz, H-18), 67.5 (C-12), 51.6 (C-13), 28.4 (C-14), 17.7 (C-15), 14.2 (C-15).

¹⁹**F-NMR** (470.7 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = -119.7 (s, 2F).

IR (ATR): \tilde{v} (cm⁻¹) = 3528 (w), 3068 (w), 2969 (w), 2935 (w), 2881 (w), 1628 (vs), 1600 (m), 1480 (s), 1293 (m), 1262 (m), 1245 (m), 1057 (vs), 1019 (s), 788 (m), 768 (m), 706 (m). HR-MS (ESI): für C₂₄H₂₃BF₆N₂ [M–BF₄⁻] ber.: 377.1824 gef.: 377.1822.

(S)-N2-([1,1'-Biphenyl]-2-yl)-N1-benzyl-3-methylbutan-1,2-diamin (28)



18 (1.5 g, 4.73 mmol, 1 eq) wurde in Benzylamin (9 mL) gelöst und für 18 h bei RT gerührt. Nach Entfernen des überschüssigen Benzylamins wurde der Rückstand in CH_2Cl_2 (8 mL) aufgenommen, mit TFA (10 mL) versetzt und weitere 18 h bei RT gerührt. Nach der Zugabe von Wasser wurde mit Na₂CO₃ neutralisiert und die wässrige Phase 3× mit CH_2Cl_2 extrahiert. Nach dem die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄

getrocknet wurden, konnte nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *c*Hex:EtOAc, 10:1) das Diamin **28** (522 mg, 1.52 mmol, 32 %) in Form eines gelben Öls erhalten werden.

R_f: 0.25 (SiO₂, *c*Hex:MTBE, 2:1).

¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.46-7.35 (m, 5H, H_{Ar}), 7.31-7.18 (m, 6H, H_{Ar}), 7.07 (dd, J = 1.6, 7.5 Hz, 1H, H-5), 6.78 (d, J = 8.0 Hz, 1H, H-2), 6.72 (td, J = 0.8, 7.2 Hz, 1H, H-4), 3.96 (s, 1H, NH), 3.80 (d, J = 14.0 Hz, 1H, H-15), 3.71 (d, J = 13.7 Hz, 1H, H-15), 3.44 (s, 1H, H-11), 2.73 (dd, J = 4.1, 11.9 Hz, 1H, H-12), 2.52 (dd, J = 7.8, 11.9 Hz, 1H, H-12), 2.15 (s, 1H, NH), 1.90-1.82 (m, 1H, H-13), 0.82 (dd, J = 7.0, 7.8 Hz, 6H, H-14).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 145.3 (C-1), 139.7 (C-7/16), 139.6 (C-7/16), 130.4 (C-5), 129.4 (CH), 128.9 (CH), 128.7 (CH), 128.4 (CH), 128.1 (C-17), 127.9 (C-6), 127.2 (CH), 127.1 (CH), 58.4 (C-11), 53.8 (C-15), 49.9 (C-12), 30.5 (C-13), 18.8 (C-14), 18.6 (C-14).

IR (ATR): \tilde{v} (cm⁻¹) = 3415 (s), 3060 (m), 3027 (m), 2957 (s), 2928 (m), 2870 (m), 1603 (s), 1580 (s), 1509 (vs), 1491 (s), 1437 (s), 1319 (m), 1285 (m), 738 (vs), 702 (vs). HR-MS (ESI): für C₂₄H₂₈N₂ [M+H⁺]: ber.: 345.2325 gef.: 345.2322.

(S)-1-([1,1'-Biphenyl]-2-yl)-3-benzyl-5-isopropyl-4,5-dihydro-1H-imidazol-3-ium tetrafluoroborat (29)



Zu einer Lösung von **28** (399 mg, 1.16 mmol, 1.0 eq) in Toluol (10.4 mL) wurden HC(OEt)₃ (1.06 mL, 5.79 mmol, 5.0 eq), NH₄BF₄ (182 mg, 1.74 mmol, 1.5 eq) und 1 Tropfen HCO₂H gegeben. Es wurde für 18 h bei 110 °C gerührt und im Anschluss die sich bildende orange Phase abpipettiert. Diese wurde mit ca. 2 mL CH₂Cl₂ versetzt und der entstandene Niederschlag abfiltriert. Nach dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile wurde nach r Reinigung (SiO₂, CH₂Cl₂ \rightarrow CH₂Cl₂:MeOH, 75:1) das

säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, $CH_2Cl_2 \rightarrow CH_2Cl_2$:MeOH, 75:1) d Imidazoliumsalz **29** (421 mg, 1.00 mmol, 91 %) als leicht gelblicher Feststoff erhalten.

R_f: 0.39 (SiO₂, CH₂Cl₂:MeOH, 10:1).

¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.80 (s, 1H, H-11), 7.65-7.61 (m, 1H, H_{Ar}), 7.49-7.34 (m, 14H, H_{Ar}), 4.91 (d, J = 14.8 Hz, 1H, H-16), 4.77 (d, J = 14.5 Hz, 1H, H-16), 3.58-3.52 (m, 1H, H-12), 3.46 (t, J = 11.6 Hz, 1H, H-13), 3.36 (dd, J = 7.1, 11.4 Hz, 1H, H-13), 1.63-1.57 (m, 1H, H-14), 0.61 (d, J = 6.8 Hz, 3H, H-15), 0.50 (d, J = 7.0 Hz, 3H, H-15).

¹³**C-NMR** (100.6 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 157.3 (C-11), 137.8 (C-1/7), 137.3 (C-1/7), 132.2 (C-17), 131.9 (C-6), 131.5 (CH), 129.7 (CH), 129.6 (CH), 129.3 (CH), 129.3 (CH), 129.2 (CH), 129.0 (CH), 128.6 (CH), 128.5 (CH), 126.9 (CH), 66.3 (C-12), 52.7 (C-16), 47.9 (C-13), 28.1 (C-14), 17.7 (C-15), 14.1 (C-15).

IR (ATR): \tilde{v} (cm⁻¹) = 3532 (w), 3065 (m), 2966 (m), 2935 (m), 2878 (w), 1641 (vs), 1512 (m), 1456 (m), 1366 (m), 1241 (m), 1219 (m), 1058 (vs), 1037 (vs), 766 (s), 704 (s). HR-MS (ESI): für C₂₅H₂₇N₂ [M–BF₄]: ber.: 355.2169 gef.: 355.2164.

(S)-N2-(2-Bromophenyl)-N1-(2,6-diisopropylphenyl)-3-methylbutan-1,2-diamin (31)



Amin **30** (579 mg, 2.09 mmol, 1.1 eq) wurde zu einer Suspension aus NaH (90 mg, 3.79 mmol, 2.0 eq) in THF (9 mL) gegeben und bei RT gerührt bis die Gasentwicklung beendet war. Nach erfolgter Zugabe von **10** (608 mg, 1.90 mmol, 1.0 eq) wurde für 22 h bei RT gerührt. Nach dem Entfernen des THF wurde der Rückstand mit Anisol (2.05 mL, 18.97 mmol, 10.0 eq) und TFA (6.13 mL) versetzt und weitere 48 h gerührt. Es wurde im

Anschluss mit ges. NaHCO₃-Lösung neutralisiert und die wässrige Phase $3 \times$ mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phase wurden über MgSO₄ getrocknet und nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *c*Hex/EtOAc, 70:1) und anschließender Kugelrohrdestillation (3.3·10⁻¹ mbar, 150-170 °C) wurde das Diamin **31** (565 mg, 1.35 mmol, 71 %) als leicht gelblicher Feststoff erhalten.

R_{*f*}: 0.47 (SiO₂, *c*Hex:MTBE, 10:1).

¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.45 (dd, J = 1.5, 7.9 Hz, 1H, H-5), 7.16 (td, J = 1.3, 7.7 Hz, 1H, H-3), 7.10-7.03 (m, 3H, H-13, H-14), 6.78 (dd, J = 1.1, 8.3 Hz, 1H, H-2), 6.56 (dt, J = 1.5, 7.7 Hz, 1H, H-4), 4.47 (d, J = 9.2 Hz, 1H, NH), 3.65-3.55 (m, 1H, H-7), 3.30-3.19 (m, 3H, H-15, NH), 3.13 (dd, J = 3.5, 12.0 Hz, 1H, H-8), 2.88 (dd, J = 7.8, 12.0 Hz, 1H, H-8), 2.09-2.00 (m, 1H, H-9), 1.23 (d, J = 7.1 Hz, 3H, H-16), 1.14 (d, J = 6.7 Hz, 3H, H-16), 1.04 (d, J = 6.7 Hz, 3H, H-10), 1.00 (d, J = 6.7 Hz, 3H, H-10).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 144.9 (C-6), 143.1 (C-11), 142.7 (C-12), 132.6 (C-2), 128.5 (C-4), 123.9 (C-14), 123.6 (C-13), 117.7 (C-3), 112.2 (C-5), 110.2 (C-1), 59.3 (C-7), 52.7 (C-8), 30.5 (C-9), 27.7 (C-15), 24.4 (C-16), 24.2 (C-16), 19.0 (C-10), 18.8 (C-10). **IR** (ATR): \tilde{v} (cm⁻¹) = 3398 (m), 2962 (s), 2923 (m), 2867 (m), 1591 (m), 1508 (m), 1455 (m), 1318 (m), 1018 (m), 738 (vs).

HR-MS (ESI) für $C_{23}H_{34}BrN_2$ [M+H⁺]: ber.: 417.1905 gef.: 417.1903.

(S)-1-(2-Bromophenyl)-3-(2,6-diisopropylphenyl)-5-isopropyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazol-3-iumtetrafluoroborat (35)



Diamin **31** (719 mg, 1.73 mmol, 1.0 eq) wurde in Toluol (15 mL) gelöst und $HC(OEt)_3$ (1.3 mL, 8.67 mmol, 5.0 eq), NH_4BF_4 (272 mg, 2.59 mmol, 1.5 eq) und ein Tropfen Ameisensäure wurden hinzu gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 17 h bei 110 °C gerührt und anschließend die sich gebildete, orangefarbene, orange Phase abpipettiert und mit CH_2Cl_2 versetzt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und die

flüchtigen Bestandteile entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, $CH_2Cl_2 \rightarrow CH_2Cl_2/MeOH$, 20:1) wurde das Imidazoliumsalz **35** (812 mg, 1.58 mmol, 92 %) als leicht gelblicher Feststoff erhalten.

R_f: 0.54 (SiO₂, CH₂Cl₂:MeOH, 10:1).

¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.09 (s, 1H, H-7), 8.03 (dd, J = 1.5, 8.1 Hz, 1H, H-2), 7.70 (dd, J = 1.4, 8.2 Hz, 1H, H-5), 7.60 (td, J = 1.4, 7.7 Hz, 1H, H-3), 7.49 (t, J = 7.7 Hz, 1H, H-15), 7.35 (td, J = 1.5, 7.8 Hz, 1H, H-4), 7.33-7.27 (m, 2H, H-14), 5.61-5.55 (m, 1H, H-9), 4.57 (t, J = 12.2 Hz, 1H, H-8), 3.97 (dd, J = 9.7, 11.8 Hz, 1H, H-8), 3.35 (sept, J = 6.8 Hz, 1H, H-16), 3.09 (sep, J = 6.8 Hz, 1H, H-16), 2.16-2.10 (m, 1H, H-10), 1.37-1.34 (m, 9H, H-17), 1.23 (d, J = 6.8 Hz, 3H, H-17), 1.09 (d, J = 6.8 Hz, 3H, H-11), 0.97 (d, J = 7.0 Hz, 3H, H-11).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 158.1 (C-7), 147.8 (C-13), 145.8 (C-13), 134.1 (C-5), 132.5 (C-1), 131.6 (C-15), 131.3 (C-4), 130.3 (C-3), 129.5 (C-12), 128.4 (C-2), 125.6 (C-14), 124.8 (C-14), 118.2 (C-6), 68.4 (C-9), 54.1 (C-8), 28.7 (C-16), 28.3 (C-16), 27.8 (C-10), 25.1 (C-17), 24.9 (C-17), 24.7 (C-17), 24.2 (C-17), 18.6 (C-11), 15.6 (C-11).

IR (ATR): \tilde{v} (cm⁻¹) = 3520 (w), 3065 (w), 2967 (m), 2932 (m), 2873 (w), 1627 (vs), 1583 (m), 1468 (m), 1283 (m), 1254 (m), 1060 (vs), 760 (m).

HR-MS (ESI) für $C_{24}H_{32}BrN_2$ [M–BF₄⁻] ber.: 427.1749 gef.: 427.1750.

Ru-18



Das Imidazoliumsalz **35** (200 mg, 0.39 mmol, 1.2 eq) wurde zunächst $3 \times$ azeotrop mit CH₂Cl₂ getrocknet. Anschließend wurde KHMDS (97 mg, 0.49 mmol, 1.5 eq) zugegeben gefolgt von Toluol (17 mL). Die Reaktionsmischung wurde 30 min bei RT gerührt und dann mit **HI** (195 mg, 0.33 mmol, 1.0 eq) versetzt und weitere 19 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und nach anschließender säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *c*Hex:CH₂Cl₂, 7:1 \rightarrow 2:1) konnte **Ru-18** (128 mg, 0.17 mmol, 52 %) als grüner

Feststoff isoliert werden.

R_{*f*}: 0.58 (SiO₂, *c*Hex:EtOAc, 4:1).

¹**H-NMR** (400 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 16.36 (s, 1H, H-18), 8.82 (dd, J = 1.6, 7.8 Hz, 1H, H-2), 7.80 (dd, J = 1.5, 8.0 Hz, 1H, H-5), 7.65 (m, 2H, H-3, H-15), 7.52 (td, J = 1.8, 7.6 Hz, 1H, H-22), 7.46-7.36 (m, 3H, H-4, H-14), 6.92-6.82 (m, 3H, H-20, H-21, H-23), 5.02-4.93 (m, 2H, H-9, H-25), 4.12 (t, J = 10.9 Hz, H-8), 3.85 (dd, J = 5.5, 10.7 Hz, 1H, H-8), 3.46-3.30 (m, 2H, H-16), 1.91-1.83 (m, 1H, H-10), 1.50 (d, J = 6.2 Hz, 3H, H-26), 1.34 (d, J = 6.2 Hz, 3H, H-26), 1.32 (d, J = 6.9 Hz, 3H, H-17), 1.25 (d, J = 6.9 Hz, 3H, H-17), 1.20 (d, J = 6.7 Hz, 3H, H-11), 0.91-0.88 (m, 6H, H-11, H-17), 0.81 (d, J = 6.7 Hz, 3H, H-11).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 291.6 (C-18), 211.0 (C-7), 152.4 (C-24), 148.7 (C-13), 148.2 (C-13), 143.6 (C-19), 138.9 (C-1), 137.8 (C-12), 134.2 (C-2), 133.5 (C-5), 129.9 (C-4), 129.6 (C-15), 129.4 (C-22), 128.9 (C-3), 126.0 (C-6), 125.3 (C-14), 124.7 (C-14), 122.3 (C-21), 121.9 (C-20), 112.9 (C-23), 74.8 (C-25), 66.0 (C-9), 56.0 (C-8), 28.8 (C-10), 28.0 (C-16), 27.5 (C-16), 25.4 (C-17), 25.2 (C-17), 23.7 (C-17), 23.5 (C-17), 22.1 (C-26), 21.7 (C-26), 18.1 (C-11), 14.4 (C-11).

IR (ATR): \tilde{v} (cm⁻¹) = 3064 (w), 2963 (m), 2926 (m), 2868 (w), 1710 (m), 1587 (m), 1476 (vs), 1456 (s), 1391 (m), 1250 (vs), 1235 (vs), 1114 (s), 937 (m), 748 (s).

HR-MS (ESI): für $C_{34}H_{43}BrCl_2N_2ORu [M^+]$: ber.: 746.0979 gef.: 746.0880.

(S)-N2-([1,1'-Biphenyl]-2-yl)-N1-(2,6-diisopropylphenyl)-3-methylbutan-1,2-diamin (33)



Diamin (**31**) (761 mg, 2.03 mmol, 1.0 eq), PhB(OH)₂ (545 mg, 4.47 mmol, 2.2 eq) und Pd(PPh₃)₂Cl₂ (70 mg, 0.10 mmol, 5 mol%) wurden in Toluol (5.4 mL) suspendiert, anschließend mit EtOH (5.4 mL) und 2 M-Na₂CO₃-Lösung (5.4 mL) versetzt und 18 h bei 110 °C gerührt. Im Anschluss wurde die Reaktionsmischung mit Wasser und EtOAc versetzt und die wässrige Phase $3\times$ mit EtOAc extrahiert. Die vereinigten

organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *c*Hex/EtOAc, 70:1) konnte **33** (710 mg, 1.91 mmol, 94 %) als gelbliches Öl erhalten werden.

 \mathbf{R}_{f} : 0.52 (SiO₂, *c*Hex:EtOAc, 10:1).

¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.52-7.46 (m, 4H, H-8, H-9), 7.42-7.38 (m, 1H, H-10), 7.26 (td, J = 1.7, 7.4 Hz, 1H, H-3), 7.14 (dd, J = 1.7, 7.5 Hz, 1H, H-5), 7.10-7.03 (m, 3H, H-17,H-18), 6.87 (d, J = 8.2 Hz, 1H, H-2), 6.78 (td, J = 1.0, 7.4 Hz, 1H, H-4), 4.03 (s, 1H, NH), 3.62 (m, 1H, H-11), 3.28 (s, 1H, NH), 3.71 (sept. J = 6.8 Hz, 2H, H-19), 3.06 (dd, J = 3.7, 12.0 Hz, 1H, H-12), 2.68 (dd, J = 8.4, 12.1 Hz, 1H, H-12), 2.05-1.96 (m, 1H, H-13), 1.18 (dd, J = 6.3, 6.3 Hz, 12H, H-20), 1.04 (d, J = 6.9 Hz, 3H, H-14), 0.91 (d, J = 6.9 Hz, 3H, H-14).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 144.9 (C-1), 143.2 (C-15), 142.6 (C-16), 139.6 (C-7), 130.4 (C-5), 129.4 (C-9), 129.0 (C-8), 128.7 (C-3), 128.1 (C-6), 127.4 (C-10), 123.8 (C-18), 123.5 (C-17), 116.8 (C-2), 111.3 (C-4), 59.0 (C-13), 52.5 (C-12), 30.3 (C-11), 27.6 (C-19), 24.3 (C-20), 24.3 (C-20), 19.9 (C-14), 18.4 (C-14).

IR (ATR): \tilde{v} (cm⁻¹) = 3417 (w), 3385 (w), 3060 (w), 3030 (w), 2960 (vs), 2928 (m), 2868 (m), 1604 (m), 1581 (m), 1508 (s), 1459 (s), 1438 (s), 1317 (m), 1285 (m), 745 (s).

HR-MS (ESI): für $C_{29}H_{39}N_2$ [M+H⁺]: ber.: 415.3113 gef.: 415.3108.

(S)-1-([1,1'-Biphenyl]-2-yl)-3-(2,6-diisopropylphenyl)-5-isopropyl-4,5-dihydro-1Himidazol-3-iumtetrafluoroborat (36)



Zu einer Lösung von **33** (180 mg, 0.43 mmol, 1.0 eq) in Toluol (3.8 mL) wurden $HC(OEt)_3$ (0.36 mL, 2.17 mmol, 5.0 eq), NH_4BF_4 (68 mg, 0.65 mmol, 1.5 eq) und 1 Tropfen HCO_2H gegeben. Es wurde für 17 h bei 110 °C gerührt und im Anschluss die sich bildende orange Phase abpipettiert. Diese wurde mit ca. 2 mL CH_2Cl_2 versetzt und der entstandene Niederschlag abfiltriert. Nach dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck wurde nach säulenchromatographischer

Reinigung (SiO₂, $CH_2Cl_2 \rightarrow CH_2Cl_2$:MeOH, 20:1) das Imidazoliumsalz **36** (172 mg, 0.34 mmol, 78 %) als leicht gelblicher Feststoff erhalten.

R_f: 0.21 (SiO₂, CH₂Cl₂:MeOH, 20:1).

¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.78 (s, 1H, H-11), 7.78 (dd, J = 7.9, 1.2 Hz, 1H, H-5), 7.59 (td, J = 7.6, 1.6 Hz, 1H, H-4), 7.56-7.49 (m, 4H, H-3, H-8, H-10), 7.45 (t, J = 7.9 Hz, 1H, H-19), 7.42-7.39 (m, 3H, H-2, H-9), 7.27-7.24 (m, 2H, H-18), 4.02-3.96 (m, 1H, H-12), 3.87-3.76 (m, 2H, H-13), 2.92-2.81 (m, 2H, H-20), 1.89-1.81 (m, 1H, H-14), 1.34 (dd, J = 2.3, 6.8 Hz, 6H, H-21), 1.28 (dd, J = 6.9, 24.3 Hz, 6H, H-21), 0.93 (d, J = 6.7 Hz, 3H, H-15), 0.73 (d, J = 7.1 Hz, 3H, H-15).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 158.9 (C-11), 146.1 (C-17), 145.9 (C-17), 138.1 (C-6), 137.1 (C-7), 131.5 (C-4), 131.4 (C-2), 131.1 (C-1), 134.1 (C-19), 130.1 (C-3), 129.7 (C-16), 129.2 (C-8), 128.7 (C-10), 128.5 (C-9), 127.7 (C-5), 125.1 (C-18), 125.0 (C-18), 66.6 (C-12), 53.6 (C-13), 28.9 (C-20), 28.8 (C-20), 27.9 (C-14), 24.9 (C-21), 24.8 (C-21), 24.2 (C-21), 24.0 (C-21), 18.2 (C-15), 14.6 (C-15).

IR (ATR): \tilde{v} (cm⁻¹) = 3522 (w), 3060 (w), 2965 (m), 2930 (m), 1624 (vs), 1466 (m), 1259 (m), 1055 (vs), 759 (m).

HR-MS (ESI): für $C_{30}H_{37}N_2 [M-BF_4^-]^+$: ber.: 425.2951 gef.: 425.2945.

Ru-19



36 (50 mg, 0.098 mmol, 1.10 eq) wurde zunächst $3 \times$ azeotrop mit CH₂Cl₂ getrocknet. Anschließend wurde KHMDS (20 mg, 0.102 mmol, 1.15 eq) zugegeben gefolgt von Toluol (1.6 mL). Die Reaktionsmischung wurde 20 min bei RT gerührt und dann mit **HI** (53 mg, 0.089 mmol, 1.00 eq) versetzt und weitere 19 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und nach anschließender säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *c*Hex:CH₂Cl₂,

Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten über langsame Diffusion von Pentan in eine Lösung von **Ru-19** in Benzol bei RT erhalten werden.

 $5:1 \rightarrow 2:1$) wurde **Ru-19** (34 mg, 0.046 mmol, 52 %) als grüner Feststoff isoliert.

R_{*f*}: 0.58 (SiO₂, *c*Hex:EtOAc, 4:1).

¹**H-NMR** (400 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 16.60 (d, J = 0.6 Hz, 1H, H-22), 9.47 (dd, J = 1.2, 7.7 Hz, 1H, H-5), 7.95 (d, J = 7.3 Hz, 2H, H-18), 7.66 (td, J = 1.7, 7.4 Hz, 1H, H-19), 7.64 (t, J = 7.8 Hz, 1H, H-4), 7.59-7.52 (m, 2H, H-3, H-26), 7.50-7.37 (m, 6H, H-2, H-8, H-9, H-10), 6.96 (d, J = 8.4 Hz, 1H, H-27), 6.91 (td, J = 0.7, 7.5 Hz, 1H, H-25), 6.86 (dd, J = 1.7, 7.5 Hz, 1H, H-24), 5.04 (sep, J = 6.3 Hz, 1H, H-29), 3.68 (m, 2H, H-12, H-13), 3.53 (dd, J = 1.2, 13.1 Hz, 1H, H-12), 3.45 (sep, J = 6.8 Hz, 1H, H-20), 3.21 (sep, J = 6.8 Hz, 1H, H-20), 1.71 (d, J = 6.2 Hz, 3H, H-30), 1.68-1.61 (m, 1H, H-14), 1.47 (d, J = 6.0 Hz, 3H, H-30), 1.33 (d, J = 6.8 Hz, 3H, H-21), 1.15 (d, J = 7.0 Hz, 3H, H-21), 1.10 (d, J = 6.6 Hz, 3H, H-15), 0.83 (d, J = 6.5 Hz, 3H, H-21), 0.60 (d = 6.9 Hz, 3H, H-15).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 295.2 (C-22), 209.3 (C-11), 152.6 (C-28), 148.5 (C-17), 148.4 (C-17), 143.8 (C-23), 140.2 (C_q), 140.0 (C-1), 138.0 (C_q), 137.9 (C_q), 132.0 (CH), 130.0 (CH), 129.7 (CH), 129.6 (CH), 129.9 (C-8), 128.4 (C-9), 127.8 (C-19), 127.7 (CH), 127.5 (C-3), 125.1 (C-18), 124.8 (C-18), 122.3 (C-25/26), 122.1 (C-25/26), 113.1 (C-27), 74.7 (C-19), 64.8 (C-13), 55.7 (C-12), 28.6 (C-14), 27.9 (C-20), 27.4 (C-20), 25.8 (C-21), 25.4 (C-21), 23.7 (C-21), 23.5 (-21), 22.5 (C-30), 21.9 (C-30), 17.7 (C-15), 14.0 (C-15).

IR (ATR): \tilde{v} (cm⁻¹) = 3053 (w), 2965 (m), 2926 (w), 2968 (w), 1701 (m), 1588 (m), 1478 (s), 1455 (m), 1390 (m), 1251 (vs), 1114 (m), 748 (vs).

HR-MS (ESI) für $C_{40}H_{48}Cl_2N_2Ru [M^+]$: ber.: 744.2187 gef.: 744.2288.

(*S*)-*N*2-([1,1'-Biphenyl]-2-yl)-*N*1-(4-bromo-2,6-dimethylphenyl)-3-methylbutan-1,2diamin (73)



75 (23 mg, 0.076 mmol, 1.2 eq) wurde zu einer Suspension aus NaH (3 mg, 0.126 mmol, 2.0 eq) in THF (0.32 mL) gegeben und 10 min bei RT gerührt. Nach Zugabe von 18 (20 mg, 0.063 mmol, 1.0 eq) wurde die resultierende Suspension für 17 h bei RT gerührt. Nachdem das THF entfernt wurde, wurde der Rückstand in TFA (ca. 1 mL) und Anisol (68 μ L, 0.630 mmol, 10.0 eq) aufgenommen und für 17 h bei RT

gerührt. Nach Zugabe von Wasser wurde mit Na₂CO₃ neutralisiert und die wässrige Phase $3 \times$ mit CH₂Cl₂ extrahiert. Nach dem Waschen der organischen Phase mit ges. NaCl-Lösung, trocknen über MgSO₄ und Reinigung mittels präperativer DC (SiO₂, *c*Hex/MTBE, 10:1) wurde **73** (17 mg, 0.039 mmol, 62 %) in Form eines gelben Öls erhalten.

R_{*f*}: 0.56 (SiO₂, *c*Hex:MTBE, 10:1).

¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.47-7.44 (m, 2H, H-8), 7.40-7.35 (m, 3H, H-9, H-10), 7.20 (dt, J = 1.6, 8.1 Hz, 1H, H-3), 7.10 (dd, J = 1.5, 7.3 Hz, 1H, H-5), 7.07 (s, 2H, H-17), 6.78-6.74 (m, 2H, H-2, H-4), 3.93, (d, J = 8.3 Hz, 1H, NH), 3.51-3.44 (m, 1H, H-11), 3.14 (dd, J = 3.5, 12.0 Hz, 1H, H-12), 2.65 (dd, J = 8.5, 12.0 Hz, 1H, H-12), 2.12 (s, 6H, H-19), 1.95-1.89 (m, 1H, H-13), 0.87 (d, J = 6.8 Hz, 3H, H-14), 0.83 (d, J = 6.8 Hz, 3H, H-14).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 145.2 (C-15), 144.9 (C-1), 139.4 (C-7), 131.6 (C-16), 131.2 (C-17), 130.4 (C-5), 129.4 (C-9), 129.0 (C-8), 128.7 (C-3), 128.2 (C-6), 127.4 (C-10), 116.9 (C-2), 114.1 (C-18), 111.2 (C-4), 58.9 (C-11), 49.1 (C-12), 30.3 (C-13), 18.8 (C-14), 18.4 (C-14), 18.2 (C-19).

IR (ATR): \tilde{v} (cm⁻¹) = 3411 (w), 3058 (w), 2958 (m), 2926 (m), 2870 (m), 1604 (m), 1581 (m), 1509 (s), 1470 (vs), 1437 (s), 1318 (m), 1283 (m), 1217 (m), 1008 (m), 858 (m), 746 (s), 704 (s).

HR-MS (ESI): für $C_{25}H_{29}BrN_2$ [M+H⁺]: ber.: 437.1592 gef.: 437.1586.

tert-Butyl(2,6-dimethyl-4-((trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)carbamat (82)



Zu einer Mischung von Anilin **75** (3.000 g, 9.99 mmol, 1 eq), CuI (0.114 g, 0.60 mmol, 6 mol%), $Pd_2(dba)_3$ ·CHCl₃ (0.319 g, 0.30 mmol, 3 mol%) und PPh₃ (0.394 g, 1.50 mmol, 15 mol%) wurden Acetylen **76** (2.82 mL, 19.99 mmol, 2 eq) und NEt₃ (40 mL) gegeben und für 21 h bei 90 °C gerührt. NEt₃ wurde entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (SiO₂, *c*Hex/EtOAc, 50:1). **82** (1.853 g, 5.84 mmol, 58 %) wurde in Form eines hellgelben Feststoffs erhalten.

R_{*f*}: 0.40 (SiO₂, *c*Hex:EtOAc, 5:1).

¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.18 (s, 2H, H-3), 5.85 (s, 1H, NH), 2.22 (s, 6H, H-5), 1.48 (br. s, 9H, H-11), 0.23 (s, 9H, H-8).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 153.6 (C-9), 135.7 (C-1), 131.7 (C-3), 121.4 (C-2), 105.0 (C-6), 93.7 (C-7), 80.2 (C-10), 28.3 (C-11), 18.2 (C-5), 0.0 (C-8).

IR (ATR): \tilde{v} (cm⁻¹) = 3235 (w), 2980 (w), 2961 (w), 2919 (w), 2153 (w), 1707 (vs), 1485 (m), 1453 (m), 1363 (s), 1249 (m), 1164 (s), 1049 (m), 1019 (m), 838 (vs).

HR-MS (ESI): für $C_{18}H_{28}NO_2Si$ (M+Na⁺): ber.: 340.1709 gef.: 340.1706.

(S)-1-(4-((2-((2-Bromophenyl)amino)-3-methylbutyl)amino)-3,5-dimethylphenyl)ethanon (84)



79 (73 mg, 0.16 mmol, 2 eq) wurde zu einer Suspension aus NaH (4 mg, 0.16 mmol, 2 eq) in DMF (0.33 mL) gegeben und 15 min bei RT gerührt. Nach Zugabe von Sulfamidat **10** (25 mg, 0.08 mmol, 1 eq) wurde die resultierende dunkelrote Suspension für 18 h bei RT gerührt. Nach dem das DMF entfernt wurde, wurde der Rückstand in TFA (ca. 1 mL)

aufgenommen und für 42 h bei RT gerührt. Nach Zugabe von Wasser wurde mit Na_2CO_3 neutralisiert und die wässrige Phase 3× mit EtOAc extrahiert. Nach Trocknen über Na_2SO_4 und säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *c*Hex/EtOAc, 25:1) wurde das Diamin **84** (13 mg, 0.03 mmol, 42 %) in Form eines gelblichen Öls erhalten.

R_f: 0.46 (SiO₂, *c*Hex:MTBE, 10:1).

¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.57 (s, 2H, H-13), 7.43 (dd, J = 1.5, 7.8 Hz, 1H, H-5), 7.10 (dt, J = 1.5, 7.4 Hz, 1H, H-3), 6.60 (dd, J = 1.3, 8.5 Hz, 1H, H-9), 6.56 (dt, J = 1.5, 7.7 Hz, 1H, H-4), 4.29 (d, J = 9.9 Hz, 1H, NH), 3.98 (s, 1H, NH), 3.54 (dd, J = 3.7, 12.3 Hz, 1H, H-8), 3.51-3.44 (m, 1H, H-7), 3.05 (dd, J = 8.9, 12.4 Hz, 1H, H-8), 2.52 (s, 3H, H-17), 2.24 (s, 6H, H-15), 1.99-1.90 (m, 1H, H-9), 1.00 (d, J = 6.9 Hz, 3H, H-10), 0.95 (d, J = 6.5 Hz, 3H, H-10).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 197.3 (C-16), 151.1 (C-11), 144.8 (C-1), 132.7 (C-5), 129.9 (C-13), 129.7 (C-14), 128.5 (C-3), 126.7 (C-12), 118.2 (C-4), 112.3 (C-2), 110.3 (C-6), 59.4 (C-7), 48.9 (C-8), 30.9 (C-9), 26.3 (C-17), 18.8 (C-15), 18.7 (C-10).

IR (ATR): \tilde{v} (cm⁻¹) = 3396 (w), 2959 (m), 2926 (m), 2870 (w), 1668 (s), 1595 (vs), 1510 (s), 1458 (m), 1354 (m), 1301 (vs), 1195 (vs), 1017 (m), 742 (m).

HR-MS (ESI): für $C_{21}H_{28}BrN_2O[M+H^+]$ ber.: 403.1385 gef.: 403.1375.

tert-Butyl (2,6-dimethyl-4-((trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)carbamat (90b)



Zu einer Lösung von **82** (17 mg, 0.054 mmol, 1.0 eq) in Et₂O (0.3 mL) wurde bei RT eine Lösung von $Co_2(CO)_8$ (20 mg, 0.059 mmol, 1.1 eq) in Et₂O (0.54 mL) getropft und über einen Zeitraum von 2.5 h gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *c*Hex:MTBE 40:1) konnte **90b** (31 mg, 0.051 mmol, 97 %) in Form eines rotbraunen Feststoffs erhalten werden.

R_{*f*}: 0.49 (SiO₂, *c*Hex:MTBE, 5:1).

¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.18 (br.s., 2H, H-1), 5.84 (br.s., 1H, NH), 2.29 (br.s., 6H, H-2), 1.51 (br.s., 9H, H-3), 0.39 (br.s., 9H, H-4).

IR (ATR): $v (cm^{-1}) = 3286 (w)$, 2961 (w), 2928 (w), 2093 (m), 2089 (m), 2054 (s), 2042 (vs), 2017 (vs), 2005 (s), 1994 (m), 1688 (m), 1513 (m), 1248 (m), 1178 (w), 851 (w).

tert-Butyl-N-[2,6-dimethyl-4-(2triisopropylsilylethinyl)phenyl]-carbamat (93)



Zu einer Mischung von **75** (1.379 g, 4.60 mmol, 1 eq), CuI (53 mg, 0.28 mmol, 6 mol%), Pd_2dba_3 ·CHCl₃ (189 mg, 0.18 mmol, 4 mol%) und PPh₃ (181 mg, 0.69 mmol, 15 mol%) wurde **92** (2.06 mL, 9.20 mmol, 2 eq) und NEt₃ (28 mL) gegeben und für 21 h bei 90 °C gerührt. NEt₃ wurde entfernt und das Rohprodukt zweimal säulenchromatographisch gereinigt (SiO₂, *c*Hex/EtOAc, 90:1). **93** (1.328 g, 3.31 mmol, 72 %) wurde in Form eines hellgelben Feststoffs erhalten.

R_f: 0.58 (SiO₂, *c*Hex/EtOAc, 5:1).

¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.18 (s, 2H, H-6), 5.85 (br. s, 1H, NH), 2.23 (s, 6H, H-8), 1.48 (s, 9H, H-12), 1.12 (s, 21H, H-1, H-2).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 153.4 (C-10), 135.7 (C-9), 134.4 (C-7), 131.7 (C-6), 121.8 (C-5), 107.0 (C-4), 90.0 (C-3), 80.1 (C-11), 28.3 (C-12), 18.7 (C-1), 18.2 (C-8), 11.3 (C-2).

IR (ATR): \tilde{v} (cm⁻¹) = 3437 (w), 3289 (m), 3038 (w), 2959 (s), 2942 (vs), 2892 (m), 2865 (vs), 2756 (w), 2725 (w), 2150 (m), 1691 (vs), 1600 (w), 1580 (w), 1503 (s), 1463 (m), 1391 (m), 1382 (m), 1366 (s), 1309 (w), 1250 (s), 1170 (vs), 1058 (m), 1020 (s), 996 (m), 969 (w), 919 (w), 902 (w), 883 (m), 873 (m), 825 (w), 796 (w), 773 (w), 744 (m), 709 (w), 683 (s), 674 (s). HR-MS (ESI): für C₂₄H₃₉NNaO₂Si [M+Na⁺]: ber.: 424.2642 gef.: 424.2631.

(2*S*)-*N*2-(2-Bromophenyl)-*N*1-[2,6-dimethyl-4-(2-triisopropylsilylethinyl)phenyl]-3methyl-butan-1,2-diamin (94)



Zu einer Suspension von NaH (0.162 g, 6.73 mmol, 1.3 eq) in THF (25 mL) wurde **93** (2.082 g, 5.18 mmol, 1.0 eq) gegeben und bei RT gerührt bis die Gasentwicklung beendet war (ca. 30 min.). Anschließend wurde **10** (1.659 g, 5.18 mmol, 1.0 eq) zugegeben und die Reaktionsmischung

weitere 20 h bei RT gerührt. Nach Entfernen des THF wurde der Rückstand in CH2Cl2

(10 mL) aufgenommen, mit Anisol (5.6 mL, 51.80 mmol, 10.0 eq) und TFA (5 mL) versetzt und es wurde erneut für 26 h gerührt. Nach Zugabe einiger mL Wasser und CH_2Cl_2 wurde mit Na₂CO₃ neutralisiert. Das überschüssige Anisol wurde destillativ entfernt und die anschließende säulenchromatographische Reinigung (Al₂O₃ basisch, *c*Hex:EtOAc, 100:1) lieferte **94** (1.718 g, 3.17 mmol, 61 %) in Form eines gelblichen Öls.

R_f: 0.67 (SiO₂, *c*Hex/MTBE, 10:1).

1H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.43 (dd, J = 1.5, 8.1 Hz, 1H, H-5), 7.13 (td, J = 1.5, 7.6 Hz, 1H, H-3), 7.11 (s, 2H, H-13), 6.65 (dd, J = 1.2, 8.4 Hz, 1H, H-2), 6.56 (td, J = 1.5, 7.8 Hz, 1H, H-4), 4.34 (d, J = 6.3 Hz, 1H, NH), 3.59 (s, 1H, NH), 3.50-3.44 (m, 1H, H-7), 3.34 (dd, J = 3.7, 12.4 Hz, 1H, H-8), 2.91 (dd, J = 8.7, 12.4 Hz, 1H, H-8), 2.19 (s, 6H, H-15), 2.00-1.91 (m, 1H, H-9), 1.12 (s, 21H, H-18, H-19), 0.99 (d, J = 6.9 Hz, 3H, H-10), 0.94 (d, J = 6.9 Hz, 3H, H-10).

¹³C-NMR (100.6 Hz, CDCl₃): δ (ppm) = 146.6 (C-11), 144.9 (C-1), 132.6 (C-13, C-5), 128.7 (C-12), 128.5 (C-3), 117.9 (C-4), 116.1 (C-14), 112.3 (C-2), 110.3 (C-6), 107.7 (C-16), 88.2 (C-17), 59.2 (C-7), 49.3(C-8), 30.7 (C-9), 18.7 (C-19), 18.7 (C-10), 18.5 (C-15) 11.4 (C-18). **IR** (ATR): \tilde{v} (cm⁻¹) = 3398 (w), 2958 (vs), 2942 (vs), 2890 (m), 2864 (vs), 2146 (m), 1595 (s), 1510 (s), 1479 (s), 1461 (s), 1430 (m), 1320 (m), 1233 (m), 1018 (vs), 822 (m), 740 (s). **HR-MS** (ESI): für C₃₀H₄₅BrN₂Si [M+H⁺]: ber.: 541.2608 gef.: 541.2608.

(2*S*)-*N1*-[2,6-Dimethyl-4-(2-triisopropylsilylethinyl)phenyl]-3-methyl-*N2*-(2-biphenyl)butan-1,2-diamin (95)



94 (1.656 g, 3.06 mmol, 1.0 eq), PhB(OH)₂ (1.193 g, 9.78 mmol, 3.2 eq) und Pd(PPh₃)₂Cl₂ (107 mg, 0.15 mmol, 5 mol%) wurden in Toluol (8 mL) suspendiert, anschließend mit EtOH (8 mL) und 2 M-Na₂CO₃-Lösung (8 mL) versetzt und 16 h bei 100 °C gerührt. Im Anschluss wurde die Reaktionsmischung mit Wasser und EtOAc versetzt und die wässrige

Phase $3 \times$ mit EtOAc extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *c*Hex/EtOAc, 100:1) konnte das Diamin **95** (1.475 g, 2.74 mmol, 89 %) als gelbliches Öl erhalten werden.

R_f: 0.53 (SiO₂, *c*Hex/EtOAc, 20:1).

¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.46–7.43 (m, 2H, H-8/9), 7.39–7.34 (m, 3H, H-8/9, H-10,), 7.20 (td, J = 1.6, 7.4 Hz, 1H, H-3), 7.9 (d, J = 1.7, 9.0 Hz, 1H, H-2), 7.09 (s, 2H, H-17), 6.76 (td, J = 1.0, 7.4 Hz, 1H, H-4), 6.73 (d, J = 8.3 Hz, 1H, H-5), 3.89 (s, 1H, NH), 3.56 (s, 1H, NH), 3.50-3.43 (m, 1H, H-11), 3.23 (dd, J = 3.7, 12.5 Hz, 1H, H-12), 2.69 (dd, J = 8.7, 12.1 Hz, 1H, H-12), 2.12 (s, 6H, H-19), 1.95-1.87 (m, 1H, H-13), 1.12 (s, 21H, H-22, H-23), 0.86 (d, J = 6.9 Hz, 3H, H-14), 0.81 (d, J = 6.7, 18.2 Hz, 3H, H-14).

¹³C-NMR(100.6 MHz, CDCl₃,): δ (ppm) = 146.8 (C-15), 144.9 (C-1), 139.4 (C-7), 132.6 (C-17), 130.4 (C-2), 129.4 (C-8/9), 129.0 (C-8/9), 128.7 (C-3), 128.6 (C-16), 128.3 (C-6), 127.4 (C-10), 117.0 (C-4), 116.0 (C-20), 111.2 (C-5), 107.8 (C-18), 88.1 (C-21), 58.9 (C-11), 49.0 (C-12), 30.3 (C-13), 18.8 (C-23), 18.7 (C-23), 18.4 (C-14), 18.4 (C-19), 11.4 (C-22).

IR (ATR): \tilde{v} (cm⁻¹) = 3412 (br. s), 3059 (w), 3032 (w), 2959 (vs), 2942 (vs), 2891 (s), 2864 (vs), 2146 (s), 1603 (m), 1581 (m), 1510 (s), 1479 (vs), 1464 (vs), 1437 (s), 1388 (m), 1312 (m), 1072 (s), 1053 (s), 1019 (vs), 1009 (s), 996 (s), 882 (s), 798 (s), 769 (m), 745 (s), 703 (vs), 677 (s).

HR-MS (ESI): für $C_{36}H_{51}N_2Si [M+H^+]$: ber.: 539.3816 gef.: 539.3816.

(2S)-N1-(4-Ethinyl-2,6-dimethyl-phenyl)-3-methyl-N2-(2-biphenyl)butan-1,2-diamin (96)



Diamin (95) (100 mg, 0.19 mmol, 1.0 eq) wurde in THF (1.8 mL) gelöst und mit TBAF (72 mg, 0.23 mmol, 1.2 eq) versetzt. Die gelbe Lösung wurde 3 h bei RT gerührt, anschließend mit einer ges. NaHCO₃-Lösung (2.5 mL) versetzt und auf 3 mL Wasser gegossen. Die wässrige Phase wurde $3 \times$ mit EtOAc extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl-Lösung

gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (SiO₂, *c*Hex/EtOAc, 100:1) und **96** (70 mg, 0.18 mmol, 96 %) wurde in Form eines leicht gelblichen Öls erhalten.

R_f: 0.34 (SiO₂, *c*Hex/EtOAc, 20:1).

¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.46–7.42 (m, 2H, H-8/9), 7.39–7.36 (m, 3H, H-8/9, H-10), 7.20 (dt, J = 1.7, 7.9 Hz, 1H, H-3), 7.10 (dd, J = 1.7, 7.4 Hz, 1H, H-2), 7.09 (s, 2H,

H-17), 6.76 (dd. *J* = 1.0, 7.4 Hz, 1H, H-4), 6.73 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H, H-5), 3.89 (s, 1H, NH), 3.55 (s, 1H, NH), 3.50–3.42 (m, 1H, H-11), 3.24 (dd, *J* = 3.9, 12.3 Hz, 1H, H-12), 2.96 (s, 1H, H-21), 2.71 (dd, 1H, *J* = 8.7, 12.1 Hz, H-12), 2.12 (s, 6H, H-19), 1.94-1.82 (m, 1H, H-13), 0.86 (d, *J* = 7.1 Hz, 3H, H-14), 0.81 (d, *J* = 6.8 Hz, 3H, H-14).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 147.2 (C-15), 144.9 (C-1), 1394 (C-7), 132.7 (C-17), 130.4 (C-2), 129.4 (C-8/9), 129.0 (C-8/9), 128.7 (C-3), 128.6 (C-16), 128.3 (C-6), 127.4 (C-10), 117.0 (C-4), 114.3 (C-18), 111.2 (C-5), 84.3 (C-20), 75.4 (C-21), 59.0 (C-11), 48.9 (C-12), 30.4 (C-13), 18.8 (C-14), 18.5 (C-19), 18.4 (C-14).

IR (ATR): \tilde{v} (cm⁻¹) = 3399 (w), 3286 (w), 2956 (m), 2922 (m), 2867 (w), 1589 (m), 1471 (vs), 1440 (s), 1289 (s), 1235 (s), 1140 (m), 878 (m), 740 (vs), 700 (m).

HR-MS (ESI): für $C_{27}H_{31}N_2$ [M+H⁺]: ber.: 383.2482 gef.: 383.2480.

(*S*)-1-([1,1'-Biphenyl]-2-yl)-3-(2,6-dimethyl-4-((triisopropylsilyl)ethynyl)phenyl)-5isopropyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazol-3-iumtetrafluoroborat (97)



95 (100 mg, 0.19 mmol, 1.0 eq) wurde in Toluol (1.7 mL) gelöst und $HC(OEt)_3$ (0.15 mL, 0.93 mmol, 5.0 eq), NH_4BF_4 (29 mg, 0.28 mmol, 1.5 eq) und ein Tropfen Ameisensäure wurden hinzu gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 22 h bei 110 °C gerührt und anschließend die orange Phase, die sich gebildet hat, abpippetiert und mit CH_2Cl_2 versetzt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und die

flüchtigen Bestandteile entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, $CH_2Cl_2 \rightarrow CH_2Cl_2/MeOH$, 30:1) wurde das Imidazoliumsalz **97** (95 mg, 0.15 mmol, 79 %) als gelber Feststoff erhalten.

R_f: 0.14 (SiO₂, CH₂Cl₂:MeOH, 20:1).

¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.57 (s, 1H, H-11), 7.74-7.71 (m, 1H, H-5), 7.53-7.46 (m, 5H, H-3, H-4, H-9, H-10), 7.40-7.37 (m, 3H, H-2, H-8), 7.23 (s, 2H, H-18), 4.08-4.02 (m, 1H, H-12), 3.90-3.82 (m, 2H, H-13), 2.24 (s, 6H, H-20), 1.89-1.83 (m, 1H, H-14), 1.12 (s, 21H, H-23, H-24), 0.92 (d, *J* = 7.3 Hz, 3H, H-15), 0.73 (d, *J* = 7.3 Hz, 3H, H-15).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 158.8 (C-11), 137.9 (C-6), 137.3 (C-7), 135.6 (C-17), 135.4 (C-17), 132.8 (C-18), 132.7 (C-18), 132.5 (C-16), 131.5 (C-2), 131.3 (C-1), 130.2 (C-10), 129.9 (C-3), 129.4 (C-9), 128.9 (C-4), 128.6 (C-8), 127.2 (C-5), 125.9 (C-19), 105.4 (C-21), 93.2 (C-22), 66.9 (C-12), 51.1 (C-13), 28.0 (C-14), 18.7 (C-24), 18.2 (C-15), 17.7 (C-20), 17.4 (C-20), 14.9 (C-15), 11.3 (C-23).

IR (ATR): \tilde{v} (cm⁻¹) = 3533 (w), 3062 (w), 2959 (m), 2943 (m), 2893 (m), 2865 (m), 2152 (w), 1627 (vs), 1479 (m), 1465 (m), 1261 (m), 1252 (m), 1060 (s), 1036 (s), 882 (m), 764 (m), 703 (m).

HR-MS (ESI): für $C_{37}H_{41}N_2Si [M-BF_4]$: ber.: 549.3660 gef.: 549.3669.

(4*S*)-1-(4-Ethinyl-2,6-dimethyl-phenyl)-4-isopropyl-3-(2-biphenyl)-4,5-dihydroimidazol-1-iumtetrafluoroborat (98)



Unter N₂-Atmosphäre wurde **96** (190 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq) in Toluol (4.5 mL) gelöst. Dazu wurde $HC(OEt)_3$ (0.41 mL, 2.48 mmol, 5.0 eq), NH_4BF_4 (78 mg, 0.75 mmol, 1.5 eq) und ein Tropfen Ameisensäure zugegeben und die Reaktionsmischung 20 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde die obere, klare Toluolphase mit einer Pipette entfernt und die

verbleibende orange Phase mit CH_2Cl_2 versetzt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (SiO₂, $CH_2Cl_2 \rightarrow CH_2Cl_2/MeOH$, 70:1 \rightarrow 1:1). **98** (142 mg, 0.30 mmol, 60 %) wurden als leicht gelber Feststoff erhalten.

R_f: 0.32 (SiO₂, CH₂Cl₂:MeOH, 10:1).

¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.60 (s, 1H, H-11), 7.76-7.72 (m, 1H, H_{Ar}), 7.55– 7.47 (m, 5H, H_{Ar}), 7.41-7.36 (m, 3H, H_{Ar}), 7.25 (s, 2H, H-18), 4.08–4.01 (m, 1H, H-12), 3.90–3.80 (m, 2H, H-13), 3.12 (s, 1H, H-22), 2.25 (br. s, 6H, H-20), 1.91-1.83 (m, 1H, H-14), 0.93 (d, 3H, *J* = 6.7 Hz, H-15), 0.74 (d, 3H, *J* = 6.9 Hz, H-15).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 158.5 (C-11), 137.9 (C-6/7), 137.3 (C-6/7), 135.6 (C-17), 133.0 (C-16), 132.9 (C-18), 131.5 (CH), 131.3 (C-1), 130.2 (CH), 129.9 (CH), 129.4 (C-8/9), 128.9 (CH), 128.6 (C-8/9), 127.3 (CH), 124.6 (C-19), 82.1 (C-21), 79.2 (C-22), 66.9 (C-12), 51.0 (C-13), 28.0 (C-14), 18.2 (C-15), 17.8 (C-18), 17.5 (C-18), 14.9 (C-15).

IR (ATR): \tilde{v} (cm⁻¹) = 3259 (m), 3063 (w), 2967 (m), 2930 (m), 2876, 1699 (m), 1629 (vs), 1594 (m), 1582 (m), 1479 (s), 1397 (m), 1377 (m), 1364 (m), 1260 (s), 1251 (s), 1211 (m), 1183 (m), 1151 (m), 1057 (vs), 1036 (vs), 877 (m), 765 (m), 747 (m), 706 (m). HR-MS (ESI): für C₂₈H₂₉N₂ [M–BF₄⁻]: ber.: 393.2331 gef.: 393.2323.

Ru-32



97 (100 mg, 0.16 mmol, 1.1 eq) wurde $3 \times$ azeotrop mit CH₂Cl₂ getrocknet, bevor es mit KHMDS (34 mg, 0.17 mmol, 1.2 eq) in einem ausgeheiztem Schlenkrohr unter Inert-Bedingungen in Toluol (4.8 mL) vorgelegt wurde. Die entstandene gelbe Lösung wurde 1 h bei RT gerührt. **HI** (86 mg, 0.14 mmol, 1.0 eq) wurde in einer Portion zu der gelben Lösung hinzugegeben. Die Lösung wurde 20 h bei RT gerührt. Nach Entfernen der flüchtigen

Bestandteile unter vermindertem Druck wurde der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (SiO₂, $cHex/CH_2Cl_2$, 5:1 \rightarrow 1:1). Man erhielt **Ru-32** (55 mg, 0.06 mmol, 37 %) in Form eines grünen Feststoffs.

R_{*f*}: 0.51 (SiO₂, *c*Hex:EtOAc, 4:1).

¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 16.56 (s, 1H, H-25), 9.36 (dd, J = 0.8, 7.6 Hz, 1H, H-2), 7.92 (pseudo d, 2H, H-8/9), 7.66 (dt, J = 1.9, 7.4 Hz, 1H, H-3), 7.61 (dt, J = 1.7, 8.0 Hz, 1H, H-28), 7.57-7.50 (m, 2H, H-4, H-5), 7.47-7.39 (m, 5H, H-8/9, H-10, H-18), 7.04-6.93 (m, 3H, H-27, H-29, H-30), 5.11-5.03 (m, 1H, H-32), 3.66-3.53 (m, 3H, H-12, H-13), 2.46 (s, 3H, H-20), 2.33 (s, 3H, H-20), 1.66 (d, J = 6.3 Hz, 3H, H-33), 1.66-1.60 (m, 1H, H-14), 1.48 (d, J = 6.0 Hz, 3H, H-33), 1.21 (s, 21H, H-23, H-24), 0.96 (d, J = 6.8 Hz, 3H, H-15), 0.61 (d, J = 7.1 Hz, 3H, H-15).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 297.9 (C-25), 209.0 (C-11), 151.9 (C-31), 145.4 (C_q), 144.6 (C-26), 140.7 (C-10), 140.0 (C_q), 139.9 (C_q), 138.9 (C_q), 138.8 (C_q), 137.9 (C_q), 132.7 (CH), 132.1 (CH), 132.0 (CH), 130.2 (CH), 130.1 (C-3), 128.9 (C-8/9), 128.5 (C-8/9), 127.9 (CH), 127.7 (C-4), 127.2 (C-2), 124.0 (C-21), 122.6 (C-27/29), 122.5 (C-27/29), 113.1

(C-30), 106.5 (C-22), 74.7 (C-32), 65.0 (C-12), 52.3 (C-13), 28.8 (C-14), 22.3 (C-33), 22.0 (C-33), 18.4 (C-24), 18.1 (C-20), 17.7 (C-15), 14.3 (C-15), 11.3 (C-23).

IR (ATR): \tilde{v} (cm⁻¹) = 3055 (w), 2925 (m), 2863 (m), 1725 (w), 1683 (w), 1589 (w), 1576 (w), 1477 (s), 1452 (m), 1435 (m), 1417 (m), 1272 (s), 1243 (vs), 1113 (m), 879 (m), 744 (vs), 702 (vs).

HR-MS (ESI): für $[C_{47}H_{60}Cl_2N_2ORuSi+Na^+]$ ber.: 891.2793 gef.: 891.2811.

(S)-2-((1-(Mesitylamino)-3-methylbutan-2-yl)amino)benzaldehyd (101)



Diamin 11 (150 mg, 0.40 mmol, 1 eq) wurde in Et_2O (8 mL) gelöst und auf -80 °C gekühlt, bevor die langsame Zugabe von TMEDA (0.24 mL, 1.60 mmol, 4 eq) und *n*-BuLi (0.30 mL, 2.5 M in *n*Hexan, 0.80 mmol, 2 eq) erfolgte. Nach dem für 5 min. bei -80 °C gerührt wurde, erfolgte die langsame Zugabe von *t*-BuLi (0.50 mL, 1.6 M in Pentan,

0.80 mmol, 2 eq) und die resultierende gelbe Lösung wurde für weitere 15 min bei tiefer Temperatur gerührt. Anschließend wurde langsam DMF (0.58 mL, 7.50 mmol, 15 eq) zugetropft und für 1.5 h weiter gerührt. Die Reaktion wurde durch die Zugabe einer ges. NaHCO₃-Lösung beendet und die wässrige Phase $3 \times$ mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen und anschließend über MgSO₄ getrocknet. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *c*Hex/MTBE 45:1) wurde der Aldehyd **101** (55 mg, 0.17 mmol, 42 %) in Form eines gelblichen Öls erhalten.

R_{*f*}: 0.26 (SiO₂, *c*Hex:MTBE, 10:1).

¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 9.84 (d, J = 0.4 Hz, 1H, H-7), 8.54 (d, J = 9.0 Hz, 1H, NH), 7.46 (dd, J = 1.7, 7.7 Hz, 1H, H-5), 7.33 (ddd, J = 0.6, 1.7, 7.8 Hz, 1H, H-3), 6.80-6.76 (m, 3H, H-2, -14), 6.67 (dd, J = 1.0, 7.4 Hz, 1H, H-4), 3.70-3.63 (m, 1H, H-8), 3.21 (dd, J = 3.8, 12.1 Hz, 1H, H-9), 3.19 (s, 1H, NH), 2.93 (dd, J = 8.5, 12.3 Hz, 1H, H-9), 2.21 (s, 3H, H-17), 2.17 (s, 6H, H-16), 2.06-1.97 (m, 1H, H-10), 1.02 (d, J = 6.8 Hz, 3H, H-11), 0.96 (d, J = 6.8 Hz, 3H, H-11).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 194.1 (C-7), 151.5 (C-1), 143.0 (C-12), 136.9 (C-5), 135.8 (C-3), 131.5 (C-15), 129.9 (C-13), 129.4 (C-14), 118.5 (C-6), 114.8 (C-2), 111.6 (C-4), 58.0 (C-8), 50.1 (C-9), 30.9 (C-10), 20.5 (C-17), 19.1 (C-11), 18.4 (C-11), 18.1 (C-16). **IR** (ATR): \tilde{v} (cm⁻¹) = 3300 (w), 2960 (s), 2927 (m), 2872 (m), 1653 (vs), 1609 (s), 1581 (vs), 1521 (s), 1485 (s), 1461 (s), 1198 (m), 1159 (s), 1041 (m), 749 (s). **HR-MS** (ESI): für C₂₁H₂₈N₂O [M+H⁺]: ber.: 325.2274 gef.: 325.2268.

ARCM-Reaktionen

Allgemeine Vorschrift zur ARCM-Reaktion von 41.

(*R*), (*E*)-2-(But-2-en-2-yl)-3-methyl-2,5-dihydrofuran (42)



Trien **41** (5.1 mg, 28.4 μ mol, 1 eq) wurde in einem ausgeheizten Schlenkkolben in CH₂Cl₂ (0.5 mL) gelöst, woraufhin die Zugabe des Katalysators (1.4 μ mol, 5 mol%) folgte. Die Reaktionsmischung wurde für 2 bzw. 20 h bei 40 °C gerührt, bevor die Reaktion durch die Zugabe von Ethylvinylether (~0.1 mL) beendet wurde. Das Lösungsmittel wurde unter

vermindertem Druck entfernt (40 °C, ~350 mbar) und das Rohprodukt über Kieselgel filtriert (*c*Hex:EtOAc 10:1). Der Umsatz und das E/Z-Verhältnis wurde mittels ¹H-NMR-Spektroskopie des Rohproduktes bestimmt und die Enantioselektivität mittels chiraler GC.

Die analytischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Werten überein.^[26c]

Trennbedingungen für die chirale GC: Lipodex E (50 m × 0.25 mm), 2.0 mL/min

Temperaturprogramm:

Geschwindigkeit [°C/min]	Temperatur [°C]	Zeit [min]		
	55.0	5.0		
10.0	80.0	0.0		
2.0	90.0	10.0		
2.0	100.0	0.0		
20.0	50	10.0		
	ges. Zeit	40.0		

Die racemische Probe wurde mittels **GI** synthetisiert. Beispielspektrum für eine enantiomerenangereicherte Probe: 5 mol% **Ru-15**, CH₂Cl₂, 40 °C, 2 h, 39 % *ee*.



Die absolute Stereochemie wurde über eine Vergleichsreaktion mit **Ru-3** und dem Vergleich der HPLC-Spektren mit der Literatur ermittelt.^[26c]

AROCM-Reaktionen

Allgemeine Vorschrift zur AROCM-Reaktion mit Norbornenderivaten

Das Substrat (0.14 mmol, 1 eq) und der Kreuzpartner (0.28-0.70 mmol, 2-5 eq) wurden in einem ausgeheizten Schlenkkolben in CH₂Cl₂ (2.1 mL) gelöst, woraufhin die Zugabe des Katalysators (1.4 μ mol, 1 mol%) folgte. Die Reaktionsmischung wurde bei der entsprechenden Temperatur gerührt, bis mittels Dünnschichtchromatographie oder ¹H-NMR-Spektroskopie vollständiger Umsatz angezeigt wurde. Ein geringer Teil der Rohlösung wurde für die Bestimmung des *E/Z*-Verhältnisses mittels GC-MS entnommen. Nach säulenchromatographischer Reinigung wurde der Enantiomerenüberschuss mittels chiraler HPLC bestimmt. Sofern nicht anders angegeben beziehen sich die Angaben über den Enantiomerenüberschuss auf das *E*-Isomer.

Allgemeine Vorschrift für die Kinetikmessungen der AROCM von Anhydrid 44 mit Styrol:

0.9 mL einer auf –20 °C gekühlten Lösung von Anhydrid **44** (23 mg, 0.14 mmol, 1 eq), Styrol (82 μ L, 0.7 mmol, 5 eq) und dem Katalysator (1.4 μ mol, 1 mol%) in 2.1 mL CD₂Cl₂ wurden in einem abschmelzbarem NMR-Röhrchen unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt. ¹H-NMR-Messungen wurden bei Raumtemperatur im Abstand von einigen Minuten durchgeführt.

	Ru-15			Ru-13			Ru-14	
Messung	t [min]	Umsatz [%]	Messung	t[min]	Umsatz [%]	Messung	t [%]	Umsatz [%]
1	2,54	7,4	1	5	12	1	3	6,5
2	12,24	46,8	2	9	33	2	5	37,1
3	21,58	93,5	3	12	54	3	11	93,9
4	31,3	99	4	15	73	4	17	99,3
5	41,3	99	5	18	85	5	22	100
6	50,37	99	6	21	92	6	28	100
			7	25	95	7	34	100
			8	38	97			
			9	41	98			
			10	44	98			
			11	47	98			
			12	50	99			
			13	53	99			
			14	58	99			
			15	61	99			

	Ru-12			Ru-18			Ru-19	
Messung	t [min]	Umsatz [%]	Messung	t [min]	Umsatz [%]	Messung	t [min]	Umsatz [%]
1	5	0	1	13	0	1	13	0
2	16	15	2	26	0	2	27	0
3	27	25	3	40	0	3	40	0
4	38	31	4	53	0	4	53	5
5	49	37	5	67	0	5	67	6
6	60	42	6	80	0	6	80	8
7	72	47	7	94	0	7	94	9
8	83	53	8	107	6	8	107	10
9	94	59	9	120	7	9	120	11
10	105	65	10	134	7	10	134	13
11	126	69	11	147	9	11	147	14
12	138	73	12	161	11	12	161	16
13	149	76	13	174	12	13	174	19
14	160	78	14	187	15	14	187	24
15	171	81	15	201	16	15	201	28
16	183	82	16	214	18	16	214	32
17	194	84	17	227	19	17	227	36
18	205	86	18	241	21	18	241	42
19	216	87	19	254	22	19	254	45
20	227	88	20	268	22	20	268	53
21	239	89	21	281	25	21	281	56
22	250	90	22	294	27	22	294	60
23	261	91	23	308	27	23	308	65
24	272	92	24	321	29	24	321	70
25	283	92	25	335	30	25	335	76
26	294	93	26	348	31	26	348	79
27	305	93	27	361	33	27	361	83
28	316	93						
29	327	94						
30	338	94						
31	349	95						
32	362	95						
33	373	95						
34	384	96						
35	396	96						
36	407	96						
37	418	96						
38	429	96						
39	430	96						
40	441	97						
41	452	97						

(E)-4-(Styryl)-6-vinyltetrahydro-1H-cyclopenta[c]furan-1,3-dion (48)



44 (23.0 mg, 0.14 mmol, 1 eq) wurde mit Styrol (82 μ L, 0.70 mmol, 5 eq) und **Ru-13** (1.0 mg, 1.4 μ mol, 1 mol%) bei 0 °C umgesetzt. Quantitativer Umsatz wurde nach 10 h erreicht. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *c*Hex/EtOAc 20:1) erhielt man **48** als farblosen Feststoff. Der Enantiomerenüberschuss betrug 92 % *ee*.

R*f*: 0.38 (SiO₂, *c*Hex:EtOAc, 3:1).

¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.40-7.37 (m, 2H, H-13), 7.33-7.30 (m, 2H, H-14), 7.26-7.23 (m, 1H, H-15), 6.52 (d, *J* = 15.7 Hz, 1H, H-7), 6.30 (dd, *J* = 7.7, 15.7 Hz, 1H, H-6), 6.01-5.94 (m, 1H, H-2), 5.23-5.20 (m, 2H, H-1), 3.59-3.52 (m, 2H, H-8, -9), 3.21-3.14 (m, 1H, H-5), 3.10-3.03 (m, 1H, H-3), 2.17-2.12 (m, 1H, H-4), 1.61-1.53 (m, 1H, H-4).

Die analytischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Werten überein.^[54]

HPLC-Bedingungen: Chiralcel OJ, nHex:iPrOH 70:30, 0.75 mL/min, 254 nm.

Die racemische Probe wurde mit **GII** hergestellt. Beispielspektrum für eine enantiomerenangereicherte Probe: 1 mol% **Ru-13**, CH₂Cl₂, 0 °C, 92 % *ee* (*E*-Isomer).



Die absolute Konfiguration wurde über den Vergleich der HPLC-Spektren mit der Literatur ermittelt.^[54]

(E)-N-tert-Butyl-4-styryl-6-vinyl-tetrahydro-cyclopenta[c]pyrrol-1,3-dion (50)



49 (31.0 mg, 0.14 mmol, 1 eq) wurde mit Styrol (82 μ L, 0.28 mmol, 2 eq) und **Ru-14** (1.0 mg, 1.4 μ mol, 1 mol%) bei RT umgesetzt. Quantitativer Umsatz wurde nach 3 Tagen erreicht. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *c*-Hex/EtOAc 15:1) erhielt man **40** als farblosen Feststoff. Der Enantiomerenüberschuss betrug 92 % *ee*. Das *E/Z*-Verhältnis lag bei 16:1.

R_{*f*}: 0.40 (SiO₂, *c*Hex:EtOAc, 4:1).

¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.39-7.36 (m, 2H, H-13), 7.32-7.28 (m, 2H, H-14), 7.21 (tt, J = 1.4, 6.5 Hz, 1H, H-15), 6.47-6.34 (m, 2H, H-6, -7), 6.06-5.97 (m, 1H, H-2), 5.15-5.10 (m, 2H, H-1), 3.15-3.01 (m, 3H, H-5, -8, -9), 2.98-2.89 (m, 1H, H-3), 2.03-1.97 (m, 1H, H-4), 1.55-1.53 (m, 1H, H-4), 1.54 (s, 9H, H-17).

Die analytischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Werten überein.^[26a, 26b] **HPLC-Bedingungen:** Chiralcel OD-H, *n*Hex:*i*PrOH 98.5:1.5, 0.90 mL/min, 245 nm.

Die racemische Probe wurde mit **HII** hergestellt. Beispielspektrum für eine enantiomerenangereicherte Probe: 1 mol% **Ru-13**, CH_2Cl_2 , -20 °C, 92 % *ee* (*E*-Isomer).



Die absolute Konfiguration wurde über den Vergleich der HPLC-Spektren mit der Literatur ermittelt.^[26a, 26b]
(E)-3a,6a-Dimethyl-6-styryl-4-vinyl-tetrahydro-cyclopenta[c]furan-1,3-dion (52)



51 (27.0 mg, 0.14 mmol, 1 eq) wurde mit Styrol (82 μ L, 0.28 mmol, 2 eq) und **Ru-14** (1.0 mg, 1.4 μ mol, 1 mol%) bei RT umgesetzt. Quantitativer Umsatz wurde nach 10 h erreicht. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *c*Hex/EtOAc 15:1) erhielt man **52** als farblosen Feststoff. Der Enantiomerenüberschuss betrug 85 % *ee*. Das *E/Z*-Verhältnis

lag bei >30:1.

R*_f*: 0.41 (SiO₂, *c*Hex:MTBE, 5:1).

¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.42-7.21 (m, 3H, H-15, H-16, H-17), 6.54-6.46 (m, 1H, H-7), 6.26-6.18 (m, 1H, H-6), 5.93-5.83 (m, 1H, H-2), 5.24-5.15 (m, 1H, H-1), 2.68-2.59 (m, 1H, H-5), 2.56-2.48 (m, 1H, H-3), 2.09-2.02 (m, 1H, H-4), 1.61-1.50 (m, 1H, H-4), 1.35 (d, *J* = 1.1 Hz, 3H, H-13), 1.34 (d, *J* = 1.1 Hz, 3H, H-12).

Die analytischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Werten überein.^[72a, 72b]

HPLC-Bedingungen: Chiralcel OJ, nHex:iPrOH 70:30, 0.75 mL/min, 254 nm.

Die racemische Probe wurde mit **GII** hergestellt. Beispielspektrum für eine enantiomerenangereicherte Probe: 1 mol% **Ru-14**, CH₂Cl₂, RT, 85 % *ee* (*E*-Isomer).



Die absolute Konfiguration wurde über den Vergleich der HPLC-Spektren mit 44 ermittelt.

(E)-3-Styryl-1-vinyl-hexahydro-7aH-inden-4,7-dion (54)



53 (25.0 mg, 0.14 mmol, 1 eq) wurde mit Styrol (82 μ L, 0.28 mmol, 2 eq) und **Ru-14** (1.0 mg, 1.4 μ mol, 1 mol%) bei RT umgesetzt. Quantitativer Umsatz wurde nach 5 Tagen erreicht. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *c*Hex/EtOAc 15:1 \rightarrow 3:1) erhielt man **54** als farblosen Feststoff. Der Enantiomerenüberschuss betrug 84 % *ee*. Das

E/Z-Verhältnis lag bei >30:1.

¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.37-7.18 (m, 5H, H-15, H-16, H-17), 6.44-6.39 (m, 2H, H-6, H-7), 6.02-5.92 (m, 1H, H-2), 5.16-5.07 (m, 2H, H-1), 3.31-3.24 (m, 2H, H-8, H-9), 3.17-3.09 (m, 1H, H-3), 3.09-3.00 (m, 1H, H-5), 2.72-2.56 (m, 4H, H-12, H-13), 1.91 (ddd, J = 7.5, 7.5, 13.2 Hz, 1H, H-4), 1.91 (ddd, J = 10.6, 10.6, 13.2 Hz, 1H, H-4).

Die analytischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Werten überein.^[72a, 72b]

HPLC-Bedingungen: Chiralcel OD-H, nHex:iPrOH 80:20, 0.7 mL/min, 254 nm.

Die racemische Probe wurde mit **HII** hergestellt. Beispielspektrum für eine enantiomerenangereicherte Probe: 1 mol% **Ru-14**, CH₂Cl₂, RT, 84 % *ee* (*E*-Isomer).



Die absolute Konfiguration wurde über den Vergleich der HPLC-Spektren mit 44 ermittelt.

(((3-(*E*)-Styryl-5-vinylcyclopentan-1,2-diyl)bis(methylen))bis(oxy))bis(*tert*-butyldime-thylsilan) (55b)



55 (54.0 mg, 0.14 mmol, 1 eq) wurde mit Styrol (82 μ L, 0.28 mmol, 2 eq) und **Ru-12** (1.0 mg, 1.4 μ mol, 1 mol%) bei RT umgesetzt. Quantitativer Umsatz wurde nach 1 h erreicht. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *c*Hex/EtOAc 20:1) erhielt man **55b** als farblosen Feststoff. Der

Enantiomerenüberschuss betrug 54 % ee. Das E/Z-Verhältnis lag bei 21:1.

R_f: 0.78 (SiO₂, *c*Hex:MTBE, 8:1).

¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.35-7.25 (m, 4H), 7.20-7.16 (m, 1H), 6.36-6.34 (m, 2H), 5.95 (ddd, J = 8.5, 10.0, 17.1 Hz, 1H), 5.00 (dq, J = 1.0, 17.1 Hz, 1H), 4.95 (dd, J = 2.2, 10.0 Hz, 1H), 3.73-3.69 (m, 4H), 2.93-2.84 (m, 1H), 2.79-2.71 (m, 1H), 2.39-2.30 (m, 2H), 2.04-1.97 (m, 1H), 1.81-1.72 (m, 1H), 0.91-0.87 (m, 18H), 0.07-0.00 (m, 12H).

Die analytischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Werten überein.^[70a]

HPLC-Bedingungen: Chiralcel OD-H, nHexan/iPrOH 98:2, 1.0 mL/min, 254 nm

Die racemische Probe wurde mit **HI** hergestellt. Beispielspektrum für eine enantiomerenangereicherte Probe: 1 mol% **Ru-12**, CH₂Cl₂, RT, 54 % *ee* (*E*-Isomer).



Die angegebenen Enantiomerenüberschüsse wurden über die HPLC-Analyse des entsprechenden Dialkohols bestimmt. Die absolute Konfiguration wurde über den Vergleich der HPLC-Spektren mit der Literatur ermittelt. ^[70a]

((E)-Styryl-5-vinylcyclopentan-1,2-diyl)bis(methylen)diacetat (56b)



56 (33.0 mg, 0.14 mmol, 1 eq) wurde mit Styrol (82 μ L, 0.28 mmol, 2 eq) und **Ru-13** (1.0 mg, 1.4 μ mol, 1 mol%) bei –10 °C umgesetzt. Quantitativer Umsatz wurde nach 4 h erreicht. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *c*Hex/EtOAc 10:1) erhielt man **56b** als farblosen Feststoff. Der Enantiomerenüberschuss betrug 46 % *ee*. Das *E/Z*-Verhältnis lag bei 24:1.

¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.37-7.18 (m, 5H, H-17, H-18, H-19), 6.40 (d, J = 15.6 Hz, 1H, H-7), 6.22-6.14 (m, 1H, H-6), 5.60 (dd, J = 11.2, 11.2 Hz, 1H, H-2), 5.10-5.00 (m, 2H, H-1), 4.25-4.04 (m, 4H, H-10, H-13), 3.03-2.73 (m, 2H, H-8, H-9), 2.63-2.50 (m, 4H, H-3, H-4, H-5), 2.05 (s, 3H, H-12/15), 2.00 (s, 3H, H-12/15).

Die analytischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Werten überein.^[26a, 26b] **HPLC-Bedingungen:** Chiralcel OD-H, *n*Hex:*i*PrOH 99.8:0.2, 1.0 mL/min, 254 nm.

Die racemische Probe wurde mit **HII** hergestellt. Beispielspektrum für eine enantiomerenangereicherte Probe: 1 mol% **Ru-13**, CH_2Cl_2 , -10 °C, 46 % *ee* (*E*-Isomer).



Die Struktur von Verbindung **56b** wurde mittels NMR-Spektroskopie bestätigt. Die Verschiebung der Retentionszeiten ist auf eine nicht gleichmäßige Konditionierung des Säulenmaterials zurückzuführen.

Die absolute Konfiguration wurde über den Vergleich der HPLC-Spektren mit der Literatur ermittelt.^[26a, 26b]

(*E*)-4-(3-(Triisopropylsilyl)prop-1-en-1-yl)-6-vinyltetrahydro-1*H*-cyclopenta[*c*]furan-1,3dion (60)



44 (23.0 mg, 0.14 mmol, 1 eq) wurde mit Silan 59 (45 μ L, 0.28 mmol, 2 eq) und **Ru-12** (1.0 mg, 1.4 μ mol, 1 mol%) bei RT umgesetzt. Quantitativer Umsatz wurde nach dreieinhalb Stunden erreicht. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *c*Hex/EtOAc 20:1) erhielt man 60 als farblosen Feststoff. Der Enantiomerenüberschuss betrug 74 % *ee*. Das

E/*Z*-Verhältnis lag bei >30:1.

R_f: 0.22 (SiO₂, *c*Hex:MTBE, 5:1).

¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) =5.99-5.90 (m, 1H, H-2), 5.71-5.63 (m, 1H, H-7), 5.42-5.37 (m, 1H, H-6), 5.19-5.15 (m, 1H, H-1), 3.48-3.38 (m, 2H, H-9, H-10), 2.99-2.90 (m, 2H, H-3, -5), 1.97 (ddd, J = 5.3, 5.3, 13.0 Hz, 1H, H-4), 1.64 (d, J = 8.1 Hz, 2 H, H-8), 1.40 (ddd, J = 13.0, 13.0, 13.0 Hz, 1 H, H-4), 1.06-1.02 (s, 21 H, H-13, -14).

Die analytischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Werten überein.^[60] **HPLC-Bedingungen:** Chiralcel OD-H, *n*Hex:*i*PrOH 80:20, 0.70 mL/min, 210 nm.

Die racemische Probe wurde mit HII hergestellt. Beispielspektrum für eine enantiomerenangereicherte Probe: 1 mol% Ru-12, CH₂Cl₂, RT, 74 % *ee* (*E*-Isomer).



Die absolute Konfiguration wurde über den Vergleich der HPLC-Spektren mit der Literatur ermittelt.^[60]

(*E*)-*N*-(*tert*-Butyl)-4-(3-(triisopropylsilyl)prop-1-en-1-yl)-6-vinyltetrahydrocyclopenta[*c*] pyrrol-1,3-dion (61)



Imid **49** (31.0 mg, 0.14 mmol, 1 eq) wurde mit Silan **59** (67 μ L, 0.28 mmol, 2 eq) und **Ru-18** (1.0 mg, 1.4 μ mol, 1 mol%) bei RT umgesetzt. Quantitativer Umsatz wurde nach vier Tagen erreicht. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *c*Hex/EtOAc 25:1) erhielt man **61** als farblosen Feststoff. Der Enantiomerenüberschuss betrug 91 % *ee*.

R_f: 0.33 (SiO₂, *c*Hex:EtOAc, 5:1).

¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.00-5.91 (m, 1H, H-2), 5.61-5.53 (m, 1H, H-7), 5.44-5.38 (m, 1H, H-6), 5.10 (d, J = 1.1 Hz, 1H, H-1), 5.08-5.06 (m, 1H, H-1), 3.03-2.94 (m, 2H, H-9, -10), 2.87-2.78 (m, 2H, H-3, -5), 1.85-1.79 (m, 1H, H-4), 1.61 (dd, J = 1.0, 8.0 Hz, 2H, H-8), 1.54 (s, 9H, H-11), 1.04 (s, 21H, H-12, -13).

Die analytischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Werten überein.^[60]

HPLC-Bedingungen: Chiralcel OD-H, *n*Hex:*i*PrOH 99:1, 0.9 mL/min, 220 nm.

Die racemische Probe wurde mit HII hergestellt. Beispielspektrum für eine enantiomerenangereicherte Probe: 1 mol% **Ru-18**, Toluol, RT, 4 d, 91 % *ee* (*E*-Isomer).



Zeit [min]	Fläche [%]	Zeit [min]	Fläche [%]
8.88	49.97	8.68	95.31
19.41	50.03	19.57	4.69

Die absolute Konfiguration wurde über den Vergleich der HPLC-Spektren mit der Literatur ermittelt.^[60]

Allgemeine Vorschrift zur AROCM-Reaktion von Cyclopropenderivat (66) mit Allylalkohol

(*R*), (*E*)-4-methyl-4-phenylhexa-2,5-dien-1-ol (69)



Cyclopropen **66** (18 mg, 0.14 mmol, 1 eq) und Allylalkohol (19 μ L, 0.28 mmol, 2 eq) wurden in CH₂Cl₂ (0.42 mL) gelöst und der Katalysator (1.4 μ mol, 1 mol%) hinzugegeben. Um die Reaktion zu beenden wurde Ethylvinylether hinzugegeben. Das Lösungsmittel und der Ether wurden im Anschluss unter vermindertem Druck entfernt.

Das Rohprodukt wurde mittels präparativer DC (SiO₂, *c*Hex/EtOAc 2:1) gereinigt und **69** als farbloses Öls erhalten. Die Bestimmung des E/Z-Verhältnisses erfolgte mittels GC-MS. Der Enantiomerenüberschuss wurde mittels chiraler HPLC bestimmt.

*R*_{*f*}: 0.44 (SiO₂, *c*Hex /MTBE, 3:1).

Angaben für das Hauptdiastereomer:

¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.21-7.38 (m, 5H, H_{Ar}), 6.09 (dd, J = 10.4, 17.4 Hz, 1H, H-2), 5.95 (dt, J = 1.3, 15.8 Hz, 1H, H-4), 5.67-5.60 (m, 1H, H-5), 5.16 (dd, J = 1.3, 10.6 Hz, 1H, H-1), 5.04 (dd, J = 1.1, 17.4 Hz, 1H, H-1), 4.19 (dd, J = 1.4, 5.8 Hz, 2H, H-6), 1.51 (s, 3H, H-7).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 146.1 (C_q), 145.0 (C-2), 139.1 (C-4), 128.1 (2xCH-Ar), 127.1 (2xCH-Ar), 126.2 (CH-Ar), 112.9 (C-1), 63.1 (C-6), 47.3 (C-3), 25.4 (C-7).

Die analytischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Werten überein.^[115]

HPLC Bedingungen: Chiralpack IB, n-Hexan/iPrOH 99:1, 0.9 mL/min., 220 nm.

Die racemische Probe wurde mit HI hergestellt. Beispielspektrum für eine enantiomerenangereicherte Probe: 1 mol% Ru-19, CH₂Cl₂, RT, 20 h, E/Z 2.7:1, 11 % *ee* (*E*-Isomer), 44 % *ee* (*Z*-Isomer).



Die absolute Konfiguration wurde über den Vergleich der HPLC-Spektren mit der Literatur ermittelt.^[115]

IV. Anhang

1. NMR-Spektren der Katalysatoren



Abbildung 21: ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung Ru-12 in CD₂Cl₂.



Abbildung 22: ¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung Ru-12 in CD₂Cl₂.



Abbildung 23: ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung Ru-13 in CD₂Cl₂.



Abbildung 24: ¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung Ru-13 in CD₂Cl₂.



Abbildung 25: ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung Ru-15 in CD₂Cl₂.



Abbildung 26: ¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung Ru-15 in CD₂Cl₂.



Abbildung 27: ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung Ru-18 in CD₂Cl₂.



Abbildung 28: ¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung Ru-18 in CD₂Cl₂.



Abbildung 29: ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung Ru-19 in CD₂Cl₂.



Abbildung 30: ¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung Ru-19 in CD₂Cl₂.



Abbildung 31: ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung Ru-32 in CD₂Cl₂.



Abbildung 32: ¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung Ru-32 in CD₂Cl₂.

2. Kristallographische Daten

Die aufgeführten Molekülstrukturen wurden mit einem Oxford Diffraction Xcalibur Saphire Diffraktometer aufgenommen. Die Datenerfassung erfolgte mit dem Programm CrysAlis. Nach semiempirischer Absorptionskorrektur durch Angleichen symmetriegleicher Reflexe (CrysAlis RED) wurden Strukturlösungen und Verfeinerungen mit SHELXL^[116] vorgenommen. Es wurden die Positionen der Wasserstoffatome für idealisierte Positionen berechnet und die Koordination aller anderer Atome mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert.

2.1 Daten zur Kristallstruktur von Verbindung Ru-13



Abbildung 33: Kristallstruktur von Ru-13.

Table 1. Crystal data and structure refinement for berger1a.

Identification code	berger1a
Empirical formula	C37 H42 Cl2 N2 O Ru
Formula weight	702.70

Temperature	150(2) K		
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system	Orthorhombic		
Space group	P212121		
Unit cell dimensions	a = 8.9798(11) Å	α=90°.	
	b = 12.8985(15) Å	β=90°.	
	c = 29.555(3) Å	$\gamma = 90^{\circ}$.	
Volume	3423.2(7) Å ³		
Z	4		
Density (calculated)	1.363 Mg/m ³		
Absorption coefficient	0.645 mm ⁻¹		
F(000)	1456		
Crystal size	0.42 x 0.08 x 0.03 mm ³		
Theta range for data collection	3.23 to 24.99°.		
Index ranges	-10<=h<=9, -15<=k<=15, -34<	≈=l<=35	
Reflections collected	24180		
Independent reflections	6003 [R(int) = 0.1533]		
Completeness to theta = 24.99°	99.6 %		
Absorption correction	Analytical		
Max. and min. transmission	0.978 and 0.811		
Refinement method	finement method Full-matrix least-squares on F ²		
Data / restraints / parameters	6003 / 385 / 394		
Goodness-of-fit on F ²	0.925		
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0739, $wR2 = 0.1375$		
R indices (all data) $R1 = 0.1251$, $wR2 = 0.1511$			
Absolute structure parameter	-0.01(7)		

Largest diff. peak and hole

```
1.657 and -1.305 e.Å<sup>-3</sup>
```

Table 2. Atomic coordinates ($x \ 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters (Å²x 10³) for berger1a. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	Х	у	Z	U(eq)
Ru(1)	949(1)	5260(1)	9123(1)	14(1)
Cl(1)	2578(3)	5600(2)	9734(1)	23(1)
Cl(2)	-1017(3)	5639(2)	8628(1)	22(1)
O(1)	-761(7)	4713(5)	9655(2)	22(1)
N(1)	3683(9)	5197(7)	8508(2)	23(1)
N(2)	2589(11)	6681(7)	8538(3)	23(1)
C(1)	1029(13)	3867(6)	9060(3)	21(1)
C(2)	120(12)	3176(8)	9337(3)	21(1)
C(3)	100(12)	2114(8)	9312(3)	21(1)
C(4)	-714(12)	1512(8)	9588(3)	21(1)
C(5)	-1651(12)	1982(9)	9903(3)	21(1)
C(6)	-1694(13)	3052(8)	9952(3)	21(1)
C(7)	-836(14)	3641(7)	9660(3)	21(1)
C(8)	-1548(11)	5324(9)	10002(3)	22(1)
C(9)	-792(12)	5165(8)	10462(2)	23(1)
C(10)	-1586(13)	6408(8)	9855(3)	24(1)
C(11)	2479(13)	5672(8)	8685(3)	23(1)
C(12)	4632(12)	5832(8)	8229(3)	23(1)
C(13)	4001(15)	6918(7)	8278(3)	24(1)

C(14)	4954(13)	7715(8)	8525(3)	24(1)
C(15)	6262(12)	8050(8)	8215(3)	26(1)
C(16)	5491(12)	7326(8)	8978(3)	25(1)
C(17)	1588(13)	7502(9)	8642(3)	25(1)
C(18)	1184(12)	7701(7)	9087(3)	25(1)
C(19)	225(12)	8500(8)	9201(3)	26(1)
C(20)	-364(12)	9121(8)	8868(3)	26(1)
C(21)	19(12)	8937(8)	8418(3)	26(1)
C(22)	905(15)	8116(8)	8295(3)	26(1)
C(23)	1182(13)	7892(8)	7795(3)	26(1)
C(24)	1796(13)	8632(9)	7514(3)	27(1)
C(25)	1995(13)	8438(9)	7059(3)	28(1)
C(26)	1560(13)	7500(9)	6886(4)	28(1)
C(27)	918(15)	6767(8)	7153(3)	28(1)
C(28)	747(13)	6955(8)	7620(3)	27(1)
C(29)	3913(14)	4076(8)	8482(3)	24(1)
C(30)	3172(13)	3525(8)	8141(3)	24(1)
C(31)	3428(13)	2477(9)	8100(4)	24(1)
C(32)	4369(13)	1956(8)	8389(3)	25(1)
C(33)	5037(13)	2525(8)	8728(3)	25(1)
C(34)	4858(13)	3582(8)	8786(3)	24(1)
C(35)	2077(12)	4069(8)	7824(3)	24(1)
C(36)	4661(13)	817(8)	8324(3)	28(1)
C(37)	5617(11)	4155(7)	9155(3)	25(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for berger1a.

Ru(1)-C(1)	1.808(8)
Ru(1)-C(11)	1.961(11)
Ru(1)-O(1)	2.308(6)
Ru(1)-Cl(2)	2.344(3)
Ru(1)-Cl(1)	2.366(3)
O(1)-C(7)	1.384(11)
O(1)-C(8)	1.475(11)
N(1)-C(11)	1.347(13)
N(1)-C(12)	1.442(12)
N(1)-C(29)	1.463(11)
N(2)-C(11)	1.375(13)
N(2)-C(17)	1.423(13)
N(2)-C(13)	1.514(14)
C(1)-C(2)	1.460(13)
C(2)-C(3)	1.372(13)
C(2)-C(7)	1.417(14)
C(3)-C(4)	1.344(13)
C(4)-C(5)	1.395(13)
C(5)-C(6)	1.387(13)
C(6)-C(7)	1.384(14)
C(8)-C(10)	1.465(13)
C(8)-C(9)	1.534(11)
C(12)-C(13)	1.518(14)
C(13)-C(14)	1.524(14)

C(14)-C(16)

C(14)-C(15)

C(17)-C(18)

C(17)-C(22)

C(18)-C(19)

C(19)-C(20)

C(20)-C(21)

C(21)-C(22)

C(22)-C(23)

C(23)-C(28)

C(23)-C(24)

C(24)-C(25)

C(25)-C(26)

C(26)-C(27)

C(27)-C(28)

1.509(12)
1.552(14)
1.389(13)
1.433(14)
1.385(13)
1.375(13)
1.394(12)
1.374(15)
1.525(13)
1.371(13)
1.381(14)
1.380(13)
1.370(14)
1.359(14)
1.412(12)

- C(29)-C(34) 1.391(14)
- C(29)-C(30) 1.401(14)
- C(30)-C(31) 1.377(15)
- C(30)-C(35) 1.529(14)
- C(31)-C(32) 1.375(14)
- C(32)-C(33) 1.380(14)
- C(32)-C(36) 1.506(14)
- C(33)-C(34) 1.383(14)
- C(34)-C(37) 1.483(13)

C(1)-Ru(1)-C(11) 100.0(5)

C(1)-Ru(1)-O(1)	78.1(4)
C(11)-Ru(1)-O(1)	176.9(4)
C(1)-Ru(1)-Cl(2)	99.9(3)
C(11)-Ru(1)-Cl(2)	93.4(3)
O(1)-Ru(1)-Cl(2)	89.34(17)
C(1)-Ru(1)-Cl(1)	103.8(3)
C(11)-Ru(1)-Cl(1)	91.2(3)
O(1)-Ru(1)-Cl(1)	87.00(16)
Cl(2)-Ru(1)-Cl(1)	154.66(9)
C(7)-O(1)-C(8)	120.2(7)
C(7)-O(1)-Ru(1)	110.2(6)
C(8)-O(1)-Ru(1)	129.0(6)
C(11)-N(1)-C(12)	116.0(9)
C(11)-N(1)-C(29)	125.7(9)
C(12)-N(1)-C(29)	116.5(8)
C(11)-N(2)-C(17)	126.2(9)
C(11)-N(2)-C(13)	114.4(8)
C(17)-N(2)-C(13)	119.2(8)
C(2)-C(1)-Ru(1)	121.7(8)
C(3)-C(2)-C(7)	116.8(10)
C(3)-C(2)-C(1)	125.9(9)
C(7)-C(2)-C(1)	117.3(9)
C(4)-C(3)-C(2)	123.5(10)
C(3)-C(4)-C(5)	118.9(10)
C(6)-C(5)-C(4)	121.2(10)
C(7)-C(6)-C(5)	117.8(10)

O(1)-C(7)-C(6)	125.6(9)
O(1)-C(7)-C(2)	112.7(9)
C(6)-C(7)-C(2)	121.6(10)
C(10)-C(8)-O(1)	108.3(8)
C(10)-C(8)-C(9)	113.7(8)
O(1)-C(8)-C(9)	109.4(8)
N(1)-C(11)-N(2)	104.4(9)
N(1)-C(11)-Ru(1)	134.0(8)
N(2)-C(11)-Ru(1)	121.0(8)
N(1)-C(12)-C(13)	104.4(9)
N(2)-C(13)-C(12)	100.0(8)
N(2)-C(13)-C(14)	111.2(8)
C(12)-C(13)-C(14)	117.3(10)
C(16)-C(14)-C(13)	112.4(9)
C(16)-C(14)-C(15)	112.0(9)
C(13)-C(14)-C(15)	109.2(8)
C(18)-C(17)-N(2)	120.5(9)
C(18)-C(17)-C(22)	117.6(10)
N(2)-C(17)-C(22)	121.9(9)
C(19)-C(18)-C(17)	122.0(10)
C(20)-C(19)-C(18)	119.9(10)
C(19)-C(20)-C(21)	119.3(10)
C(22)-C(21)-C(20)	121.8(10)
C(21)-C(22)-C(17)	119.0(9)
C(21)-C(22)-C(23)	119.7(9)

C(17)-C(22)-C(23) 121.2(10)

C(28)-C(23)-C(24)	119.7(9)
C(28)-C(23)-C(22)	119.1(9)
C(24)-C(23)-C(22)	121.2(9)
C(25)-C(24)-C(23)	120.9(11)
C(26)-C(25)-C(24)	119.1(11)
C(27)-C(26)-C(25)	121.3(10)
C(26)-C(27)-C(28)	119.6(10)
C(23)-C(28)-C(27)	119.4(10)
C(34)-C(29)-C(30)	121.4(10)
C(34)-C(29)-N(1)	120.3(9)
C(30)-C(29)-N(1)	118.3(10)
C(31)-C(30)-C(29)	118.9(10)
C(31)-C(30)-C(35)	120.3(10)
C(29)-C(30)-C(35)	120.8(10)
C(32)-C(31)-C(30)	121.8(11)
C(31)-C(32)-C(33)	117.3(10)
C(31)-C(32)-C(36)	120.3(10)
C(33)-C(32)-C(36)	122.4(10)
C(32)-C(33)-C(34)	124.2(10)
C(33)-C(34)-C(29)	116.3(10)
C(33)-C(34)-C(37)	121.9(9)
C(29)-C(34)-C(37)	121.8(10)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Ru(1)	9(1)	19(1)	14(1)	1(1)	0(1)	1(1)
Cl(1)	17(2)	31(2)	21(1)	0(1)	-4(1)	1(1)
Cl(2)	15(1)	29(2)	24(1)	3(1)	3(1)	-1(2)
O(1)	20(2)	25(2)	20(1)	-1(1)	0(1)	2(2)
N(1)	21(1)	26(1)	23(1)	0(1)	2(1)	0(1)
N(2)	21(1)	26(1)	24(1)	0(1)	1(1)	0(1)
C(1)	19(2)	25(2)	18(2)	0(2)	-2(1)	1(2)
C(2)	19(2)	24(1)	19(1)	0(1)	-2(1)	2(1)
C(3)	19(2)	24(2)	19(2)	0(1)	-2(1)	1(1)
C(4)	20(2)	25(2)	19(2)	0(1)	-2(1)	1(2)
C(5)	20(2)	25(2)	19(2)	0(2)	-2(1)	1(2)
C(6)	20(2)	25(2)	19(2)	0(1)	-2(1)	1(2)
C(7)	20(2)	25(1)	19(1)	0(1)	-1(1)	2(1)
C(8)	20(2)	26(2)	21(2)	-1(2)	1(2)	3(2)
C(9)	21(3)	27(2)	21(2)	-2(2)	1(2)	3(2)
C(10)	23(3)	27(2)	22(2)	-1(2)	2(2)	4(2)
C(11)	21(1)	25(1)	23(1)	0(1)	1(1)	0(1)
C(12)	21(1)	26(1)	23(1)	0(1)	2(1)	0(1)
C(13)	21(1)	26(1)	24(1)	0(1)	1(1)	0(1)
C(14)	21(1)	26(1)	25(1)	-1(1)	1(1)	0(1)
C(15)	22(2)	29(2)	29(2)	1(2)	1(2)	-1(2)

C(16)	21(2)	28(2)	26(2)	-1(2)	0(2)	1(2)
C(17)	22(1)	27(1)	25(1)	0(1)	2(1)	2(1)
C(18)	22(2)	27(1)	25(1)	0(1)	2(1)	2(1)
C(19)	23(2)	28(2)	26(1)	-1(1)	2(1)	2(1)
C(20)	23(2)	28(2)	27(1)	0(1)	1(1)	3(1)
C(21)	23(2)	28(1)	27(1)	0(1)	1(1)	2(1)
C(22)	23(1)	28(1)	26(1)	0(1)	1(1)	2(1)
C(23)	24(2)	30(1)	26(1)	1(1)	1(1)	2(1)
C(24)	24(2)	30(2)	26(1)	1(1)	2(2)	2(1)
C(25)	25(2)	31(2)	26(1)	1(1)	2(2)	2(2)
C(26)	25(2)	31(2)	26(1)	0(1)	2(2)	2(2)
C(27)	25(2)	31(2)	26(1)	0(1)	1(2)	2(2)
C(28)	24(2)	30(2)	26(1)	0(1)	1(2)	2(1)
C(29)	22(1)	26(1)	24(1)	0(1)	3(1)	1(1)
C(30)	22(1)	26(1)	24(1)	0(1)	4(1)	1(1)
C(31)	23(2)	26(1)	25(1)	0(1)	4(1)	0(1)
C(32)	23(2)	26(1)	26(1)	0(1)	4(1)	1(1)
C(33)	23(2)	26(1)	25(1)	1(1)	4(1)	1(1)
C(34)	22(1)	26(1)	24(1)	1(1)	3(1)	1(1)
C(35)	22(2)	26(2)	24(2)	-2(2)	3(2)	1(2)
C(36)	27(2)	26(2)	30(2)	0(2)	3(2)	2(2)
C(37)	22(2)	28(2)	25(2)	0(2)	2(2)	1(2)

2.2 Daten zur Kristallstruktur von Verbindung Ru-19



Abbildung 34: Kristallstruktur von Ru-19.

Table 1. Crystal data and structure refinement for berger2.

Identification code	berger2	
Empirical formula	C40 H48 Cl2 N2 O Ru	
Formula weight	744.77	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P212121	
Unit cell dimensions	a = 11.3840(5) Å	α= 90°.
	b = 16.4219(7) Å	β= 90°.
	c = 19.3889(10) Å	$\gamma = 90^{\circ}$.
Volume	3624.7(3) Å ³	
Ζ	4	
Density (calculated)	1.365 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.613 mm ⁻¹	
F(000)	1552	
Crystal size	0.28 x 0.26 x 0.25 mm ³	

Theta range for data collection	3.23 to 25.00°.
Index ranges	-10<=h<=13, -18<=k<=19, -23<=l<=19
Reflections collected	15100
Independent reflections	6365 [R(int) = 0.0283]
Completeness to theta = 25.00°	99.7 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.8618 and 0.8470
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6365 / 0 / 423
Goodness-of-fit on F ²	0.973
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0245, wR2 = 0.0449
R indices (all data)	R1 = 0.0284, $wR2 = 0.0455$
Absolute structure parameter	-0.005(17)
Largest diff. peak and hole	0.387 and -0.290 e.Å-3

Table 2. Atomic coordinates ($x \ 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters (Å²x 10³) for berger 2. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	Х	У	Z	U(eq)
Ru(1)	3113(1)	5335(1)	5244(1)	18(1)
Cl(1)	1552(1)	4514(1)	4846(1)	28(1)
Cl(2)	4224(1)	6189(1)	5964(1)	28(1)
O(1)	1973(2)	6460(1)	4972(1)	24(1)
N(1)	4697(2)	3832(1)	5084(1)	16(1)
N(2)	4087(2)	4076(1)	6122(1)	18(1)
C(1)	3735(2)	5642(1)	4418(1)	22(1)
C(2)	3290(2)	6356(1)	4066(1)	20(1)
C(3)	3741(2)	6628(1)	3436(1)	26(1)
C(4)	3245(3)	7285(1)	3099(1)	31(1)
C(5)	2289(2)	7676(2)	3392(2)	33(1)
C(6)	1820(3)	7435(1)	4018(1)	26(1)
C(7)	2330(2)	6773(1)	4350(1)	21(1)
C(8)	977(2)	6844(2)	5325(2)	30(1)
C(9)	-163(2)	6584(2)	5000(2)	48(1)
C(10)	1062(3)	6588(2)	6067(2)	57(1)
C(11)	4066(2)	4362(1)	5468(1)	17(1)
C(12)	5219(2)	3168(1)	5490(1)	20(1)
C(13)	4647(2)	3260(1)	6197(1)	19(1)
C(14)	3750(2)	2608(1)	6401(1)	22(1)

C(15)	4380(3)	1804(1)	6558(2)	31(1)
C(16)	2771(2)	2498(2)	5877(2)	31(1)
C(17)	3438(2)	4426(1)	6686(1)	22(1)
C(18)	2256(2)	4584(2)	6608(1)	27(1)
C(19)	1620(3)	4919(1)	7151(2)	34(1)
C(20)	2166(3)	5074(2)	7765(2)	37(1)
C(21)	3348(3)	4892(1)	7846(2)	33(1)
C(22)	4013(2)	4573(2)	7315(1)	26(1)
C(23)	5271(3)	4367(2)	7420(1)	29(1)
C(24)	5566(3)	3784(2)	7916(2)	42(1)
C(25)	6711(3)	3527(2)	7996(2)	52(1)
C(26)	7594(3)	3856(2)	7585(2)	56(1)
C(27)	7307(3)	4443(2)	7100(2)	48(1)
C(28)	6154(2)	4699(2)	7022(1)	36(1)
C(29)	5158(2)	3958(1)	4399(1)	16(1)
C(30)	4689(2)	3501(1)	3856(1)	19(1)
C(31)	5160(2)	3618(1)	3203(1)	23(1)
C(32)	6089(2)	4151(1)	3099(1)	24(1)
C(33)	6563(2)	4571(1)	3645(1)	21(1)
C(34)	6121(2)	4484(1)	4309(1)	19(1)
C(35)	3763(2)	2850(2)	3956(1)	24(1)
C(36)	2688(2)	2962(2)	3499(2)	32(1)
C(37)	4331(3)	2008(2)	3849(2)	34(1)
C(38)	6700(2)	4942(1)	4897(1)	26(1)
C(39)	6761(3)	5859(1)	4764(2)	40(1)
C(40)	7937(3)	4624(2)	5024(1)	45(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for berger2.

1.822(3)	
1.979(2)	
2.3198(15)	
2.3484(7)	
2.3604(6)	
1.372(3)	
1.467(3)	
1.352(3)	
1.442(3)	
1.471(3)	
	1.822(3) $1.979(2)$ $2.3198(15)$ $2.3484(7)$ $2.3604(6)$ $1.372(3)$ $1.467(3)$ $1.352(3)$ $1.442(3)$ $1.471(3)$

N(2)-C(11)	1.352(3)
N(2)-C(17)	1.438(3)
N(2)-C(13)	1.492(3)
C(1)-C(2)	1.448(3)
C(2)-C(3)	1.398(3)
C(2)-C(7)	1.403(3)
C(3)-C(4)	1.381(3)
C(4)-C(5)	1.386(4)
C(5)-C(6)	1.383(4)
C(6)-C(7)	1.391(3)
C(8)-C(10)	1.501(4)
C(8)-C(9)	1.505(4)
C(12)-C(13)	1.524(3)
C(13)-C(14)	1.531(3)
C(14)-C(16)	1.519(4)
C(14)-C(15)	1.534(3)
C(17)-C(18)	1.379(4)
C(17)-C(22)	1.406(3)
C(18)-C(19)	1.392(3)
C(19)-C(20)	1.365(4)
C(20)-C(21)	1.388(4)
C(21)-C(22)	1.380(3)
C(22)-C(23)	1.486(4)
C(23)-C(28)	1.378(4)
C(23)-C(24)	1.399(4)
C(24)-C(25)	1.378(5)
C(25)-C(26)	1.391(5)
C(26)-C(27)	1.386(5)
C(27)-C(28)	1.386(4)
C(29)-C(30)	1.401(3)
C(29)-C(34)	1.406(3)
C(30)-C(31)	1.389(3)
C(30)-C(35)	1.513(3)
C(31)-C(32)	1.387(3)
C(32)-C(33)	1.375(3)
C(33)-C(34)	1.389(3)
C(34)-C(38)	1.517(3)
C(35)-C(36)	1.522(4)
C(35)-C(37)	1.541(4)
C(38)-C(40)	1.521(4)
C(38)-C(39)	1.529(3)

C(1)- $Ru(1)$ - $C(11)$	101.76(10)
C(1)-Ru(1)-O(1)	78.25(9)
C(11)-Ru(1)-O(1)	179.02(8)
C(1)-Ru(1)-Cl(2)	98.51(8)
C(11)-Ru(1)-Cl(2)	93.24(7)
O(1)-Ru(1)-Cl(2)	87.72(5)
C(1)-Ru(1)-Cl(1)	99.39(8)
C(11)-Ru(1)-Cl(1)	91.37(7)
O(1)-Ru(1)-Cl(1)	87.66(5)
Cl(2)-Ru(1)-Cl(1)	160.19(2)
C(7)-O(1)-C(8)	118.60(19)
C(7)-O(1)-Ru(1)	109.40(14)
C(8)-O(1)-Ru(1)	131.97(14)
C(11)-N(1)-C(29)	127.50(19)
C(11)-N(1)-C(12)	113.36(18)
C(29)-N(1)-C(12)	116.87(19)
C(11)-N(2)-C(17)	124.4(2)
C(11)-N(2)-C(13)	114.19(19)
C(17)-N(2)-C(13)	120.33(19)
C(2)-C(1)-Ru(1)	120.22(18)
C(3)-C(2)-C(7)	118.2(2)
C(3)-C(2)-C(1)	122.9(2)
C(7)-C(2)-C(1)	118.8(2)
C(4)-C(3)-C(2)	120.8(2)
C(3)-C(4)-C(5)	119.3(3)
C(6)-C(5)-C(4)	121.9(2)
C(5)-C(6)-C(7)	118.0(3)
O(1)-C(7)-C(6)	125.2(2)
O(1)-C(7)-C(2)	113.2(2)
C(6)-C(7)-C(2)	121.6(2)
O(1)-C(8)-C(10)	106.1(2)
O(1)-C(8)-C(9)	110.4(2)
C(10)-C(8)-C(9)	112.2(3)
N(1)-C(11)-N(2)	106.55(19)
N(1)-C(11)-Ru(1)	133.57(18)
N(2)-C(11)-Ru(1)	119.68(17)
N(1)-C(12)-C(13)	103.62(19)
N(2)-C(13)-C(12)	100.64(18)
N(2)-C(13)-C(14)	111.6(2)
C(12)-C(13)-C(14)	116.6(2)

C(16)-C(14)-C(13)	113.6(2)
C(16)-C(14)-C(15)	111.9(2)
C(13)-C(14)-C(15)	109.9(2)
C(18)-C(17)-C(22)	121.1(2)
C(18)-C(17)-N(2)	119.6(2)
C(22)-C(17)-N(2)	119.3(2)
C(17)-C(18)-C(19)	120.0(3)
C(20)-C(19)-C(18)	119.7(3)
C(19)-C(20)-C(21)	120.0(3)
C(22)-C(21)-C(20)	121.9(3)
C(21)-C(22)-C(17)	117.2(3)
C(21)-C(22)-C(23)	120.9(2)
C(17)-C(22)-C(23)	121.8(2)
C(28)-C(23)-C(24)	118.7(3)
C(28)-C(23)-C(22)	122.5(3)
C(24)-C(23)-C(22)	118.8(3)
C(25)-C(24)-C(23)	120.9(3)
C(24)-C(25)-C(26)	120.0(3)
C(27)-C(26)-C(25)	119.2(3)
C(28)-C(27)-C(26)	120.5(3)
C(23)-C(28)-C(27)	120.7(3)
C(30)-C(29)-C(34)	122.2(2)
C(30)-C(29)-N(1)	118.5(2)
C(34)-C(29)-N(1)	119.1(2)
C(31)-C(30)-C(29)	117.6(2)
C(31)-C(30)-C(35)	119.0(2)
C(29)-C(30)-C(35)	123.2(2)
C(32)-C(31)-C(30)	121.0(2)
C(33)-C(32)-C(31)	120.3(2)
C(32)-C(33)-C(34)	121.3(2)
C(33)-C(34)-C(29)	117.5(2)
C(33)-C(34)-C(38)	119.2(2)
C(29)-C(34)-C(38)	123.3(2)
C(30)-C(35)-C(36)	113.5(2)
C(30)-C(35)-C(37)	108.9(2)
C(36)-C(35)-C(37)	111.5(2)
C(34)-C(38)-C(40)	110.7(2)
C(34)-C(38)-C(39)	112.4(2)
C(40)-C(38)-C(39)	108.9(2)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Ru(1)	17(1)	16(1)	21(1)	-1(1)	3(1)	1(1)
Cl(1)	24(1)	27(1)	33(1)	-2(1)	-2(1)	-4(1)
Cl(2)	30(1)	22(1)	32(1)	-4(1)	1(1)	-6(1)
O(1)	20(1)	22(1)	29(1)	1(1)	6(1)	6(1)
N(1)	18(1)	15(1)	16(1)	1(1)	1(1)	1(1)
N(2)	19(1)	16(1)	20(1)	0(1)	1(1)	1(1)
C(1)	17(1)	21(1)	27(2)	-3(1)	-1(1)	-1(1)
C(2)	18(2)	19(1)	22(1)	-1(1)	-2(1)	-3(1)
C(3)	22(2)	24(1)	32(2)	1(1)	2(1)	1(1)
C(4)	37(2)	29(1)	27(2)	8(1)	-1(2)	-6(1)
C(5)	37(2)	22(1)	41(2)	7(1)	-11(1)	1(1)
C(6)	22(1)	19(1)	37(2)	-3(1)	-2(2)	2(1)
C(7)	21(2)	18(1)	24(2)	-1(1)	-3(1)	-4(1)
C(8)	26(2)	25(1)	39(2)	-3(1)	9(2)	6(1)
C(9)	26(2)	45(2)	74(3)	-2(2)	10(2)	1(1)
C(10)	57(2)	71(2)	42(2)	8(2)	22(2)	30(2)
C(11)	13(1)	18(1)	20(1)	-1(1)	0(1)	-5(1)
C(12)	21(1)	17(1)	22(1)	2(1)	3(1)	2(1)
C(13)	21(2)	16(1)	20(1)	-2(1)	-1(1)	0(1)
C(14)	23(2)	20(1)	24(2)	3(1)	5(1)	-1(1)
C(15)	31(2)	22(1)	41(2)	7(1)	3(2)	-5(1)
C(16)	23(2)	27(1)	43(2)	4(1)	1(1)	-8(1)
C(17)	31(2)	16(1)	20(1)	1(1)	9(1)	1(1)
C(18)	31(2)	26(1)	24(1)	4(1)	8(1)	4(1)
C(19)	32(2)	31(2)	38(2)	5(1)	14(1)	9(1)
C(20)	48(2)	30(2)	33(2)	-1(1)	22(2)	4(1)
C(21)	49(2)	28(2)	23(2)	-3(1)	4(1)	-2(1)
C(22)	32(2)	23(1)	22(1)	-4(1)	7(1)	-5(1)
C(23)	36(2)	29(1)	21(2)	-13(1)	-1(1)	-3(1)
C(24)	52(2)	47(2)	27(2)	-12(1)	-7(2)	1(2)
C(25)	56(3)	59(2)	42(2)	-19(2)	-20(2)	15(2)
C(26)	41(2)	69(2)	57(2)	-43(2)	-18(2)	10(2)
C(27)	38(2)	58(2)	47(2)	-33(2)	-1(2)	-12(2)
C(28)	38(2)	38(2)	31(2)	-20(2)	1(1)	-11(2)

Table 4. Anisotropic displacement parameters (Å²x 10³)for berger2. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2$ [h²a^{*2}U¹¹ + ... + 2 h k a* b* U¹²]

C(29)	16(1)	15(1)	17(1)	-1(1)	3(1)	5(1)
C(30)	16(1)	17(1)	23(2)	1(1)	2(1)	4(1)
C(31)	23(2)	25(1)	20(2)	-3(1)	-1(1)	4(1)
C(32)	28(2)	26(1)	18(1)	4(1)	5(1)	5(1)
C(33)	19(1)	18(1)	27(1)	4(1)	3(1)	1(1)
C(34)	20(1)	12(1)	25(1)	1(1)	3(1)	3(1)
C(35)	24(2)	30(1)	18(2)	0(1)	1(1)	-7(1)
C(36)	26(2)	36(2)	33(2)	-4(1)	-1(1)	-9(1)
C(37)	42(2)	26(2)	36(2)	0(1)	-7(2)	-10(1)
C(38)	28(2)	25(1)	27(2)	-5(1)	7(1)	-10(1)
C(39)	30(2)	23(1)	66(2)	-13(1)	1(2)	-2(1)
C(40)	55(2)	28(1)	54(2)	-3(1)	-26(2)	-5(2)

2. Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
Abs.	Absolut
Ac	Acetyl
ACM	Asymmetrische Kreuzmetathese
Ar	Aryl
ARCM	Asymmetrische Ringschlussmetathese
AROCM	Asymmetrische Ringöffnungskreuzmetathese
Arom.	aromatisch
ATR	Attenuated Total Reflectance
ber.	berechnet
BINOL	1,1'-Bi-2-naphthol
Bn	Benzyl
Boc	tert-Butyloxycarbonyl
br	breit
Bu	Butyl
bzw.	beziehungsweise
С	Konzentration
СМ	Kreuzmetathese (cross metathesis)
Су	Cyclohexyl
d	Dublett
d	deuteriert
dba	Dibenzylidenaceton
DC	Dünnschichtchromatographie
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DME	Dimethoxyethan
DMF	N,N-Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
dr	Diastereomerenverhältnis (diastereomeric ratio)
ee	Enantiomerenüberschuss (enantiomeric excess)
EI	Elektronenstoß-Ionisation
eq	Äquivalent(e)

ESI	Elektronenspray-Ionisation
Et	Ethyl
g	Gramm
GC	Gaschromatographie
GI	Grubbs I-Katalysator
GII	Grubbs II-Katalysator
gef.	gefunden
ges.	gesättigt
h	Stunden
HI	Hoveyda I-Katalysator
HII	Hoveyda II-Katalysator
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Coherance
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (High Performance Liquid Chroma-
	tography)
HR	hochauflösend
HR-MS	high resolution mass spectroscopy
Hz	Hertz
i	iso
IMesH ₂	1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydroimidazol-2-yliden
IR	Infrarotspektroskopie
J	Kopplungskonstante
Kat.	Katalysator
KHMDS	Kaliumhexamethyldisilazid
konz.	Konzentriert
LM	Lösungsmittel
Lsg.	Lösung
М	Molmasse
М	Molarität (mol· L^{-1})
m	Multiplett
Me	Methyl
Mes	Mesityl
min	Minuten
mL	Milliliter

Zeit

t

mmol	Millimol
MS	Massenspektrometrie
MTBE	tert-Butylmethylether
m/z	Masse-Ladungs-Verhältnis
n	Stoffmenge
Ν	Normal
n.b.	nicht bestimmt
NHC	N-heterozyklisches Carben
NHC*	chirales N-heterozyklisches Carben
NMR	Magnetische Resonanzspektroskopie (nuclear magnetic resonance)
NOE	Nuclear Overhauser Effect
0	ortho
р	para
PEG	Polyethylenglycol
PG	Polyglycerol
Ph	Phenyl
pin	Pinakol
ppm	parts per million
Pr	Propyl
Ру	Pyridin
q	Quartett, quartär
quant.	quantititiv
R	organischer Rest
RCM	Ringschlussmetathese (ring closing metathesis)
ROCM	Ringöffnungskreuzmetathese (ring opening cross metathesis)
ROM	Ringöffnungsmetathese (ring opening metathesis)
ROMP	Ringöffnungs-Metathese-Polymerisation (ring opening metathesis poly-
	merisation)
RRM	Ringumlagerungsmetathese (ring rearrangement metathesis)
RT	Raumtemperatur
[Ru]	nicht näher definierte Ru-Benzylidenspezies
S	Singulett, Sekunde, stark
t, tert	tertiär
t	Triplett
-------	--------------------------------
Т	Temperatur
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
TBDMS	tert-Butyldimethylsilyl
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
TIPS	Triisopropylsilyl
TMEDA	tetra-Methylethylendiamin
TMS	Trimethylsilyl
TON	Wechselzahl (turn over number)
usw.	und so weiter
vgl.	vergleiche
VS	sehr stark (very strong)
W	schwach (<i>weak</i>)

3. Literaturverzeichnis

- [1] a) R. H. Grubbs, S. J. Miller, G. C. Fu, Acc. Chem. Res. 1995, 28, 446-452; b) H.-G. Schmalz, Angew. Chem. Int. Ed. 1995, 34, 1833-1836; c) H.-G. Schmalz, Angew. Chem. 1995, 107, 1981-1984; d)A. Fürstner, Top. Catal. 1997, 4, 285-299; e) M. Schuster, S. Blechert, Angew. Chem. Int. Ed. 1997, 36, 2036-2056; f) M. Schuster, S. Blechert, Angew. Chem. Int. Ed. 1997, 36, 2036-2056; f) M. Schuster, S. Blechert, Angew. Chem. 109, 2124-2144; g) A. H. Hoveyda, A. R. Zhugralin, Nature 2007, 450, 243-251; h) K. C. Nicolaou, P. G. Bulger, D. Sarlah, Angew. Chem. Int. Ed. 2005, 44, 4490-4527; i) K. C. Nicolaou, P. G. Bulger, D. Sarlah, Angew. Chem. Int. Ed. 2005, 117, 4564-4601; j) R. H. Grubbs, S. Chang, Tetrahedron 1998, 54, 4413-4450; k) 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.
- [2] a) J. C. Mol, J. Mol. Catal. A: Chem. 2004, 213, 39-45; b) O. M. Singh, J. Sci. Ind.
 Res. 2006, 65, 957-965.
- [3] a) P. Jean-Louis Hérisson, Y. Chauvin, *Makromol. Chem.* 1971, 141, 161-176; b) R.
 R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* 1979, 12, 98-104.
- [4] a) R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, Angew. Chem. Int. Ed. 2003, 42, 4592-4633; b) S. C. Marinescu, R. R. Schrock, B. Li, A. H. Hoveyda, J. Am. Chem. Soc. 2008, 131, 58-59; c) J. Heppekausen, A. Fürstner, Angew. Chem. Int. Ed. 2011, 50, 7829-7832; d) J. Heppekausen, A. Fürstner, Angew. Chem. 2011, 123, 7975-7978; e) R. R. Schrock, Chem. Rev. 2009, 109, 3211-3226; f) R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, Angew. Chem. 2003, 115, 4740-4782; g) A. H. Hoveyda, R. R. Schrock, Chem. Eur. J. 2001, 7, 945-950.
- [5] a) R. G. Pearson, J. Songstad, J. Am. Chem. Soc. 1967, 89, 1827-1836; b) T.-L. Ho, Chem. Rev. 1975, 75, 1-20; c) R. H. Grubbs, J. Macromol. Sci., Part A 1994, 31, 1829-1933.
- [6] a) S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, J. Am. Chem. Soc. 1993, 115, 9858-9859;
 b) P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, Angew. Chem. Int. Ed. 1995, 34, 2039-2041; c) P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, Angew. Chem. 1995, 107, 2179-2181; d) P. Schwab, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 100-110.
- [7] J. S. Kingsbury, J. P. A. Harrity, P. J. Bonitatebus, A. H. Hoveyda, J. Am. Chem. Soc.
 1999, 121, 791-799.

- [8] a) J. A. Tallarico, P. J. Bonitatebus, M. L. Snapper, J. Am. Chem. Soc. 1997, 119, 7157-7158; b) J. A. Tallarico, M. L. Randall, M. L. Snapper, Tetrahedron 1997, 53, 16511-16520; c) C. Hinderling, C. Adlhart, P. Chen, Angew. Chem. 1998, 110, 2831-2835; d) C. Hinderling, C. Adlhart, P. Chen, Angew. Chem. Int. Ed. 1998, 37, 2685-2689; e) E. L. Dias, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, J. Am. Chem. Soc. 1997, 119, 3887-3897; f) C. Adlhart, C. Hinderling, H. Baumann, P. Chen, J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 8204-8214; g) L. Cavallo, J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 8965-8973; h) O. M. Aagaard, R. J. Meier, F. Buda, J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 7174-7182; i) W. A. Herrmann, C. Köcher, Angew. Chem. Int. Ed. 1997, 36, 2162-2187; j) W. A. Herrmann, C. Köcher, Angew. Chem. 1997, 109, 2256-2282; k) W. A. Herrmann, Angew. Chem. 2002, 114, 1342-1363; l) W. A. Herrmann, Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1290-1309.
- [9] J. Huang, H.-J. Schanz, E. D. Stevens, S. P. Nolan, Organometallics 1999, 18, 5375-5380.
- [10] M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, Org. Lett. 1999, 1, 953-956.
- [11] a) S. B. Garber, J. S. Kingsbury, B. L. Gray, A. H. Hoveyda, J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 8168-8179; b) S. Gessler, S. Randl, S. Blechert, Tetrahedron Lett. 2000, 41, 9973-9976.
- [12] a) H. Wakamatsu, S. Blechert, Angew. Chem. 2002, 114, 2509-2511; b) H.
 Wakamatsu, S. Blechert, Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2403-2405.
- [13] a) S. Harutyunyan, A. Michrowska, K. Grela, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002, *41*, 4038-4040; b) S. Harutyunyan, A. Michrowska, K. Grela, *Angew. Chem.* 2002, *114*, 4210-4212; c) M. Bieniek, R. Bujok, M. Cabaj, N. Lugan, G. Lavigne, D. Arlt, K. Grela, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, *128*, 13652-13653.
- [14] a) J. A. Love, M. S. Sanford, M. W. Day, R. H. Grubbs, J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 10103-10109; b) J. A. Love, J. P. Morgan, T. M. Trnka, R. H. Grubbs, Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4035-4037; c) J. A. Love, J. P. Morgan, T. M. Trnka, R. H. Grubbs, Angew. Chem. 2002, 114, 4207-4209.
- [15] a) J. M. Berlin, K. Campbell, T. Ritter, T. W. Funk, A. Chlenov, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* 2007, *9*, 1339-1342; b) I. C. Stewart, T. Ung, A. A. Pletnev, J. M. Berlin, R. H. Grubbs, Y. Schrodi, *Org. Lett.* 2007, *9*, 1589-1592; c) D. Rost, M. Porta, S. Gessler, S. Blechert, *Tetrahedron Lett.* 2008, *49*, 5968-5971.
- [16] a) T. M. Trnka, R. H. Grubbs, Acc. Chem. Res. 2000, 34, 18-29; b) C. Samojłowicz,
 M. Bieniek, K. Grela, Chem. Rev. 2009, 109, 3708-3742; c) G. C. Vougioukalakis, R.

H. Grubbs, *Chem. Rev.* **2009**, *110*, 1746-1787; d) P. H. Deshmukh, S. Blechert, *Dalton Trans.* **2007**, 2479-2491.

- [17] a) S. Randl, S. Gessler, H. Wakamatsu, S. Blechert, *Synlett* 2001, 2001, 0430,0432; b)
 K. Vehlow, "*Entwicklung neuer homogener und Kieselgel gebundener Rutheniumkatalysatoren für die Olefinmetathese*", Dissertation, Technische Universtät Berlin, 2007.
- [18] R. K. M. Khan, R. V. O'Brien, S. Torker, B. Li, A. H. Hoveyda, J. Am. Chem. Soc. 2012.
- [19] a) 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; 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; d) M. B. Herbert, V. M. Marx, R. L. Pederson, R. H. Grubbs, Angew. Chem. Int. Ed. 2012, doi: 10.1002/anie.201206079; e) M. B. Herbert, V. M. Marx, R. L. Pederson, R. H. Grubbs, Angew. Chem. 2012, doi: 10.1002/anie.201206079; e) M. B. Herbert, V. M. Marx, R. L. Pederson, R. H. Grubbs, Angew. Chem. 2012, doi: 10.1002/anie.201206079; e) M. B. Herbert, V. M. Marx, R. L. Pederson, R. H. Grubbs, Angew. Chem. 2012, doi: 10.1002/ange.201206079.
- [20] A. Fürstner, Angew. Chem. 2000, 112, 3140-3172.
- [21] S. Kress, S. Blechert, Chem. Soc. Rev. 2012, 41, 4389-4408.
- [22] a) S. J. Malcolmson, S. J. Meek, E. S. Sattely, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *Nature* 2008, 456, 933-937; b) E. S. Sattely, S. J. Meek, S. J. Malcolmson, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 131, 943-953.
- [23] C. A. Tolman, Chem. Rev. 1977, 77, 313-348.
- [24] a) R. Dorta, E. D. Stevens, N. M. Scott, C. Costabile, L. Cavallo, C. D. Hoff, S. P. Nolan, J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 2485-2495; b) L. Cavallo, A. Correa, C. Costabile, H. Jacobsen, J. Organomet. Chem. 2005, 690, 5407-5413; c) H. Clavier, A. Correa, L. Cavallo, E. C. Escudero-Adán, J. Benet-Buchholz, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, Eur. J. Inorg. Chem. 2009, 2009, 1767-1773; d) A. Poater, B. Cosenza, A. Correa, S. Giudice, F. Ragone, V. Scarano, L. Cavallo, Eur. J. Inorg. Chem. 2009, 2009, 1759-1766.
- [25] T. J. Seiders, D. W. Ward, R. H. Grubbs, Org. Lett. 2001, 3, 3225-3228.
- [26] a) J. M. Berlin, S. D. Goldberg, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* 2006, *118*, 7753-7757;
 b) J. M. Berlin, S. D. Goldberg, R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, *45*, 7591-7595;
 c) T. W. Funk, J. M. Berlin, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, *128*, 1840-1846.

- [27] a) M. B. Dinger, P. Nieczypor, J. C. Mol, *Organometallics* 2003, 22, 5291-5296; b) K. Vehlow, S. Maechling, S. Blechert, *Organometallics* 2005, 25, 25-28; c) N. Ledoux, B. Allaert, S. Pattyn, H. V. Mierde, C. Vercaemst, F. Verpoort, *Chem. Eur. J.* 2006, 12, 4654-4661.
- [28] a) J. Savoie, B. Stenne, S. K. Collins, *Adv. Synth. Catal.* 2009, *351*, 1826-1832; 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) B. Stenne, J. Timperio, J. Savoie, T. Dudding, S. K. Collins, *Org. Lett.* 2010, *12*, 2032-2035.
- [29] T. W. Funk, Org. Lett. 2009, 11, 4998-5001.
- [30] a) E. L. Dias, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, J. Am. Chem. Soc. 1997, 119, 3887-3897;
 b) M. S. Sanford, L. M. Henling, M. W. Day, R. H. Grubbs, Angew. Chem. Int. Ed. 2000, 39, 3451-3453; c) M. S. Sanford, L. M. Henling, M. W. Day, R. H. Grubbs, Angew. Chem. 2000, 112, 3593-3595; d) M. S. Sanford, J. A. Love, R. H. Grubbs, J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 6543-6554; e) Z. Wu, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 5503-5511.
- [31] G. A. Cortez, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, Angew. Chem. 2007, 119, 4618-4622.
- [32] R. K. M. Khan, A. R. Zhugralin, S. Torker, R. V. O'Brien, P. J. Lombardi, A. H. Hoveyda, J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 12438.
- [33] D. G. Gillingham, A. H. Hoveyda, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3934-3938.
- [34] a) D. Rost, "Entwicklung neuer chiraler und achiraler Ruthenium(prä)katalysatoren für die Olefinmetathese", Dissertation, Technische Universität Berlin, 2009; b) S. Eibauer, "Beiträge zur Entwicklung und Anwendung von Metathesekatalysatoren", Dissertation, Technische Universität Berlin, 2008.
- [35] a) A. Kannenberg, D. Rost, S. Eibauer, S. Tiede, S. Blechert, *Angew. Chem.* 2011, 123, 3357-3360; b) A. Kannenberg, D. Rost, S. Eibauer, S. Tiede, S. Blechert, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, 50, 3299-3302.
- [36] B. K. Keitz, R. H. Grubbs, *Organometallics* **2009**, *29*, 403-408.
- [37] F. Grisi, C. Costabile, E. Gallo, A. Mariconda, C. Tedesco, P. Longo, *Organometallics* 2008, 27, 4649-4656.
- [38] S. J. Meek, R. V. O'Brien, J. Llaveria, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *Nature* 2011, 471, 461-466.
- [39] J. M. Blacquiere, R. McDonald, D. E. Fogg, Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 49, 3807-3810.

- [40] G. Occhipinti, H.-R. Bjørsvik, V. R. Jensen, J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 6952-6964.
- [41] a) K. M. Kuhn, J.-B. Bourg, C. K. Chung, S. C. Virgil, R. H. Grubbs, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 5313-5320; b) C. K. Chung, R. H. Grubbs, Org. Lett. 2008, 10, 2693-2696.
- [42] F. Grisi, A. Mariconda, C. Costabile, V. Bertolasi, P. Longo, Organometallics 2009, 28, 4988-4995.
- [43] 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.
- [44] a) K. Vehlow, S. Gessler, S. Blechert, Angew. Chem. 2007, 119, 8228-8231; b) K. Vehlow, S. Gessler, S. Blechert, Angew. Chem. Int. Ed. 2007, 46, 8082-8085; c) S. H. Hong, A. Chlenov, M. W. Day, R. H. Grubbs, Angew. Chem. 2007, 119, 5240-5243; d) S. H. Hong, A. Chlenov, M. W. Day, R. H. Grubbs, Angew. Chem. Int. Ed. 2007, 46, 5148-5151; e) J. Mathew, N. Koga, C. H. Suresh, Organometallics 2008, 27, 4666-4670.
- [45] A. Lühl, "Synthese enantiomerenreiner Ruthenium-Komplexe", Diplomarbeit, Technische universität Berlin, 2008.
- [46] S. Tiede, "Entwicklung neier chiraler N-heterocyclischer Carbenliganden auf Aminosäurebasis und deren Einsatz in der asymmetrischen Metathese und 1,4-Addition", Dissertation, Technische Universität Berlin, 2010.
- [47] a) J. E. Baldwin, A. C. Spivey, C. J. Schofield, *Tetrahedron: Asymmetry* 1990, *1*, 881-884; b) P. Rönnholm, M. Södergren, G. Hilmersson, *Org. Lett.* 2007, *9*, 3781-3783.
- [48] a) D. Ma, Y. Zhang, J. Yao, S. Wu, F. Tao, J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 12459-12467; b) D. G. Gillingham, A. H. Hoveyda, Angew. Chem. Int. Ed. 2007, 46, 3860-3864.
- [49] T. Ritter, M. W. Day, R. H. Grubbs, J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 11768-11769.
- [50] R. E. Meléndez, W. D. Lubell, *Tetrahedron* 2003, 59, 2581-2616.
- [51] a) T. L. May, M. K. Brown, A. H. Hoveyda, Angew. Chem. 2008, 120, 7468-7472; b)
 T. L. May, M. K. Brown, A. H. Hoveyda, Angew. Chem. Int. Ed. 2008, 47, 7358-7362.
- [52] A. Ghosh, J. E. Sieser, S. Caron, M. Couturier, K. Dupont-Gaudet, M. Girardin, J. Org. Chem. 2005, 71, 1258-1261.
- [53] D. Alker, K. J. Doyle, L. M. Harwood, A. McGregor, *Tetrahedron: Asymmetry* 1990, 1, 877-880.

- [54] J. J. Van Veldhuizen, S. B. Garber, J. S. Kingsbury, A. H. Hoveyda, J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 4954-4955.
- [55] S. Gessler, "Neue trägerfixierte und homogene Katalysatoren für die Olefinmetathese", Dissertation, Technische Universität Berlin, **2002**.
- [56] a) T. Weskamp, W. C. Schattenmann, M. Spiegler, W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998, 37, 2490-2493; b) T. Weskamp, W. C. Schattenmann, M. Spiegler, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 1998, 110, 2631-2633; c) S. Leuthäußer, V. Schmidts, C. M. Thiele, H. Plenio, *Chem. Eur. J.* 2008, 14, 5465-5481; d) A. Fürstner, L. Ackermann, B. Gabor, R. Goddard, C. W. Lehmann, R. Mynott, F. Stelzer, O. R. Thiel, *Chem. Eur. J.* 2001, 7, 3236-3253.
- [57] M. Havelková, M. Hocek, M. Česnek, D. Dvoák, Synlett 1999, 1999, 1145-1147.
- [58] Á. Polonka-Bálint, C. Saraceno, K. Ludányi, A. Bényei, P. Mátyus, Synlett 2008, 2008, 2846,2850.
- [59] T. Tuccinardi, S. Bertini, A. Martinelli, F. Minutolo, G. Ortore, G. Placanica, G. Prota, S. Rapposelli, K. E. Carlson, J. A. Katzenellenbogen, M. Macchia, *J. Med. Chem.* 2006, 49, 5001-5012.
- [60] D. Schlesiger, "Entwicklung neuer chiraler Metsthesekatalysatoren", Dissertation, Technische Universität Berlin, 2012.
- [61] L. Jafarpour, A. C. Hillier, S. P. Nolan, Organometallics 2001, 21, 442-444.
- [62] S. Stecko, "Stereoselective Olefin Metathesis", Technische Universität Berlin, 2010.
- [63] T. Ritter, M. W. Day, R. H. Grubbs, J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 11768-11769.
- [64] F. C. Courchay, J. C. Sworen, K. B. Wagener, *Macromolecules* **2003**, *36*, 8231-8239.
- [65] M. Porta Garcia, "New Synthetic Methodologies Using Enyne Olefin Metathesis -Application in Natural Product Synthesis", Dissertation, Technische Universität Berlin, 2010.
- [66] F. Ragone, A. Poater, L. Cavallo, J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 4249-4258.
- [67] a) C. Costabile, A. Mariconda, L. Cavallo, P. Longo, V. Bertolasi, F. Ragone, F. Grisi, *Chem. Eur.J.* 2011, 17, 8618-8629; b) C. Costabile, L. Cavallo, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 9592-9600.
- [68] a) J. J. Van Veldhuizen, J. E. Campbell, R. E. Giudici, A. H. Hoveyda, J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 6877-6882; b) D. G. Gillingham, O. Kataoka, S. B. Garber, A. H. Hoveyda, J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 12288-12290.
- [69] a) A. Grandbois, S. K. Collins, Chem. Eur. J. 2008, 14, 9323-9329; b) C.
 Samojłowicz, E. Borré, M. Mauduit, K. Grela, Adv. Synth. Catal. 2011, 353, 1993-

2002; c) C. Samojlowicz, M. Bieniek, A. Zarecki, R. Kadyrov, K. Grela, *Chem. Commun.* 2008, 6282-6284.

- [70] a) J. J. Van Veldhuizen, D. G. Gillingham, S. B. Garber, O. Kataoka, A. H. Hoveyda, J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 12502-12508; b) M. F. Schneider, N. Lucas, J. Velder, S. Blechert, Angew. Chem. Int. Ed. 1997, 36, 257-259.
- [71] a) M. Zaja, S. J. Connon, A. M. Dunne, M. Rivard, N. Buschmann, J. Jiricek, S. Blechert, *Tetrahedron* 2003, 59, 6545-6558; b) M. B. Dinger, J. C. Mol, *Adv. Synth. Catal.* 2002, 344, 671-677.
- [72] a) S. Tiede, A. Berger, D. Schlesiger, D. Rost, A. Lühl, S. Blechert, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 4064-4067; b) S. Tiede, A. Berger, D. Schlesiger, D. Rost, A. Lühl, S. Blechert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3972-3975; c) G. A. Cortez, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4534-4538.
- [73] a) R. L. Rogers, J. L. Moore, T. Rovis, *Angew. Chem.* 2007, *119*, 9461-9464; b) R. L.
 Rogers, J. L. Moore, T. Rovis, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, *46*, 9301-9304.
- [74] a) M. F. Schneider, N. Lucas, J. Velder, S. Blechert, *Angew. Chem.* 1997, 109, 257-259; b) O. Arjona, A. G. Csákÿ, J. Plumet, *Synthesis* 2000, 2000, 857-861.
- [75] a) A. Hosomi, H. Sakurai, *Tetrahedron Lett.* 1976, 17, 1295-1298; b) D. Schinzer, *Synthesis* 1988, 1988, 263-273.
- [76] a) A. Kinoshita, N. Sakakibara, M. Mori, *Tetrahedron* 1999, 55, 8155-8167; b) L.
 Ackermann, D. El Tom, A. Fürstner, *Tetrahedron* 2000, 56, 2195-2202.
- [77] T. R. Hoye, H. Zhao, Org. Lett. 1999, 1, 1123-1125.
- [78] T. Imahori, H. Ojima, Y. Yoshimura, H. Takahata, Chem. Eur. J. 2008, 14, 10762-10771.
- [79] D. A. Clark, J. R. Clark, S. T. Diver, Org. Lett. 2008, 10, 2055-2058.
- [80] K. P. Kaliappan, N. Kumar, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 7461-7469.
- [81] A. H. Hoveyda, P. J. Lombardi, R. V. O'Brien, A. R. Zhugralin, J. Am. Chem. Soc.
 2009, 131, 8378-8379.
- [82] M. Rubin, M. Rubina, V. Gevorgyan, Synthesis 2006, 2006, 1221-1245.
- [83] a) A. M. L. Vila, S. Monsaert, R. Drozdzak, S. Wolowiec, F. Verpoort, *Adv. Synth. Catal.* 2009, *351*, 2689-2701; b) P. S. Kumar, K. Wurst, M. R. Buchmeiser, *Chem. Asian J.* 2009, *4*, 1275-1283.
- [84] a) C. Copéret, J. M. Basset, Adv. Synth. Catal. 2007, 349, 78-92; b) M. R. Buchmeiser, New J. Chem. 2004, 28, 549-557; c) M. R. Buchmeiser, Chem. Rev. 2008, 109, 303-321.

- [85] D. Fischer, S. Blechert, Adv. Synth. Catal. 2005, 347, 1329-1332.
- [86] A. M. Dunne, S. Mix, S. Blechert, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 2733-2736.
- [87] S. Randl, N. Buschmann, S. J. Connon, S. Blechert, Synlett 2001, 2001, 1547-1550.
- [88] F. Koç, F. Michalek, L. Rumi, W. Bannwarth, R. Haag, *Synthesis* 2005, 2005, 3362-3372.
- [89] S. Varray, R. Lazaro, J. Martinez, F. Lamaty, Organometallics 2003, 22, 2426-2435.
- [90] M. Ahmed, T. Arnauld, A. G. M. Barrett, D. C. Braddock, P. A. Procopiou, *Synlett* 2000, 2000, 1007-1009.
- [91] a) I. I. J. N. Coalter, J. C. Bollinger, O. Eisenstein, K. G. Caulton, *New J. Chem.* **2000**, *24*, 925-927; b) D. E. Fogg, J. C. Conrad, D. Amoroso, P. Czechura, G. P. A. Yap, *Organometallics* **2003**, *22*, 3634-3636.
- [92] a) J. O. Krause, S. Lubbad, O. Nuyken, M. R. Buchmeiser, Adv. Synth. Catal. 2003, 345, 996-1004; b) J. O. Krause, O. Nuyken, M. R. Buchmeiser, Chem. Eur. J. 2004, 10, 2029-2035; c) J. O. Krause, O. Nuyken, K. Wurst, M. R. Buchmeiser, Chem. Eur. J. 2004, 10, 777-784; d) T. S. Halbach, S. Mix, D. Fischer, S. Maechling, J. O. Krause, C. Sievers, S. Blechert, O. Nuyken, M. R. Buchmeiser, J. Org. Chem. 2005, 70, 4687-4694.
- [93] P. Nieczypor, W. Buchowicz, W. J. N. Meester, F. P. J. T. Rutjes, J. C. Mol, *Tetrahedron Lett.* 2001, 42, 7103-7105.
- [94] a) K. Vehlow, K. Köhler, S. Blechert, S. Dechert, F. Meyer, *Eur. J. Inorg. Chem.*2005, 2005, 2727-2736; b) K. Vehlow, S. Maechling, K. Köhler, S. Blechert, *J.Organomet. Chem.* 2006, 691, 5267-5277.
- [95] a) S. C. Schürer, S. Gessler, N. Buschmann, S. Blechert, *Angew. Chem.* 2000, 112, 4062-4065; b) S. C. Schürer, S. Gessler, N. Buschmann, S. Blechert, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000, *39*, 3898-3901.
- [96] M. Mayr, M. R. Buchmeiser, K. Wurst, Adv. Synth. Catal. 2002, 344, 712-719.
- [97] S. Prühs, C. W. Lehmann, A. Fürstner, Organometallics 2003, 23, 280-287.
- [98] a) K. C. Hultzsch, J. A. Jernelius, A. H. Hoveyda, R. R. Schrock, *Angew. Chem.* 2002, *114*, 609-613; b) K. C. Hultzsch, J. A. Jernelius, A. H. Hoveyda, R. R. Schrock, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002, *41*, 589-593; c) R. M. Kroll, N. Schuler, S. Lubbad, M. R. Buchmeiser, *Chem. Commun.* 2003, 2742-2743; d) S. J. Dolman, K. C. Hultzsch, F. Pezet, X. Teng, A. H. Hoveyda, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, *126*, 10945-10953.
- [99] Y. Basel, A. Hassner, J. Org. Chem. 2000, 65, 6368-6380.

- [100] a) D. S. Surry, S. L. Buchwald, *Chem. Sci.* 2010, *1*, 13-31; b) J. C. Antilla, J. M. Baskin, T. E. Barder, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.* 2004, *69*, 5578-5587; c) A. Klapars, J. C. Antilla, X. Huang, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, *123*, 7727-7729.
- [101] a) K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* 1975, *16*, 4467-4470; b)
 R. Chinchilla, C. Najera, *Chem. Soc. Rev.* 2011, *40*, 5084-5121; c) H. Doucet, J.-C. Hierso, *Angew. Chem.* 2007, *119*, 850-888; d) H. Doucet, J.-C. Hierso, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, *46*, 834-871; e) K. Sonogashira, *J. Organomet. Chem.* 2002, *653*, 46-49.
- [102] M. Jacubert, O. Provot, J.-F. Peyrat, A. Hamze, J.-D. Brion, M. Alami, *Tetrahedron* 2010, 66, 3775-3787.
- [103] C. Mukai, H. Yamashita, T. Ichiryu, M. Hanaoka, *Tetrahedron* 2000, 56, 2203-2209.
- [104] G. Váradi, I. Vecsei, A. Vizi-Orosz, G. Pályi, A. G. Massey, J. Organomet. Chem.
 1976, 114, 213-217.
- [105] T. L. Amyes, S. T. Diver, J. P. Richard, F. M. Rivas, K. Toth, J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 4366-4374.
- [106] Z. Wang, J. Wu, Tetrahedron 2008, 64, 1736-1742.
- [107] S. Thorand, N. Krause, J. Org. Chem. 1998, 63, 8551-8553.
- [108] E. J. Yoo, S. Chang, Org. Lett. 2008, 10, 1163-1166.
- [109] a) J. B. Brenneman, R. Machauer, S. F. Martin, *Tetrahedron* 2004, 60, 7301-7314; b)
 H. D. Dickson, S. C. Smith, K. W. Hinkle, *Tetrahedron Lett.* 2004, 45, 5597-5599; c)
 G. J. Roth, B. Liepold, S. G. Müller, H. J. Bestmann, *Synthesis* 2004, 2004, 59-62; d)
 D. F. Taber, S. Bai, P.-F. Guo, *Tetrahedron Lett.* 2008, 49, 6904-6906.
- [110] a) H. J. Bestmann, K. Li, *Chem. Ber.* 1982, *115*, 828-831; b) E. J. Corey, P. L. Fuchs, *Tetrahedron Lett.* 1972, *13*, 3769-3772; c) F. Eymery, B. Iorga, P. Savignac, *Synthesis* 2000, *2000*, 185-213; d) P. Michel, D. Gennet, A. Rassat, *Tetrahedron Lett.* 1999, *40*, 8575-8578.
- [111] a) S. Müller, B. Liepold, G. J. Roth, H. J. Bestmann, *Synlett* 1996, 1996, 521-522; b)
 S. Ohira, *Synth. Commun.* 1989, 19, 561-564.
- [112] J. Pietruszka, A. Witt, Synthesis 2006, 2006, 4266-4268.
- [113] a) T. Miyagi, Y. Hari, T. Aoyama, *Tetrahedron Lett.* 2004, 45, 6303-6305; b) Y. Hari,
 T. Kanie, T. Aoyama, *Tetrahedron Lett.* 2006, 47, 1137-1139.
- [114] S. Roller, H. Zhou, R. Haag, Mol. Diversity 2005, 9, 305-316.
- [115] R. E. Giudici, A. H. Hoveyda, J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 3824-3825.
- [116] S.-. G. M. Sheldrick, Universität Göttingen.