

Beiträge zur Entwicklung und Anwendung von Metathesekatalysatoren

vorgelegt von
Diplom-Chemiker Stefan Eibauer
aus Straubing

der Fakultät II - Mathematik und Naturwissenschaften
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 Bericht: Prof. Dr. rer. nat. Siegfried Blechert
Zweiter Bericht: Prof. Dr. rer. nat. Karola Rück-Braun

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 20. Juni 2008

Berlin 2008

D83

Zusammenfassung

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wird ein neuer Reaktionsprozess entwickelt, der eine Metathese mit einer Dihydroxylierung der entstandenen Doppelbindung in einem Eintopfverfahren verbindet. Mit der RCM-Dihydroxylierungs-Sequenz konnten eine Reihe von Dienen in die entsprechenden *cis*-Dirole mit moderaten bis sehr guten Ausbeuten umgesetzt werden. Durch die hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen ergeben sich viele neue Möglichkeiten im Bereich der Naturstoffsynthese. Zusätzlich zur RCM konnte auch an drei Beispielen die Übertragung des neuen Verfahrens auf die CM erfolgreich gezeigt werden. Insbesondere die Kombination zweier katalytischer Prozesse unter dem Einsatz von nur einer Rutheniumquelle macht diese Reaktion interessant.

Mit den Komplexen **[Ru-19]** und **[Ru-20]** werden im zweiten Kapitel dieser Arbeit erstmals zwei pyridylsubstituierte Katalysatoren für die Olefinmetathese synthetisiert. Die ungewöhnliche Aufspaltung in den NMR-Spektren (^1H , ^{13}C und ^{31}P) bei RT ist möglicherweise ein Hinweis für das Vorhandensein von Rotationsisomeren.

Die Kristallstrukturanalyse von **[Ru-19]** zeigt eine deutliche Ähnlichkeit zum *Grubbs*-Katalysator der zweiten Generation **[Ru-3]**. Erste Aktivitäts- sowie Effizienzuntersuchungen zeigen die Eignung von **[Ru-19]** und **[Ru-20]** für die Olefinmetathese.

Durch die Zugabe von Trifluoressigsäure ließ sich **[Ru-19]** in seiner Aktivität nahezu vollständig deaktivieren. Durch die Zugabe einer Base konnte die Katalysatorfähigkeit wieder teilweise hergestellt werden. Dadurch wurde die Möglichkeit einer Schaltbarkeit der Katalysatorwirkung von **[Ru-19]** gezeigt.

In Kapitel 3 werden mit den Metallkomplexen **[Ru-21]**, **[Ru-24]**, **[Ru-25]** und **[Ru-26]** vier neue chirale Katalysatoren für den Einsatz in der asymmetrischen Olefinmetathese vorgestellt. Die synthetisierten Katalysatoren wurden NMR-spektroskopisch charakterisiert. Aufspaltungen in den NMR-Signalen deuten auf die Existenz zweier diastereomerer Strukturen hin. Verbindung **[Ru-24]** konnte zusätzlich anhand einer Röntgenstruktur untersucht werden.

Die Metatheseaktivität der synthetisierten Rutheniumkomplexe bei der RCM von DEDAM bei RT liegt unter der der käuflich erhältlichen Systeme **[Ru-3]** und **[Ru-4]**. Bei der RCM von Diallyltosylamid (**57**) konnte ein deutlicher Lösemittelleffekt bei der Reaktion mit den Katalysatoren **[Ru-24]** und **[Ru-25]** festgestellt werden. So wurde durch die Verwendung von Toluol statt CH₂Cl₂ bei 40 °C ein um den Faktor 3.5 höherer Umsatz beobachtet. Katalysator **[Ru-24]** zeigte bei der diastereoselektiven RCM von **75** die höchste bisher berichtete Diastereoselektivität.

Im letzten Kapitel wird die erfolgreiche Anwendung der neuen asymmetrischen Katalysatoren **[Ru-21]**, **[Ru-24]**, **[Ru-25]** und **[Ru-26]** in der AROM/CM gezeigt. Mit 83 % ee konnte der höchste mit einzähnigen NHC-Rutheniumkomplexen erzielte Enantiomerenüberschuss bei derartigen Transformationen erhalten werden.

Bemerkenswerterweise konnten auch für die Olefine **94** sowie **95**, welche bisher nur mit dem *Hoveyda*-System (**[Ru-15]**/**[Ru-16]**) umgesetzt wurden, Enantioselektivitäten gemessen werden. Mit den Verbindungen **101**, **102** und **103** wurden neben den bekannten Startverbindungen zusätzlich neue Substrate entwickelt und getestet. Das beste Resultat mit einer Ausbeute von 89 % und Enantiomerenüberschüssen von 72 % (Isomer 1) bzw. 70 % (Isomer 2) lieferte die Umsetzung von **102** mit Allyltrimethylsilan.

Mit dem Einsatz von Essigsäurehex-5-enylester sowie Allyltrimethylsilan als Kreuzpartner wurde gezeigt, dass hohe Enantioselektivitäten auch unabhängig von der Verwendung von Styrenen als Reaktionspartner möglich sind.

Vor allem die bei der AROM/CM mit **101** sowie **102** beobachteten kurzen Reaktionszeiten von zwei Stunden, welche auf eine hohe Reaktivität schließen lassen, eröffnen die Möglichkeit vielfältiger Optimierungen.

Die vorliegende Arbeit wurde unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Siegfried Blechert in der Zeit von Januar 2005 bis Mai 2008 am Institut für Chemie der Fakultät II der Technischen Universität Berlin angefertigt.



Herrn Prof. Dr. Blechert danke ich für die hervorragenden Arbeitsbedingungen, die freundliche und engagierte Betreuung und das in mich gesetzte Vertrauen bei der Durchführung dieser Arbeit.

Frau Prof. Dr. Karola Rück-Braun danke ich sehr für die bereitwillige Übernahme der zweiten Berichterstattung.

Bei allen gegenwärtigen und ehemaligen Arbeitskollegen möchte ich mich für das angenehme Arbeitsklima und die stete Hilfsbereitschaft bedanken. Besonders hervorzuheben sind hierbei meine Laborkollegen Marko Eck, Marta Porta, Daniel Rost und Kati Vehlow. Prof. Dr. Timm Graening möchte ich dafür danken, dass er mir stets mit wertvollen Ratschlägen hilfreich zur Seite stand.

Für das Korrekturlesen der Arbeit bedanke ich mich bei Mustafa Biyikal, Christian Bleschke, Daniel Rost, Frauke Thrun, Sascha Tiede und Jochen Weckesser.

Allen technischen und wissenschaftlichen Angestellten des Institutes für Chemie danke ich für die gute Zusammenarbeit. Besonders möchte ich mich bei Barbara Becker, Michael Grenz, Roswitha Hentschel, Marianne Lehmann, Dr. Dietmar Spindler, Monika Ulrich und Dr. Reinhard Zeisberg bedanken.

Ein spezieller Dank ergeht auch an die Friedrich-Naumann-Stiftung für die Freiheit für die große finanzielle und ideelle Förderung.

Ganz besonders dankbar bin ich meinen Eltern, die mich in jeder Hinsicht in meiner Ausbildung unterstützten und dadurch die Fertigstellung dieser Arbeit ermöglichten. Meinen Freunden, meinem Bruder Martin sowie meiner Freundin Maren danke ich für die große moralische Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

I. Einleitung.....	1
II. Allgemeiner Teil.....	9
Kapitel 1: Sequenzielle Katalyse: eine Metathese-Dihydroxylierungs-Sequenz.....	9
1.1 Zielstellung und Konzept.....	9
1.2 Ringschlussmetathese-Dihydroxylierungs-Sequenz.....	10
1.3 Kreuzmetathese-Dihydroxylierungs-Sequenz.....	14
1.4 Zusammenfassung.....	16
Kapitel 2: Rutheniumkatalysatoren auf Basis pyridylsubstituierter NHC-Liganden....	17
2.1 Zielstellung und Konzept.....	17
2.2 Synthese der gesättigten Imidazoliumsalze.....	20
2.2.1 Synthese von 1,3-Bis-(2,4,6-trimethyl-pyridin-3-yl)-4,5-dihydro-3H-	
imidazol-1-ium tetrafluoroborat (36).....	20
2.2.2 Vorstudien zur Synthese von 1,3-Bis-(3,5-dimethyl-pyridin-4-yl)-4,5-	
dihydro-3H-imidazol-1-ium tetrafluoroborat (45).....	22
2.2.3 Vorstudien zur Synthese von 1,3-Bis-(pyridin-2-yl)-4,5-dihydro-3H-	
imidazol-1-ium tetrafluoroborat (50).....	23
2.3 Synthese und Charakterisierung der Rutheniumkomplexe.....	24
2.4 Metatheseaktivität, Schaltbarkeit und Alkylierung der Rutheniumkomplexe....	30
2.5 Zusammenfassung.....	35
Kapitel 3: Entwicklung von Rutheniumkatalysatoren für die asymmetrische	
Olefinmetathese.....	37
3.1 Zielstellung und Konzept.....	37
3.2 Synthese des chiralen Imidazoliumsalzes.....	39
3.3 Synthese und Charakterisierung der Rutheniumkomplexe.....	42
3.4 Metatheseaktivität der Rutheniumkomplexe.....	48
3.5 Variation des N-Arylsubstituenten.....	52
3.6 Zusammenfassung.....	55

Kapitel 4: Untersuchungen zur asymmetrischen Ringöffnungskreuzmetathese.....	57
4.1 Zielstellung und Konzept.....	57
4.2 Untersuchungen an literaturbekannten Substraten.....	59
4.2.1 AROM/CM mit 4-Oxa-tricyclo[5.2.1.0 ^{2,6}]dec-8-en-3,5-dion (90).....	60
4.2.2 AROM/CM mit (1-Methyl-cycloprop-2-enyl)-benzol (94).....	63
4.2.3 AROM/CM mit 8-Oxa-bicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-ol (95).....	64
4.3. Neue Substrate für die AROM/CM.....	64
4.3.1 AROM/CM mit 2,3,3a,4,7,7a-Hexahydro-1H-4,7-methano-inden (101).....	65
4.3.2 AROM/CM mit 4-(Toluen-4-sulfonyl)-4-aza-tricyclo[5.2.1.0 ^{2,6}]dec-8-en (102).....	66
4.3.3 AROM/CM mit Bicyclo[4.2.0]oct-7-ene-2,5-dion (103).....	69
4.4 Diskussion der Ergebnisse.....	70
4.5 Zusammenfassung.....	74
III. Experimenteller Teil.....	77
1. Allgemeines.....	77
2. Verbindungen aus Kapitel 1: Sequenzielle Katalyse: eine Metathese- Dihydroxylierungs-Sequenz.....	80
3. Verbindungen aus Kapitel 2: Rutheniumkatalysatoren auf Basis pyridylsubstituierter NHC-Liganden.....	91
4. Verbindungen aus Kapitel 3: Entwicklung von Rutheniumkatalysatoren für die asymmetrische Olefinmetathese.....	96
5. Verbindungen aus Kapitel 4: Untersuchungen zur asymmetrischen Ringöffnungskreuzmetathese.....	117
IV. Anhang.....	137
1. Abkürzungsverzeichnis.....	137
2. Kristallographische Daten.....	139
2.1 Verbindung [Ru-19].....	139
2.2 Verbindung [Ru-24].....	153
3. Literaturverzeichnis.....	161

I. Einleitung

Die Erfolgsgeschichte der Olefinmetathese hat die moderne organische Synthesechemie wie nur wenige andere Reaktionen geprägt.¹ Entscheidend dabei war die Entwicklung immer neuer Katalysatoren mit verbesserten Eigenschaften.² Dabei sind es neben den Molybdänkatalysatoren vor allem die Rutheniumkomplexe, welche im Mittelpunkt aktueller Forschung stehen. Als Meilensteine der Entwicklung sind dabei die mittlerweile käuflichen Katalysatoren **[Ru-1]** – **[Ru-4]**³ zu sehen (Abbildung 1). Sie stellen in vielen Fällen die Basis neuer Modifizierungen dar, deren Ziel es ist a) die Katalysatoraktivität und -effizienz, b) die Selektivität und Anwendungsbreite sowie c) die Abtrennbarkeit und Wiederverwendbarkeit zu verbessern.

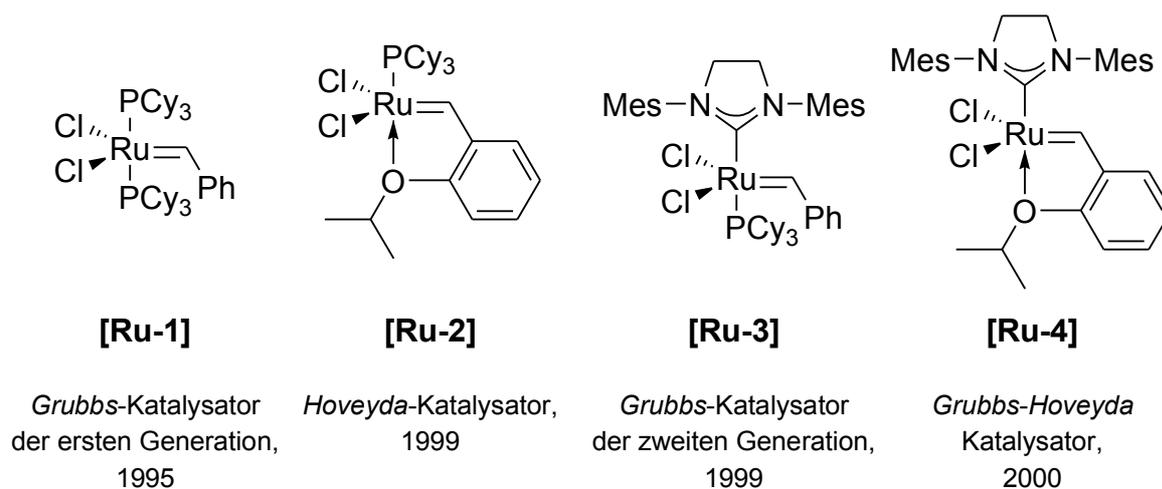


Abbildung 1. Käufliche Ruthenium-Metathesekatalysatoren.

Im Allgemeinen ist es schwierig Aktivitäten und Selektivitäten verschiedener Katalysatoren miteinander zu vergleichen, da sie sehr von der Art der Metathese sowie des Substrats abhängig sind.⁴ Eine standardisierte Klassifizierung⁵ ist deshalb nur für einfache Substrate möglich und kann nicht in allen Fällen auf komplexere Probleme übertragen werden. Aus diesem Grund gibt es keinen Katalysator der Wahl, vielmehr ist man auf der Suche nach speziellen Katalysatoren für spezifische Problemstellungen.

So konnte beispielsweise durch die Verringerung des räumlichen Anspruchs am *N*-heterocyclischen Carben (NHC)-Liganden die Effizienz bei der Reaktion sterisch

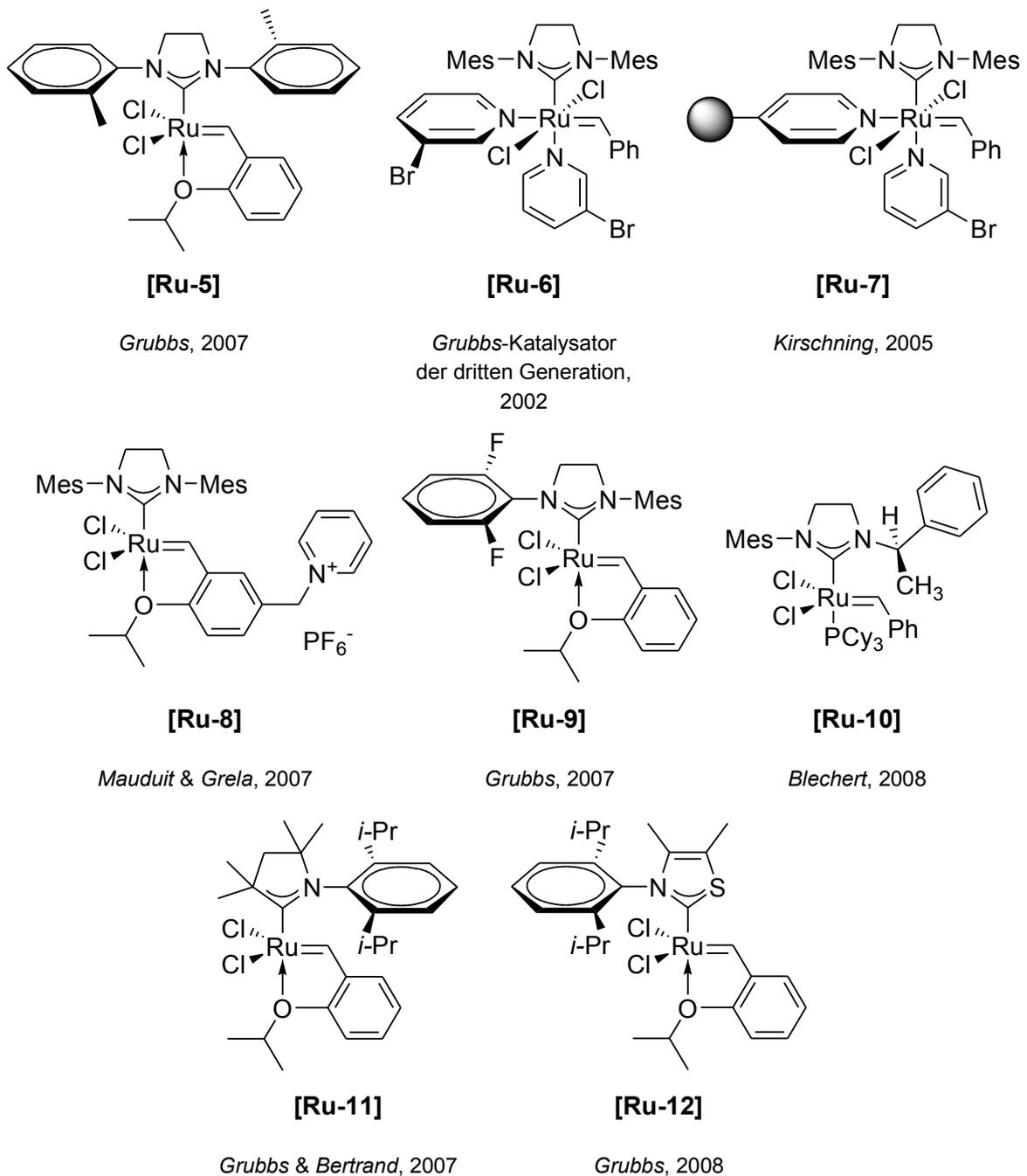


Abbildung 2. Neue Katalysatorsysteme.

anspruchsvoller Substrate in der Ringschlussmetathese (RCM) sowie bei der Kreuzmetathese (CM) deutlich erhöht werden (Katalysator [Ru-5], Abbildung 2).⁶

Im Bezug auf die industrielle Anwendung der Olefinmetathese vor allem in der Arzneimittelforschung spielt die Abtrennung des Rutheniumkatalysators bzw. seiner

Zersetzungsprodukte eine entscheidende Rolle. Aus diesem Grund gibt es eine Reihe von Veröffentlichungen, in denen die Immobilisierung des Katalysatorsystems auf unterschiedlichen Medien, wie festen und löslichen Polymeren, fluorigen Phasen, ionischen Flüssigkeiten oder superkritischem Kohlenstoffdioxid beschrieben wird.⁷ Ein Beispiel ist die Synthese der auf Polyvinylpyridin immobilisierten Variante des schnell initiiierenden *Grubbs*-Katalysators der dritten Generation **[Ru-6]**,⁸ welche nach Filtration mehrmals mit nur wenig geringerer Ausbeute wieder verwendet werden konnte (Katalysator **[Ru-7]**).⁹ *Mauduit et al.* publizierten den Präkatalysator **[Ru-8]**, welcher durch die Einführung einer polaren Ammoniumgruppe als elektronenziehenden und damit aktivierenden Substituenten nicht nur eine hohe Aktivität sondern auch veränderte physikalischen Eigenschaften besitzt.¹⁰ So zeigt der Katalysator eine starke Affinität zu Kieselgel, was zu einer sehr geringen Ruthenium-Kontamination des Syntheseprodukts nach Säulenchromatographie führt. Außerdem lässt er die Reaktion in wässrigen Medien sowie ionischen Flüssigkeiten zu und erlaubt durch die Verwendung eines Zweiphasensystems die mehrmalige Wiederverwendung.

Eine weitere Entwicklung der letzten Jahre ist die Synthese von Katalysatoren mit unsymmetrischen NHC-Liganden.¹¹ Die Einführung eines Difluorphenyl-Substituenten anstelle einer Mesitylgruppe resultierte beispielsweise in einer erhöhten Aktivität bei RCM-Reaktionen sowie in einer verbesserten *E/Z*-Selektivität bei der CM (Katalysator **[Ru-9]**).¹² In einem Beispiel aus unserer Arbeitsgruppe konnte der unsymmetrische, chirale Katalysator **[Ru-10]** erfolgreich in der alternierenden Copolymerisation, ein Konzept, welches vor allem für die Entwicklung neuer polymerer Materialien von großem Interesse ist, eingesetzt werden.¹³ Eine neue Klasse der unsymmetrischen Liganden stellen sowohl die zyklischen Alkylaminocarbone (CAACs) als auch die Thiazol-2-yliden-Carbene dar, deren Rutheniumkomplexe ebenfalls erfolgreich in Metathesereaktionen eingesetzt wurden (als Beispiel die Katalysatoren **[Ru-11]**¹⁴ und **[Ru-12]**¹⁵).

Trotz aller Bemühungen sind der Metathesereaktion in der Praxis aber noch häufig Grenzen gesetzt. Neben der in vielen Fällen notwendigen hohen Katalysatormenge bereiten vor allem die Synthese hoch substituierter Doppelbindungen sowie die Steuerung der *E/Z*-Selektivitäten bei der CM sowie bei der RCM größerer Ringe Probleme.

Dabei steckt vor allem die Entwicklung effizienter chiraler Katalysatoren für asymmetrische Prozesse noch in den Kinderschuhen. So gibt es nur eine überschaubare Anzahl von Molybdän- und Rutheniumkomplexen, welche erfolgreich bei der

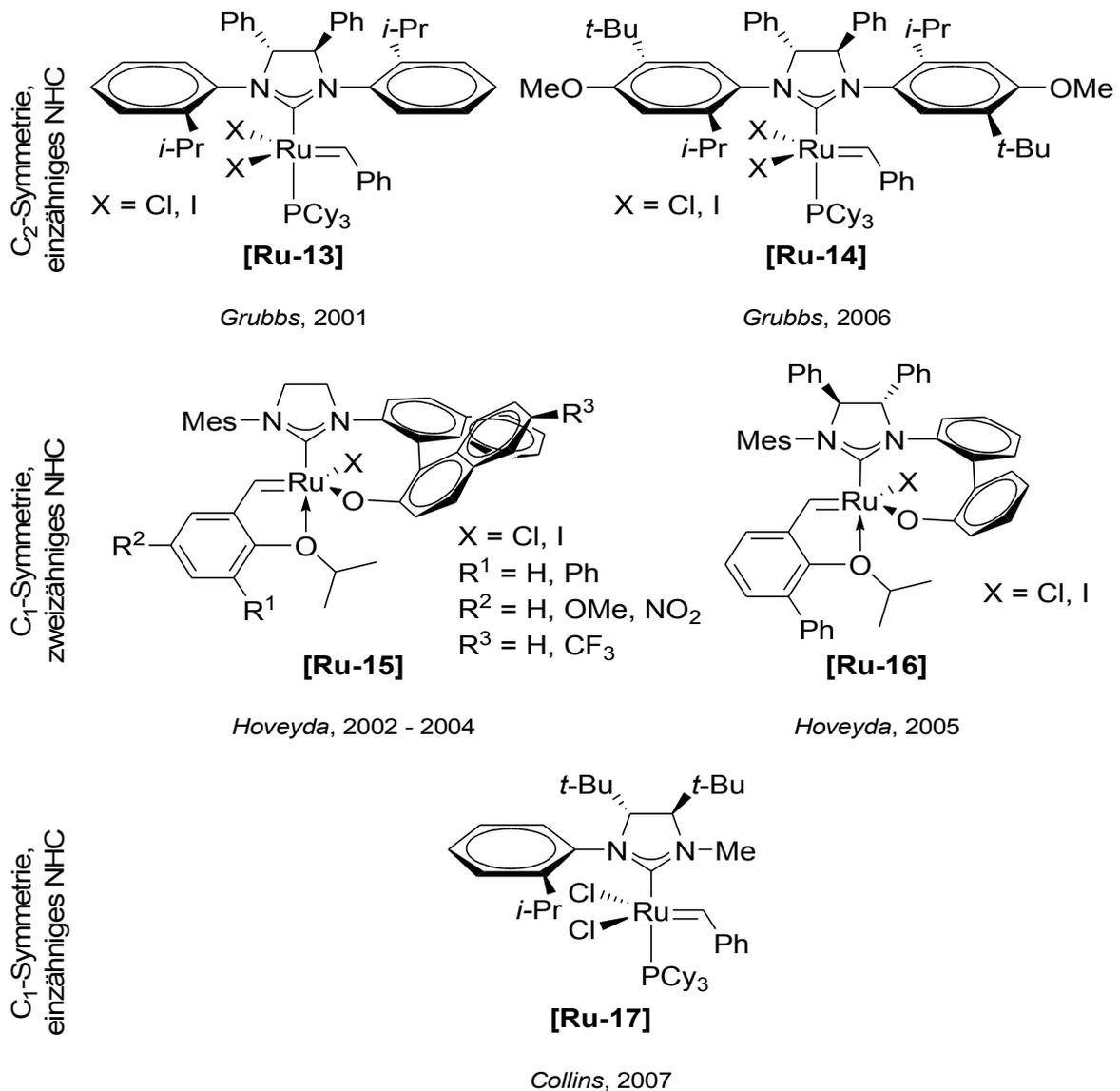


Abbildung 3. Chirale Ruthenium-Metathesekatalysatoren.

asymmetrischen Ringschlussmetathese (ARCM), der asymmetrischen Ringöffnungskreuzmetathese (AROM/CM) sowie der asymmetrischen Ringöffnung-Ringschlussmetathese (AROM/RCM) mit einfachen Modellsubstraten eingesetzt werden konnten.

Mit der Veröffentlichung von **[Ru-13]** (Abbildung 3) wurde der erste enantioselektive Ruthenium-Metathesekatalysator publiziert und in der ARCM mit hohem Enantiomerenüberschuss eingesetzt.¹⁶ Wie später theoretisch belegt wurde,¹⁷ konnte ein direkter Zusammenhang zwischen Substitutionsmuster am eingesetzten Olefin und Enantiomerenüberschuss des Produkts hergestellt werden. Der ebenfalls C₂-symmetrische Katalysator **[Ru-14]** stellt eine Weiterentwicklung mit verbesserter Enantiokontrolle sowie erweitertem Anwendungsspektrum dar, u. a. konnte hiermit die erste asymmetrische CM realisiert werden.¹⁸

Mit dem Ziel einer direkten Übertragung der Stereoinformation auf das Metallzentrum wurde der zweizählige C₁-symmetrische Katalysator **[Ru-15]** entwickelt.¹⁹ Die durch den Ersatz eines Chloridliganden durch die sperrige Aryloxygruppe hervorgerufene geringere Metatheseaktivität wurde durch den Einsatz von schneller initiiierenden Styrencarbenen, wie sie in Arbeiten von *Blechert*²⁰ und *Grela*²¹ beschrieben wurden, zusammen mit einer kleinen Modifikation der Binaphtholeinheit wieder kompensiert. Im Vergleich dazu zeichnet sich Katalysator **[Ru-16]** vor allem durch die wesentlich vereinfachte Synthese des chiralen Liganden aus.²² Das Problem der geringeren Stabilität wird durch die *in situ* Herstellung aus dem entsprechenden Silberkomplex beim Einsatz in der Metathesereaktion elegant umgangen.

Mit **[Ru-17]** wurde erstmals ein asymmetrischer einzähliger Ligand veröffentlicht, welcher die Chiralität lediglich über einen Stickstoffsubstituenten auf das aktive Zentrum überträgt.²³ Im Vergleich zu Katalysator **[Ru-13]** konnte zudem eine erhöhte Reaktivität bei der ARCM verschiedener Triene festgestellt werden. Die entsprechenden Enantiomerenüberschüsse hingegen variierten in Abhängigkeit vom Substrat zwischen deutlich höher und deutlich geringer. Dies zeigt, dass sich, wie in der Literatur schon für den Vergleich zwischen chiralen Ru- und Mo-Katalysatoren beschrieben,²⁴ die entwickelten Systeme in vielen Fällen komplementär zueinander bezüglich Reaktivität sowie Enantioselektivität verhalten.

Bei der Entwicklung neuer Reaktionen richtet man das Hauptaugenmerk jedoch nicht immer nur auf die Effizienz des Katalysators, vielmehr sollen mehrere Reaktionsschritte in nur einem Arbeitsgang und mit nur einer Katalysatorquelle realisiert werden. So ist es möglich durch die Kombination verschiedener Metatheseschritte relativ einfache Ausgangsverbindungen im Eintopfverfahren in komplexe Strukturen zu verwandeln.

Speziell die Ringumlagerungsmetathese (RRM) hat sich hier als eine effiziente Methode bei der Synthese von Naturstoffen etabliert.²⁵

Parallel dazu steigt die Anzahl an Veröffentlichungen, in denen zwei oder mehrere unterschiedliche Ruthenium-katalysierte Transformationen miteinander kombiniert werden. Ein sehr frühes und gleichzeitig eines der beeindruckendsten Beispiele für eine derartige Reaktionssequenz ist die von *Grubbs et al.* beschriebene Synthese von (*R*)-(-)-Muscon. Hier ist es gelungen, drei Reaktionen – eine RCM, eine Transferhydrierung und eine Hydrierung – mit nur einer Rutheniumquelle zu katalysieren.²⁶ Die Arbeitsgruppen von *Snapper* und *Schmidt* berichten von der Synthese zyklischer Enolether und aliphatischer Ketone über eine RCM/Olefin-Isomerisierungs-Tandemreaktion katalysiert durch Katalysator **[Ru-1]**.^{27,28} Zu den aktuellen Beispielen zählen die RCM/ATRC (Atom Transfer Radical Cyclization)-Sequenz,²⁹ die RCM/Kharasch-Additions-Sequenz,³⁰ die Enin-Metathese/Cyclopropanierungs-Sequenz³¹ sowie die CM/Wittig-Olefinierungs-Sequenz.³²

Nicht zuletzt durch die Forschung der letzten Jahre findet die Olefinmetathese immer mehr Einsatz in der Naturstoffsynthese,³³ der Synthese von Heterocyclen³⁴ und der Polymerchemie.³⁵ Um diesen positiven Trend fortzusetzen, soll auch diese Arbeit einen Beitrag zur Weiterentwicklung der Metathesereaktion leisten.

So wird in Kapitel 1 eine Reaktionssequenz aus Metathese mit anschließender Dihydroxylierung der gebildeten Doppelbindung vorgestellt. Ziel war die Kombination zweier unterschiedlicher Ruthenium-katalysierter Reaktionen in einem Eintopfverfahren. Durch die Zugabe eines Oxidationsmittels im Anschluss an die Metathesereaktion sollte der metatheseaktive Katalysator in die oxidierende Spezies RuO₄ umgewandelt werden.

Mit der Synthese eines Metathesekatalysators auf Basis eines neuen pyridylsubstituierten NHC-Liganden beschäftigt sich Kapitel 2. Neben der Aktivität sollte vor allem eine mögliche Schaltbarkeit der Metathesetätigkeit durch Protonierung / Deprotonierung der neuen Stickstofffunktionalität überprüft werden.

Die Synthese neuer asymmetrischer Metathesekatalysatoren auf Basis von Tetrahydroimidazo[1,5-*a*]chinolin-Liganden ist Inhalt des dritten Kapitels. Dabei sollten sowohl der

chirale NHC-Ligand als auch die initiiierende Gruppe (PCy_3 vs. verschiedene Isopropoxystyrene) variiert werden. Durch das C_1 -symmetrische Ligandensystem sollte eine verbesserte Stereokontrolle bei asymmetrischen Metathesereaktionen erreicht werden.

Im vierten Kapitel sollten die in Kapitel 3 synthetisierten Katalysatoren auf ihre Fähigkeit in der AROM/CM getestet werden. Ziel ist sowohl der Vergleich mit bekannten Substraten als auch die Entwicklung neuer Modellreaktionen. In der Diskussion der erhaltenen Ergebnisse sollten Rückschlüsse auf die durchlaufenen Zwischenstufen gezogen werden.

II. Allgemeiner Teil

Kapitel 1: Sequenzielle Katalyse: eine Metathese-Dihydroxylierungs-Sequenz³⁶

1.1 Zielstellung und Konzept

Der Gebrauch von Ruthenium-Carbenkomplexen beschränkt sich nicht nur auf die Metathese von Olefinen. So bedient man sich auch in andern Feldern ihrer katalytischen Wirkung. Beispielsweise wurde **[Ru-1]** in der Kharasch-Addition eingesetzt.³⁷ Auch Hydrierungen, wie regiospezifische Reduktionen von Ketonen und Olefinen, Transferhydrierungen von Ketonen sowie Oxidationen durch die Dehydrierung von Alkoholen, katalysiert durch die Carbene **[Ru-1]** und **[Ru-3]** sind beschrieben.²⁶ Weitere Beispiele für den Einsatz von **[Ru-1]** und **[Ru-3]** als effiziente Katalysatoren stellen die Isomerisierung von Doppelbindungen sowie die Entschützung von Allylaminen dar.³⁸

Wie in der Einleitung beschrieben, konnten die oben genannten Beispiele auch zusammen mit der Metathese von Olefinen durchgeführt werden. In einer so genannten sequenziellen Katalyse versucht man zwei oder mehrere unterschiedliche Reaktionen miteinander zu vereinen und dabei nur einen Katalysator zu verwenden.³⁹

Im Rahmen dieser Arbeit sollte eine Metathese-Dihydroxylierungs-Sequenz entwickelt werden, welche eine RCM oder CM mit der *cis*-Dihydroxylierung der entstandenen Doppelbindung verbindet. Damit sollte der Zugang zu verschiedensten Diolen unter Einsatz von nur einer Metallquelle als Katalysatorvorstufe für zwei aufeinander folgende Reaktionen ermöglicht werden.

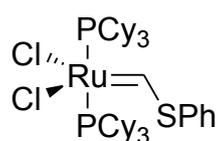
Zur Erzeugung der oxidierenden Spezies, RuO_4 , in verschiedenen Oxidationsreaktionen⁴⁰ wurden bereits eine Reihe von Rutheniumquellen, wie RuCl_3 ,⁴¹ RuO_2 ,⁴² $\text{RuCl}_2(\text{dppp})_2$,⁴³ $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$,⁴⁴ $\text{Ru}(\text{acac})_3$,⁴⁴ TPAP,⁴⁴ Ru/C ,⁴⁴ beschrieben. Die Methode der Wahl zur Dihydroxylierung von Doppelbindungen ist die *in situ* Erzeugung aus einer katalytischen

Menge $\text{RuCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ unter der Verwendung von NaIO_4 als stöchiometrischem Oxidationsmittel.⁴⁵ Soweit bekannt, wurden bis zum Zeitpunkt dieser Versuche⁴⁶ Ruthenium-Carbenkomplexe noch nicht für diese Zwecke eingesetzt.⁴⁷ Um eine schnelle *cis*-Dihydroxylierung zu erreichen, ist die Wahl des Lösungsmittelsystems von entscheidender Bedeutung, eine Mischung von EtOAc/MeCN/ H_2O im Verhältnis 3/3/1 erbrachte dabei die besten Ergebnisse.⁴⁸ Um störende Nebenreaktionen, speziell die Überoxidation, zu unterdrücken und somit die Hydrolyserate zu erhöhen, wurden Brønsted-Säuren und seit kurzem auch Lewis-Säuren eingesetzt.⁴⁹

So war die primäre Idee die Durchführung einer Rutheniumcarben-katalysierten Metathese mit anschließender Oxidation des Katalysators, um dadurch die entstandene Doppelbindung im selben Reaktionsgefäß und ohne Aufreinigung einer *cis*-Dihydroxylierung unterwerfen zu können.

1.2 Ringschlussmetathese-Dihydroxylierungs-Sequenz

In orientierenden Versuchen wurden die Ruthenium-Komplexe **[Ru-1]** - **[Ru-4]** sowie der ebenfalls käuflich erhältliche *Ciba*-Katalysator **[Ru-18]**⁵⁰ (Abbildung 4) als Präkatalysatoren für die Dihydroxylierung von Tetrahydropyridin **1** eingesetzt. Die hier



[Ru-18]

Ciba-Katalysator,
1996

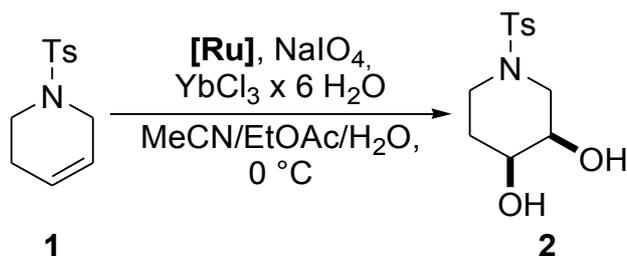
Abbildung 4.
Käuflich erhältlicher
Ciba-Katalysator:

beschriebenen Ergebnisse wurden dabei unter den folgenden Bedingungen erhalten: Das Olefin wurde zusammen mit 10 Mol% $\text{YbCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und 1.5 Mol% der Rutheniumquelle in einer 3/3/1 Mischung von EtOAc/MeCN/ H_2O gelöst und auf 0 °C gekühlt. Die Reaktion wurde dann anschließend durch Zugabe von 1.5 Äquivalenten NaIO_4 gestartet. Um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten musste dabei die heterogene Reaktionsmischung kräftig gerührt werden. Beendet wurde die Dihydroxylierung durch die Zugabe einer gesättigten, wässrigen $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung. Der Verlauf der Reaktion wurde durch Dünnschichtchromatographie verfolgt.

Wie Tabelle 1 zeigt, führten alle Katalysatoren **[Ru-1]** – **[Ru-4]** sowie **[Ru-18]** zum gewünschten *cis*-Diol **2**. Die besten Ausbeuten und die kürzesten Reaktionszeiten lieferten dabei der *Grubbs*-Katalysator der ersten Generation, der *Ciba*-Katalysator sowie

der *Hoveyda*-Katalysator (Einträge 1 – 3). Bei den Katalysatoren **[Ru-3]** und **[Ru-4]** könnten die geringeren Ausbeuten und längeren Reaktionszeiten eine Folge der starken Bindungsverhältnisse zwischen dem NHC-Liganden und dem Rutheniummetall sein. Diese führen möglicherweise zu einer verlangsamten Bildung der oxidativen Spezies.⁴⁴

Tabelle 1. Ergebnisse der Dihydroxylierung von **1**.



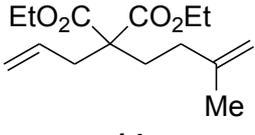
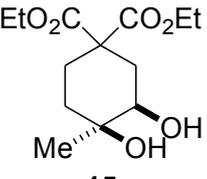
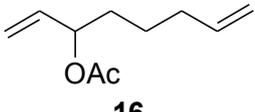
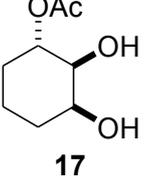
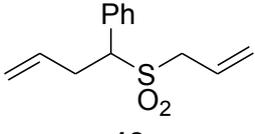
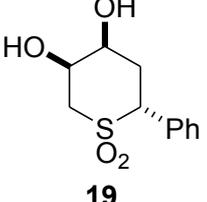
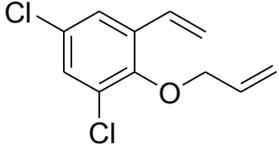
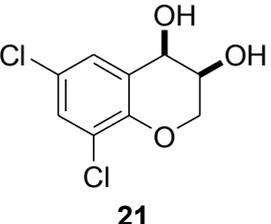
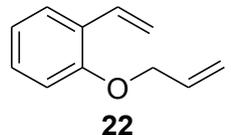
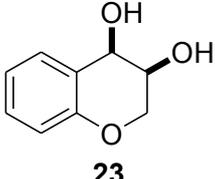
Nr.	Katalysator	t [Min]	Ausbeute [%] ^a
1	[Ru-1]	10	81
2	[Ru-18]	10	81
3	[Ru-2]	10	88
4	[Ru-3]	30	63
5	[Ru-4]	40	63

[a] Isoliertes Produkt.

Nach diesen anfänglichen Versuchen wurde die Durchführung einer Eintopf-Reaktion bestehend aus einer RCM und einer Dihydroxylierung unter der Verwendung von Katalysator **[Ru-1]** versucht. Eine Reihe von Dienen wurden mit 1 Mol% **[Ru-1]** versetzt und in Dichlormethan am Rückfluss erhitzt. Da sich in ersten Versuchen herausstellte, dass selbst geringe Mengen an Dichlormethan die Ausbeute der Dihydroxylierung negativ beeinflussen, wurde das Lösungsmittel nach der vollständigen Metathese am Vakuum entfernt. Die eingedampfte Reaktionsmischung wurde anschließend in einer 3/3/1 Mischung aus EtOAc/MeCN/H₂O gelöst, auf 0 °C gekühlt und mit 10 Mol% YbCl₃ x 6 H₂O sowie 1.2 - 1.6 Äquivalenten NaIO₄ versetzt. In der Regel waren die Reaktionen nach kurzer Zeit beendet und das gewünschte *cis*-Diol konnte in moderaten bis sehr guten Ausbeuten erhalten werden (Tabelle 2). Beachtlich ist die Bandbreite an funktionellen Gruppen, welche unter den Reaktionsbedingungen toleriert werden.

Tabelle 2. Sequenz aus RCM und Dihydroxylierung unter Verwendung von Katalysator **[Ru-1]**.

Nr.	Edukt	eq. NaIO ₄	Produkt	t [Min] ^a	Ausbeute [%] ^b
1		1.2		60/10	88
2		1.4		60/20	88
3		1.3		60/40	70
4		1.2		60/10	71
5		1.6		60/40	21
6		1.4		60/20	74

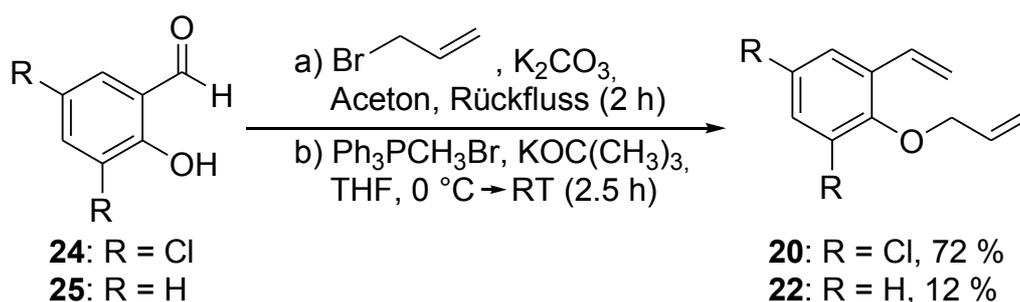
7		1.6		12 h/40	46 ^c
8		1.4		60/25	49
9		1.6		120/20	49 ^c
10		1.6		60/30	63
11		1.6		60/35	33

[a] Reaktionszeit RCM/Dihydroxylierung; [b] Isoliertes Produkt; [c] Reaktion unter Verwendung von 2.0 Mol% [Ru-1].

Die Stereochemie der erzielten *cis*-1,2-Diole wurde durch ¹H NMR-Kopplungskonstanten, durch nOe-Experimente sowie bei bekannten Verbindungen durch den Vergleich mit den Literaturdaten nachgewiesen. In den meisten Fällen korreliert die erzielte Ausbeute mit der Reaktionszeit der Dihydroxylierung. Dabei führten kürzere Reaktionszeiten in der Regel zu höheren Ausbeuten. Für die Einträge 1 und 4 in Tabelle 2 wurden 1.2 Äquivalente NaIO₄ eingesetzt, während in manchen Fällen, wie bei den Einträgen 2 und 5, bis zu 1.6 Äquivalente notwendig waren, um vollständigen Umsatz zu erzielen. Vergleicht man die Einträge 10 und 11 miteinander, scheint die Elektronendichte der Doppelbindung einen Einfluss auf die Dihydroxylierung zu haben. So führte die elektronenarme Doppelbindung zu der höheren Ausbeute an Dihydroxylierungsprodukt.

Wurden Diene mit einem Stereozentrum eingesetzt, so erfolgte die Dihydroxylierung mit hervorragenden Stereoselektivitäten (24/1 zugunsten des *trans*-Produkts bei Eintrag 8 sowie 28/1 zugunsten des *trans*-Produkts bei Eintrag 9). Die hohen Diastereoselektivitäten sind in Übereinstimmung mit bisherigen Beobachtungen.⁵¹ Eine Ausnahme stellt dabei das Allylglycin-Derivat **5** (Eintrag 2) dar, hier wurde eine 4/5 Mischung der Diastereomeren erhalten. Wie die Einträge 3 und 7 zeigen, konnten auch dreifach substituierte Doppelbindungen eingesetzt werden, was die Bandbreite möglicher Substraten für die neue Reaktionssequenz erweitert.

Die Substrate **3** – **18** wurden nach Standardmethoden synthetisiert bzw. waren schon innerhalb des Arbeitskreises verfügbar. Die Substrate **20** und **22** wurden nach literaturbekannter Methode in einem zweistufigem Prozess aus den entsprechenden Salicylaldehyden in einer Gesamtausbeute von 72 % bzw. 12 % hergestellt (Schema 1).⁵²

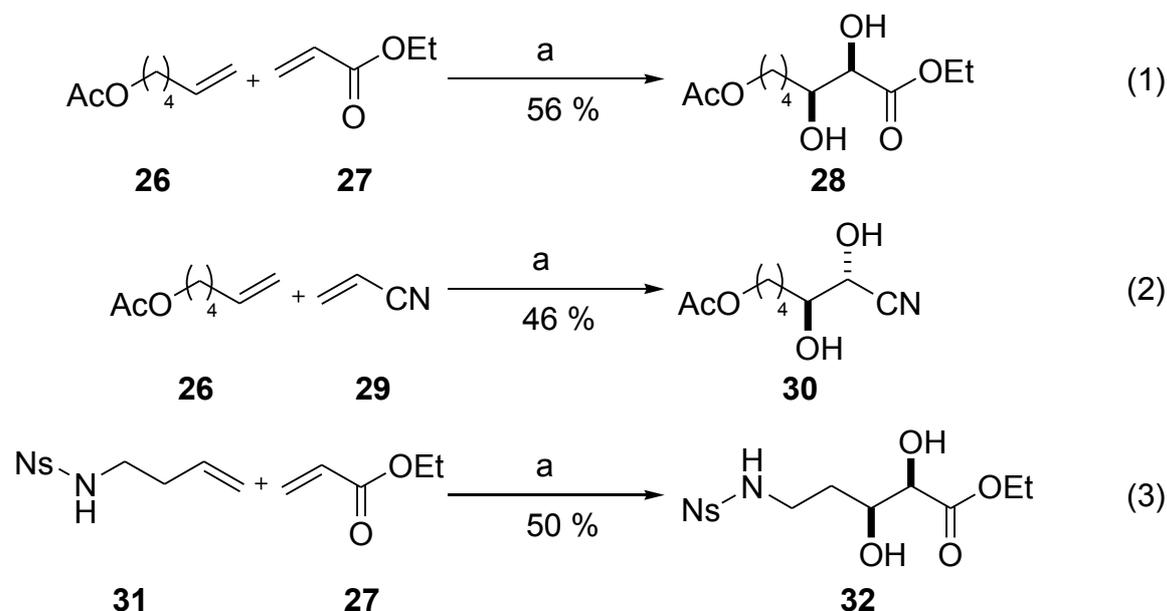


Schema 1. Synthese der Substrate 20 und 22.

1.3 Kreuzmetathese-Dihydroxylierungs-Sequenz

Der nächste Schritt war die Durchführung einer Reaktionssequenz aus CM und Dihydroxylierung. Dabei fiel die Wahl auf Substrate, welche sowohl gute Ausbeuten als auch gute Selektivitäten bei der Kreuzmetathese liefern.⁵³ Es stellte sich heraus, dass in diesen Fällen leicht modifizierte Reaktionsbedingungen zu besseren Resultaten führten. So wurde als Metallquelle der *Grubbs-Hoveyda* Katalysator [**Ru-4**] (2.5 - 3.0 Mol%) verwendet, da sich dieser als effizienter Katalysator für die CM elektronenarmer Olefine erwiesen hat.⁵⁴ Die Menge an $\text{YbCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ wurde auf 15 Mol% erhöht. Für die

Reaktionen 1 und 3 in Schema 2 wurde eine (1:1)-Mischung der beiden Kupplungspartner eingesetzt. Für Reaktion 2 wurden 3 Äquivalente Acrylnitril eingesetzt, der Überschuss des Substrates wurde jedoch vor Beginn der Dihydroxylierung zusammen mit dem Dichlormethan im Vakuum entfernt.



Schema 2. Sequenz aus CM und Dihydroxylierung mit dem Katalysator **[Ru-4]**. a) 1. **[Ru-4]** (2.5 – 3.0 Mol%), CH_2Cl_2 , Rückfluss; 2. NaIO_4 , $\text{YbCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{EtOAc}/\text{H}_2\text{O}$, 0 °C.

In allen drei Fällen wurde das Diol erhalten, wenngleich die Gesamtausbeuten niedriger waren als bei der RCM-Dihydroxylierungs-Sequenz. Dies ist möglicherweise auf den Einsatz von Katalysator **[Ru-4]** zurückzuführen, welcher sich als weniger effizient bei der Dihydroxylierung von Doppelbindungen gezeigt hat (siehe oben). Als Folge wurden für die Bildung der Dirole längere Reaktionszeiten von bis zu 2 Stunden (Reaktion 2) beobachtet. Das gewünschte Produkt in Gleichung 3 konnte hingegen schon nach 10 Minuten Dihydroxylierung erhalten werden. Reaktion 2 lieferte das Produkt als 3:1 Mischung der beiden Diastereomere. Dies ist in Übereinstimmung mit der Beobachtung, dass die CM von Acrylnitril mit ähnlichen Substraten eine Mischung der geometrischen Isomere mit einem Überschuss an *Z*-Isomer ergibt.^{54a}

1.4 Zusammenfassung

Insgesamt wurde ein neuer Reaktionsprozess entwickelt, der eine Metathese mit einer Dihydroxylierung der entstandenen Doppelbindung in einem Eintopfverfahren verbindet. Mit der RCM-Dihydroxylierungs-Sequenz konnten eine Reihe von Dienen in die entsprechenden *cis*-Dirole mit moderaten bis sehr guten Ausbeuten umgesetzt werden. Durch die hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen ergeben sich viele neue Möglichkeiten im Bereich der Naturstoffsynthese. Zusätzlich zur RCM konnte auch an drei Beispielen die Übertragung des neuen Verfahrens auf die CM erfolgreich gezeigt werden. Insbesondere die Kombination zweier katalytischer Prozesse unter dem Einsatz von nur einer Rutheniumquelle macht diese Reaktion interessant.

Kapitel 2: Rutheniumkatalysatoren auf Basis pyridylsubstituierter NHC-Liganden

2.1 Zielstellung und Konzept

Die Einführung von Rutheniumkatalysatoren mit *N*-heterocyclischen Carben (NHC)-Liganden gilt als großer Durchbruch im Bereich der Metathesechemie.² NHCs sind starke σ -Donor- und gleichzeitig schwache π -Akzeptorliganden, welche sich durch ihre starke Bindung zum Metallzentrum auszeichnen. Sie stabilisieren dadurch sowohl den 14-Elektronen-Übergangszustand als auch den 16-Elektronen-Olefin-Komplex und haben damit einen direkten Einfluss auf den Verlauf der Metathesereaktion. Die entsprechenden Katalysatoren, besonders der *Grubbs*-Katalysator der zweiten Generation [**Ru-3**], zeichnen sich durch ihre hohe Stabilität sowie Aktivität aus und zeigen eine große Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen. Wie in der Einleitung an Beispielen gezeigt wurde, kann eine Variation der Stickstoffsubstituenten zu Katalysatoren mit verbesserten Eigenschaften führen. Die veränderten Aktivitäten bzw. Selektivitäten werden dabei in den meisten Fällen mit der Modifikation des sterischen Anspruchs begründet. Eine Variation speziell der elektronischen Eigenschaften an den *N*-Substituenten von Ruthenium-Metathesekatalysatoren blieb bis zum Zeitpunkt dieser Arbeit unveröffentlicht.^{55,56}

Ziel dieses Kapitels war die Synthese pyridylsubstituierter 4,5-Dihydroimidazol-2-yliden-Liganden und deren Rutheniumkomplexe für den Einsatz in der Metathese. Neben der Auswirkung der elektronischen Eigenschaften der Pyridylreste auf die Metatheseaktivität sollten eine mögliche Schaltbarkeit der Katalysatoraktivität durch eine reversible Protonierung, der Einfluss einer *N*-Alkylierung sowie die Toleranz gegenüber Substraten mit Carboxylfunktionalitäten getestet werden.

Pyridylfunktionalisierte NHCs als Liganden für Metallkomplexe sind bereits bekannt. Dabei wurde in den meisten Fällen gezielt der stabilisierende Effekt der zusätzlichen Koordinationsstelle des Stickstoffatoms am Pyridylrest ausgenutzt (ein Beispiel ist Komplex **33**⁵⁷ in Abbildung 5). Wie die Verbindung **34** zeigt, gibt es aber auch Beispiele,

bei denen in Abhängigkeit von den restlichen Liganden am Metall lediglich eine einzählige Koordination möglich ist.⁵⁸ Der einzige uns bekannte Rutheniumkomplex mit einem pyridylfunktionalisierten NHC-Liganden ist Katalysator **35**, welcher erfolgreich in der Transferhydrierung von Ketonen eingesetzt werden konnte.⁵⁹

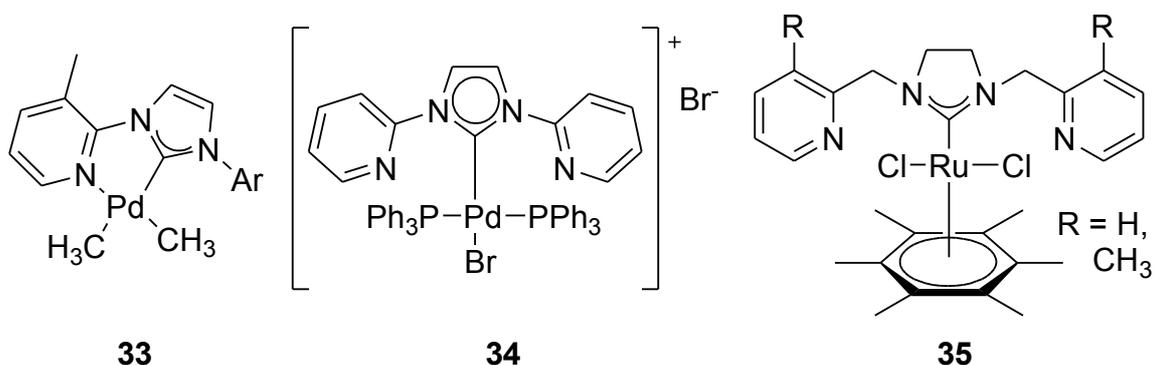


Abbildung 5. Metallkomplexe mit pyridylfunktionalisierten NHC-Liganden.

In dieser Arbeit waren es primär die elektronischen Eigenschaften, welche uns zur Synthese der neuen Liganden bewegten. Zusätzlich bieten die neuen Stickstofffunktionalitäten die Möglichkeit einer Protonierung oder Alkylierung. Ziel war es, die drei in Abbildung 6 dargestellten Liganden und deren Rutheniumkomplexe herzustellen. Die gewählten Liganden unterscheiden sich sowohl in der Position des Pyridyl-Stickstoffs als auch im sterischen Anspruch bedingt durch den Grad der

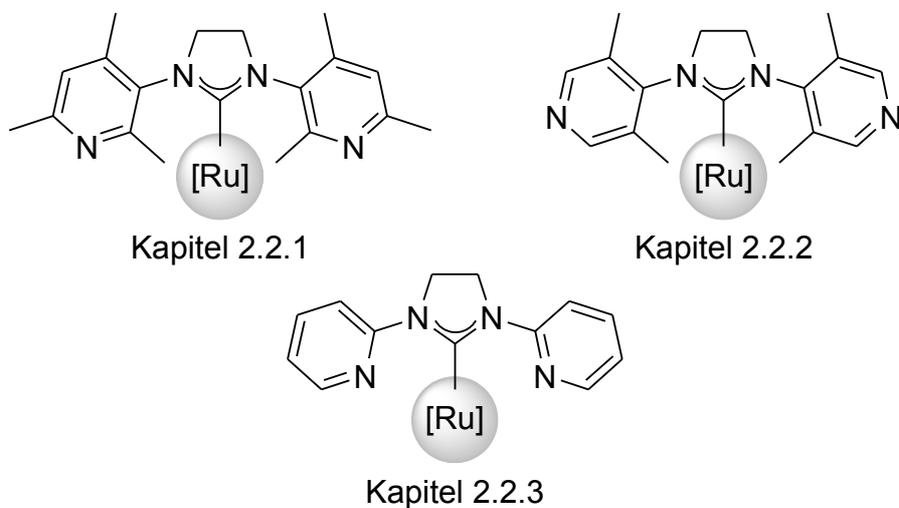
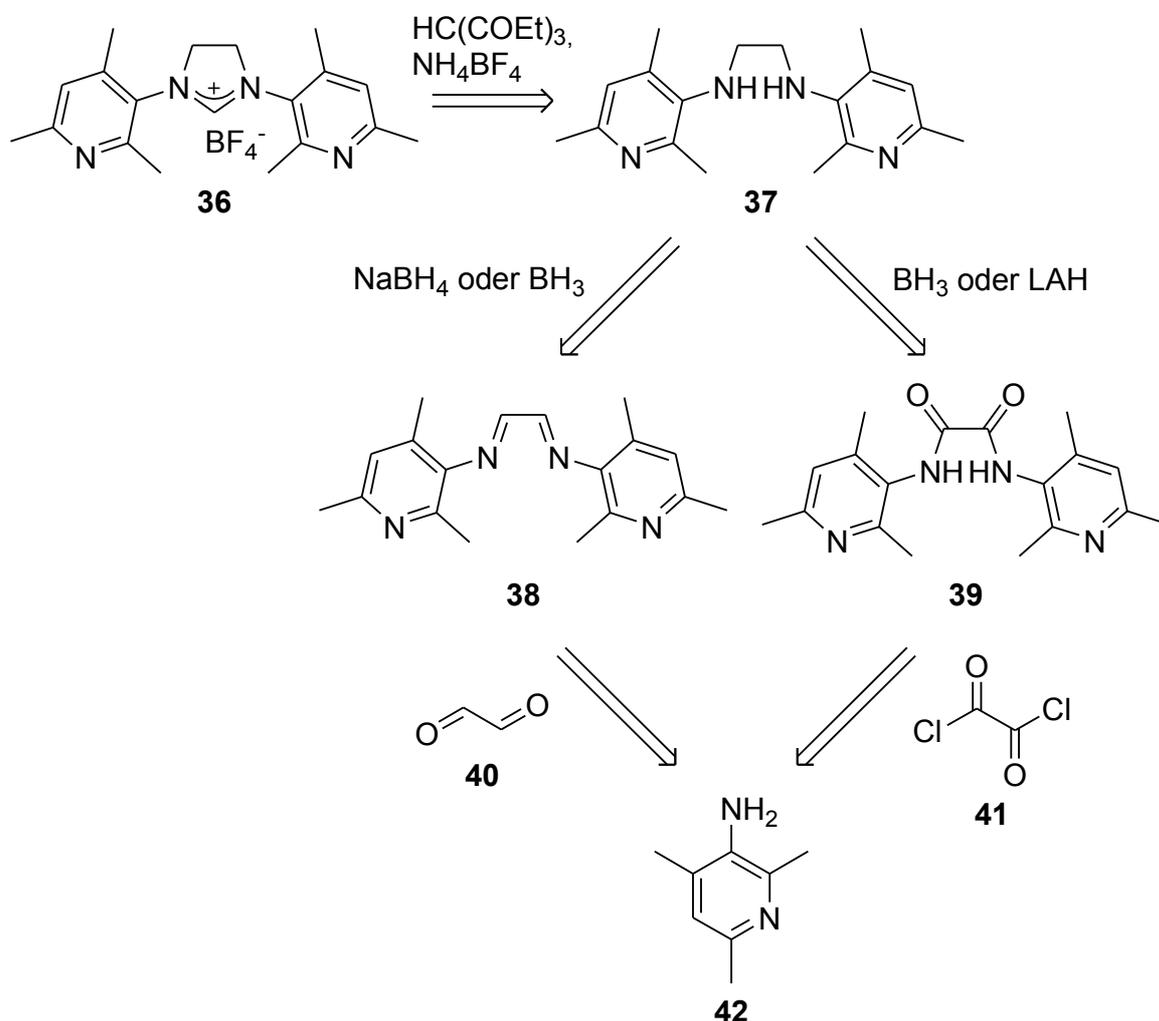


Abbildung 6. Geplante pyridylfunktionalisierte NHC-Liganden.

Substitution durch Methylgruppen. Die entsprechenden Metallkomplexe sollten sich hinsichtlich ihrer Reaktivität und Selektivität deutlich voneinander unterscheiden. Durch den Abstand zum Metallzentrum sowie durch sterische Abschirmung der restlichen Liganden am Ruthenium ist eine zusätzliche Koordination durch den Pyridyl-Stickstoff nicht zu erwarten.

Die Synthese der notwendigen Ligandenvorstufen sollte nach der in Schema 3 am Beispiel des Imidazoliumsalzes **36** dargestellten Strategie erfolgen. NHC-Salze mit Tetrafluorborat-Gegenionen haben sich bei der Synthese von Rutheniumkomplexen



Schema 3. Synthesestrategie am Beispiel des Ligandenvorläufers **36**.

bewährt und können durch Kondensation des entsprechenden Diamins mit Triethylorthoformiat in Gegenwart von Ammoniumtetrafluorborat gewonnen werden.⁶⁰ Der Zugang zu den Diaminen ist auf zwei Wegen über literaturbekannte Transformationen

möglich: a) Durch die Kondensation des entsprechendenamins mit Glyoxal und anschließender Reduktion der resultierenden Schiff'schen Base mit NaBH_4 oder BH_3 .⁶¹ b) Durch die Kondensation des entsprechendenamins mit Oxalylchlorid und anschließender Reduktion des resultierenden Diamids mit BH_3 oder LAH.⁶²

Die dafür nötigen aromatischen Amine sind entweder käuflich erhältlich oder können über wenige Schritte synthetisiert werden. Ausgehend von den NHC-Salzen sollten die *Grubbs*-Katalysatoren der zweiten Generation nach der Vorschrift von *Nolan et al.* zugänglich sein.⁶³

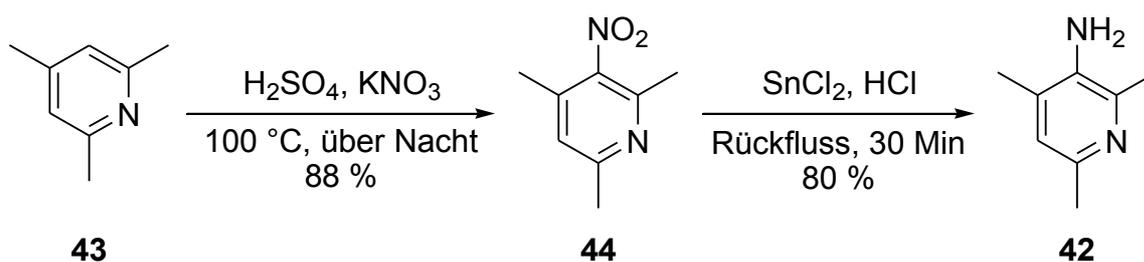
Wie in vielen vorangegangenen Versuchen gezeigt wurde, bewirkt der Ersatz des verbleibenden Phosphinliganden durch eine *ortho*-Isopropoxybenzyliden-Gruppe eine Steigerung der Stabilität und auch der Aktivität. Nach bekannten Synthesevorschriften sollten daher auch hier die *Grubbs-Hoveyda* analogen Katalysatoren hergestellt werden.^{3h,i}

2.2 Synthese der gesättigten Imidazoliumsalze

Wie im Folgenden gezeigt wird, konnte im Rahmen dieser Arbeit die Darstellung eines Ligandenvorläufers realisiert werden. So beschreibt Kapitel 2.2.1 die Herstellung des 1,3-Bis-(2,4,6-trimethyl-pyridin-3-yl)-4,5-dihydro-3*H*-imidazol-1-ium tetrafluoroborats (**36**), die Kapitel 2.2.2 sowie 2.2.3 beziehen sich auf die Vorversuche zur Synthese der beiden anderen Liganden.

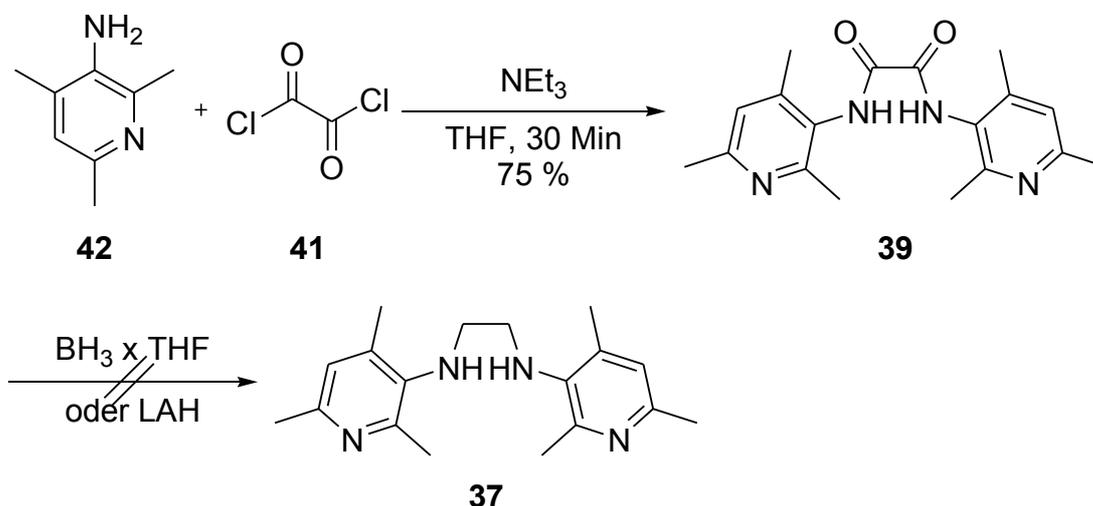
2.2.1 Synthese von 1,3-Bis-(2,4,6-trimethyl-pyridin-3-yl)-4,5-dihydro-3*H*-imidazol-1-ium tetrafluoroborat (**36**)

Als Ausgangsmaterial der Synthese wurde käufliches 2,4,6-Collidin (**43**) verwendet, welches in einer Ausbeute von 88 % nach Literaturvorschrift mit $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{KNO}_3$ zu Nitrocollidin **44** umgesetzt werden konnte.⁶⁴ Eine anschließende Reduktion der Nitroverbindung mittels SnCl_2 in HCl zum gewünschten Amin **42** erfolgte ebenfalls mit guter Ausbeute (Schema 4).⁶⁴



Schema 4. Synthese von Aminocollidin **42**.

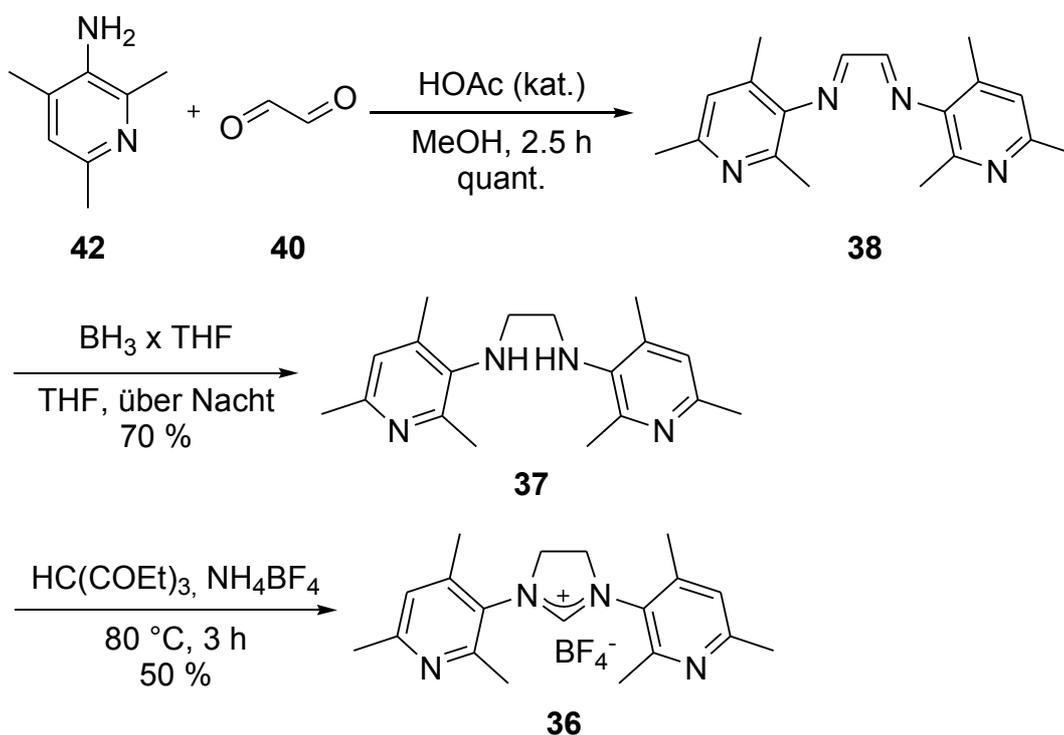
Mit dem erhaltenen Aminocollidin **42** konnte mit der Ligandensynthese nach Schema 3 begonnen werden. Die Entscheidung fiel zuerst auf die Umsetzung mit Oxalylchlorid (**41**). Das entsprechende Kondensationsprodukt **39** war unter Einhaltung der Zugabereihenfolge sowie unter striktem Feuchtigkeitsausschluss in einer Ausbeute von 75 % durch einfache Filtration aus der Reaktionsl\u00f6sung zug\u00e4nglich (Schema 5). Probleme traten bei der anschließenden Reduktion auf. In zahlreichen Versuchen konnte Diamin **37** weder mit $\text{BH}_3 \times \text{THF}$ noch mit LAH in THF erhalten werden. W\u00e4hrend die Boranreduktion die Bildung schwer l\u00f6slicher Borkomplexe zur Folge hatte, f\u00fchrte die Alanatreduktion zur Spaltung des Startmaterials zur\u00fcck zum Aminocollidin **42**.



Schema 5. Umsetzung von Aminocollidin **42** mit Oxalylchlorid (**41**) und anschließender Reduktion.

Da der erste Syntheseweg nicht den gewünschten Erfolg brachte, wurde die alternative Route \u00fcber die Kondensation mit Glyoxal (**40**) eingeschlagen. Diimin **38** konnte aus der

Reaktionsmischung durch einfaches Entfernen der flüchtigen Bestandteile am Vakuum in quantitativer Ausbeute erhalten werden (Schema 6). Die anschließende Boranreduktion verlief problemlos und lieferte **37** in einer Ausbeute von 70 %. Bei der Synthese des Imidazoliumsalzes **36** stellte sich heraus, dass eine Durchführung in Anlehnung an die Originalvorschrift⁶⁰ ohne zusätzliches Lösungsmittel sowie ohne eine katalytische Menge an Ameisensäure jedoch mit 5 Äquivalenten an Triethylorthoformiat die besten Ergebnisse lieferte.



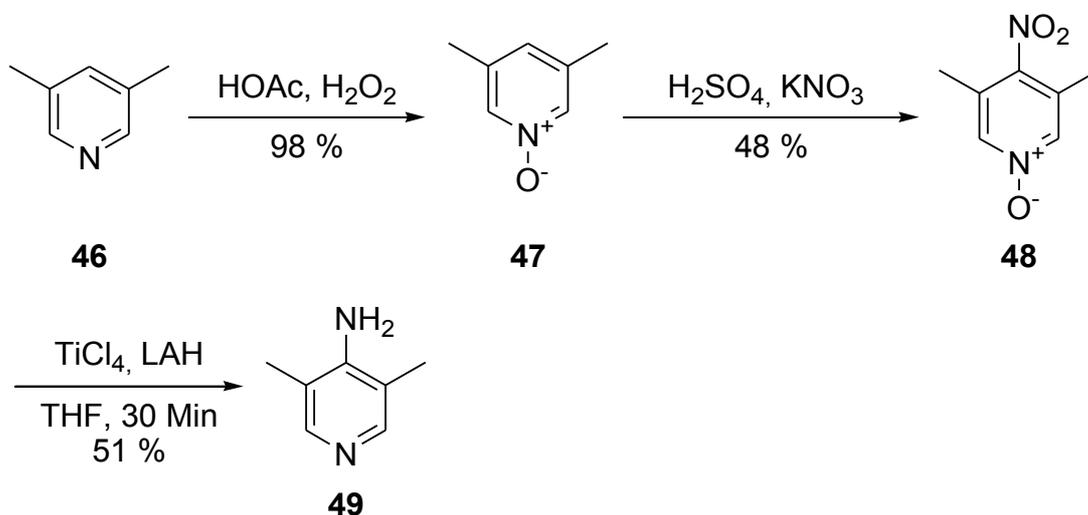
Schema 6. Synthese des Imidazoliumsalzes **36** ausgehend von Aminocollidin **42** und Glyoxal (**40**).

Insgesamt konnte somit der gewünschte Ligandenvorläufer **36** ausgehend von Aminocollidin **42** nach nur 3 Stufen in einer Gesamtausbeute von 35 % erhalten werden.

2.2.2 Vorstudien zur Synthese von 1,3-Bis-(3,5-dimethyl-pyridin-4-yl)-4,5-dihydro-3H-imidazol-1-ium tetrafluoroborat (**45**)

Aminolutidin **49** konnte nach Schema 7 in drei Stufen dargestellt werden. So wurde käufliches 3,5-Lutidin (**46**) mit 30 %iger H₂O₂-Lösung in Essigsäure zum entsprechenden Pyridin-*N*-oxid oxidiert.⁶⁵ Diese Umsetzung gelang mit einer Ausbeute von 98 %. Die anschließende Nitrierung lieferte **48** in 48 %. Für die darauf folgende Reduktion zu **49**

waren in der Literatur zwei aussichtsreiche Methoden zu finden: a) Die Hydrierung mit Pd/C⁶⁵ sowie b) die Ti(0) induzierte Desoxygenierung⁶⁶. Da erste Versuche der Palladium-katalysierten Reaktion scheiterten, wurde **48** unter Verwendung von TiCl₄/LAH in THF zu Aminolutidin **49** mit 51 % Ausbeute reduziert.

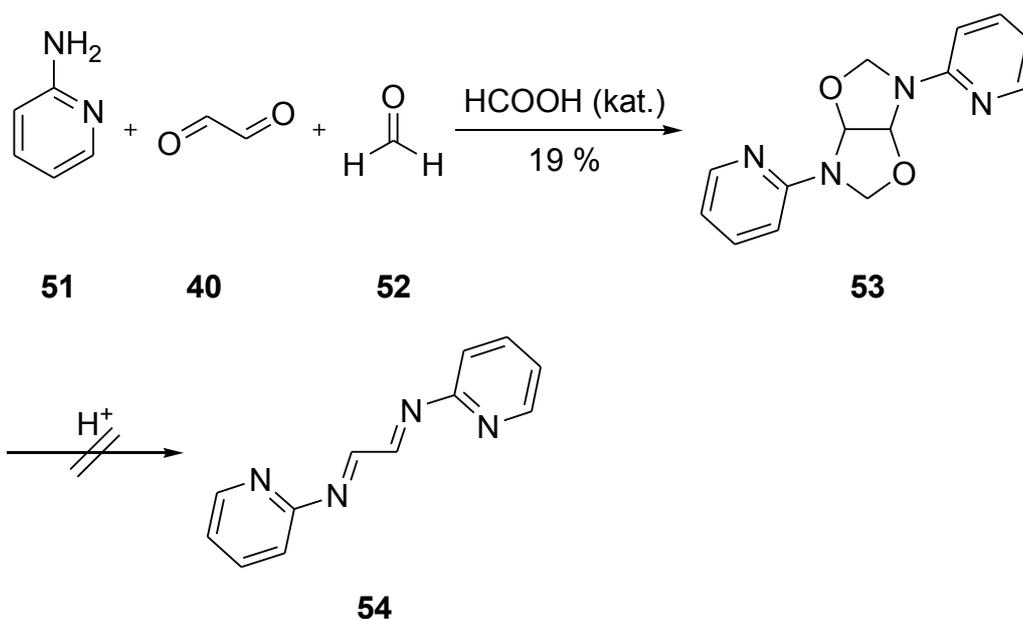


Schema 7. Synthese von Aminolutidin **49**.

Die Kondensationsreaktionen von **49** mit Oxalylchlorid (**41**) oder Glyoxal (**40**) unter den in Kapitel 2.2.1 beschriebenen Bedingungen führten nicht zum gewünschten Produkt. Weitere Untersuchungen wurden im Rahmen dieser Doktorarbeit nicht mehr durchgeführt.

2.2.3 Vorstudien zur Synthese von 1,3-Bis-(pyridin-2-yl)-4,5-dihydro-3H-imidazol-1-ium tetrafluoroborat (**50**)

Die Synthese des Ligandenvorläufers **50** konnte mit dem käuflich erhältlichem 2-Aminopyridin (**51**) begonnen werden. Die versuchte Reaktion mit Glyoxal (**40**) war nicht erfolgreich. *Farnia et al.* publizierten die Kondensation von Aminopyridinen mit Glyoxal (**40**) und Formaldehyd (**52**) zu den entsprechenden 2,4-Dioxa-6,8-diazabicyclo[3.3.0]octanen.⁶⁷ Laut zitierter Publikation sollten geringe Mengen an Ameisensäure die Zersetzung der Reaktionsprodukte zu den korrespondierenden Diiminen beschleunigen. So durchgeführt, konnte **53** in einer Ausbeute von 19 % isoliert werden (Schema 8). Die darauf folgende Weiterreaktion zum Diimin **54** blieb auch nach mehreren Versuchen erfolglos, woraufhin diese Syntheseroute verworfen wurde.



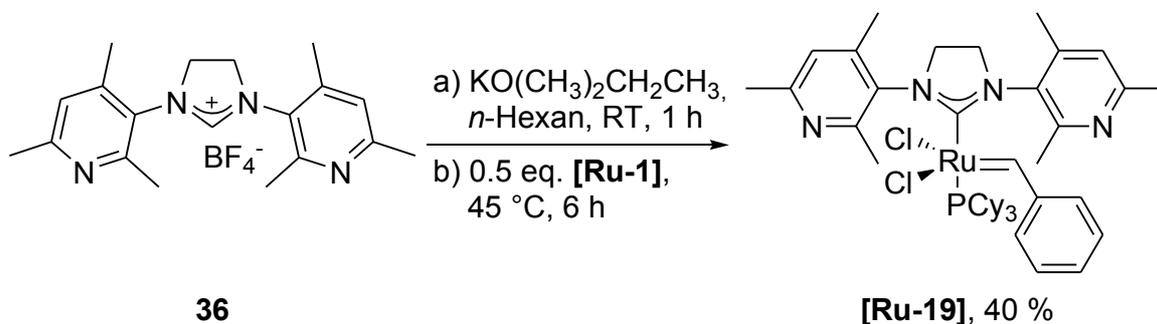
Schema 8. Möglicher Syntheseweg zum Diimin **54**.

Erste Erfolge wurden bei der Kondensation mit Oxalylchlorid (**41**) zum entsprechenden Diamid erzielt, welches laut ^1H NMR-Spektroskopie in einer Ausbeute von 28 % erhalten wurde. Aus zeitlichen Gründen konnte die Synthese zum Ligandenvorläufer **50** jedoch nicht mehr weiter verfolgt werden.

2.3 Synthese und Charakterisierung der Rutheniumkomplexe

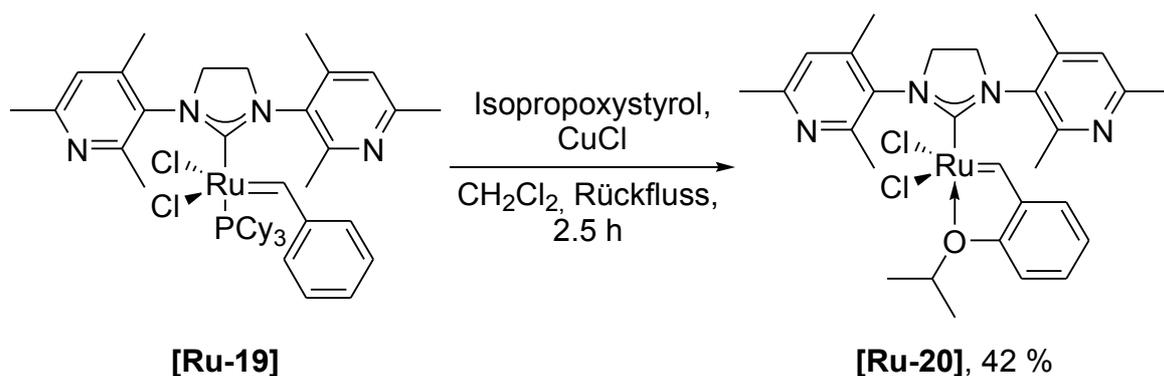
Ausgehend vom Imidazoliumsalz **36** konnte der entsprechende *Grubbs*-Katalysator der zweiten Generation [**Ru-19**] nach der Vorschrift von *Nolan et al.*⁶³ in einer Ausbeute von 40 % als hellroter Feststoff erhalten werden (Schema 9). Die für Umsetzungen dieser Art niedrige Ausbeute begründet sich durch die deutliche Löslichkeit des Katalysators in *n*-Hexan, so dass im Laufe der Reaktion der größte Teil des gebildeten Katalysators gelöst vorlag. Dadurch war eine Modifikation der sonst üblichen Aufarbeitung notwendig. Zur Abtrennung des überschüssigen [**Ru-1**] musste die auf RT abgekühlte Reaktionslösung zuerst auf etwa die Hälfte des Volumens reduziert werden, bevor eine Filtration vorgenommen werden konnte. Anschließend wurde der Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen, von den unlöslichen Bestandteilen abfiltriert und das Filtrat eingengt.

Eine erneute Durchführung dieser Prozedur (Lösen, Filtrieren, Einengen) mit *n*-Hexan (mit etwas CH_2Cl_2) lieferte schließlich sauberes Produkt.



Schema 9. Synthese des Katalysators **[Ru-19]**.

Die Einführung des *ortho*-Isopropoxybenzyliden-Liganden zur Synthese von **[Ru-20]** konnte unter Anwendung der geplanten Synthesemethode ebenfalls realisiert werden (Schema 10). Nach säulenchromatographischer Aufreinigung der eingengten Reaktionsmischung wurde das Produkt in 74 % Ausbeute jedoch nur mit einer Reinheit von etwa 95 % erhalten. Eine Umkristallisation lieferte **[Ru-20]** als grünen, kristallinen Feststoff in einer Ausbeute von 42 %. Beide Komplexe, **[Ru-19]** und **[Ru-20]**, konnten ohne den Hinweis einer schnellen Zersetzung an der Luft abgewogen und umgefüllt werden.



Schema 10. Synthese des Katalysators **[Ru-20]**.

Die anschließende Charakterisierung der beiden Metallkomplexe lieferte ein überraschendes Ergebnis. So war bei Betrachtung der ^1H NMR-Spektren das typische Signal der ^1H -Benzylidenresonanz in vier (**[Ru-19]**) bzw. zwei (**[Ru-20]**) Signale aufgespalten. Die Analyse der vollständigen ^1H NMR- sowie ^{13}C NMR-Spektren lieferte eine Vielzahl mehrfach aufgespaltenener Signale. Die eindeutige Zuordnung der einzelnen

Strukturen war jedoch aufgrund der Komplexität der Verbindungen nicht möglich. Eine ^1H NMR-Studie von Katalysator **[Ru-19]** in CDCl_3 zeigte, dass bei einer schrittweisen Erhöhung der Temperatur auf 318 K die Signale bei 19.26 ppm zusammenfielen (Abbildung 7). Eine Absenkung der Temperatur zurück auf 298 K lieferte wieder die zuerst beobachtete Struktur. Bei 269 K konnten die Signale noch zusätzlich aufgespalten werden. Hier ergab eine Integration folgendes Verhältnis der Intensitäten: 1.00 (19.21 ppm) : 0.92 (19.10 ppm) : 0.81 (19.02 ppm) : 1.07 (18.91 ppm).

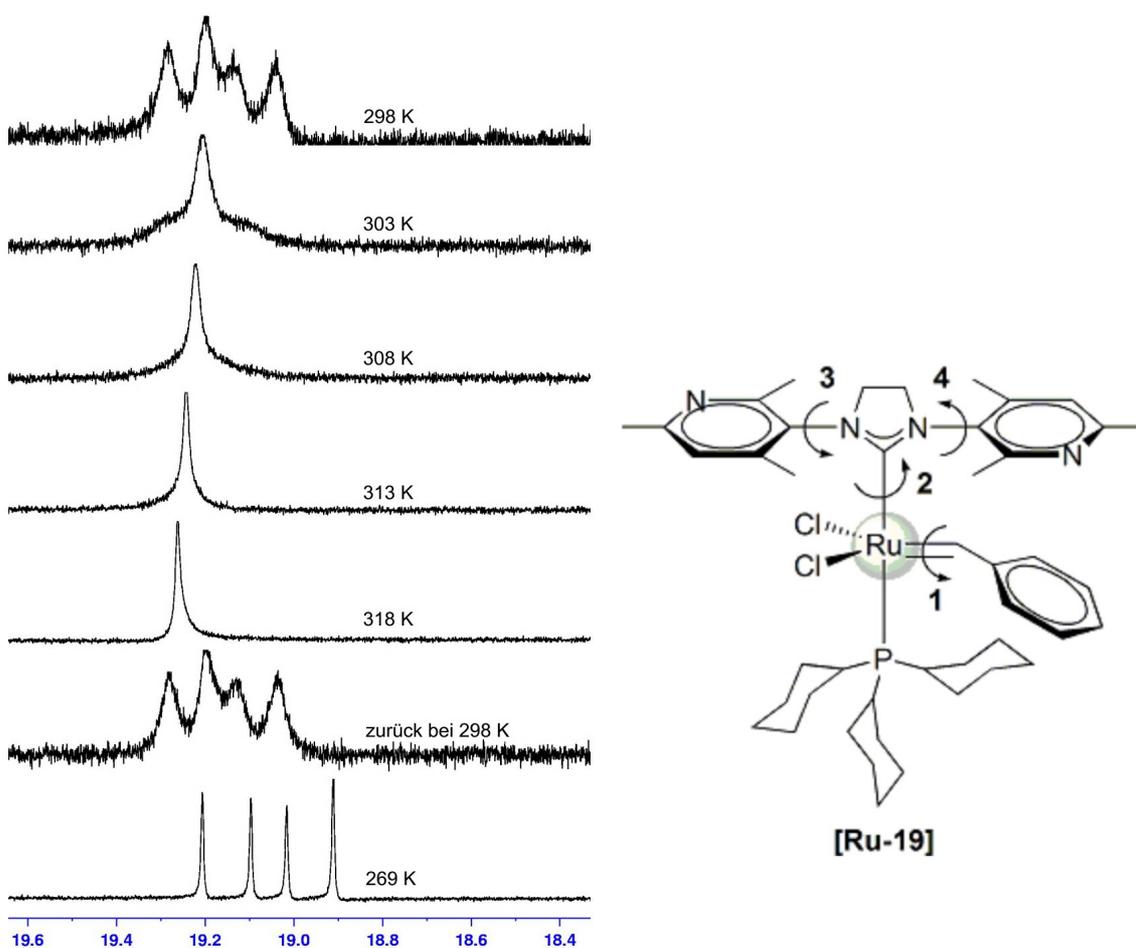


Abbildung 7. ^1H NMR-Temperatur-Studie der Verbindung **[Ru-19]** in CDCl_3 .

Eine sehr wahrscheinliche Begründung für diese Beobachtungen ist das Vorhandensein von Rotationsisomeren. Verschiedene Möglichkeiten der Rotation im Metallkomplex **[Ru-19]** (1 – 4) sind in Abbildung 7 dargestellt. Wie von mehreren Arbeitsgruppen berichtet wurde, ist die Rotation 2 um die Ru-C_{NHC} -Bindung in *Grubbs*-Katalysatoren der

zweiten Generation eingeschränkt und sie sollte daher nicht auf der NMR-Zeitskala erfasst werden können.^{11a,12,56,68} Dies gilt jedoch nicht für die Drehungen um die Achsen 1, 3 und 4.⁵⁶ Durch diese Rotationen lassen sich die in Abbildung 8 dargestellten postulierten Rotationsisomere ineinander überführen. Die unterschiedliche Anordnung der beiden Pyridyl-Stickstoffatome relativ zur Benzylideneinheit könnte zu vier verschiedene Signalsätzen in den NMR-Spektren führen. Ein eindeutiger Beweis für diese Theorie konnte jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht erbracht werden. Interessanterweise findet man im ³¹P NMR-Spektrum von **[Ru-19]** sowohl bei 273 K (4 Signale: 31.1, 30.8, 30.7, 30.7) als auch bei 318 K (2 Signale: 29.9, 29.8) eine Aufspaltung der Signale.

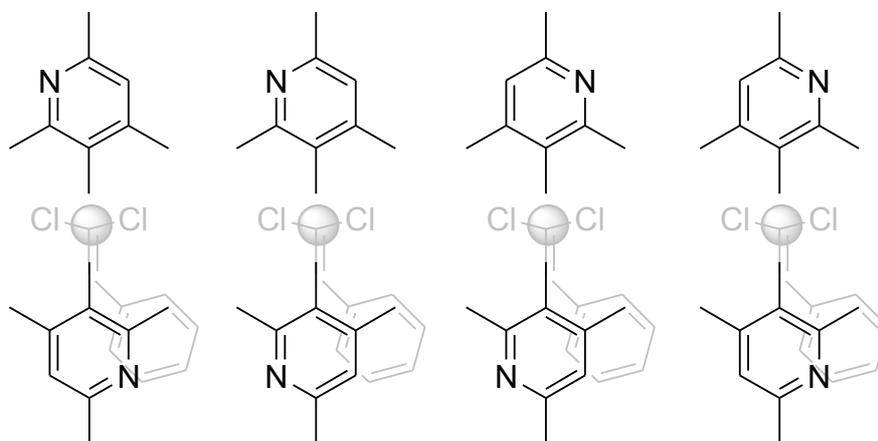


Abbildung 8. Mögliche Rotationsisomere von **[Ru-19]** mit vereinfachter Darstellung.

Die Kristallstrukturanalyse zeigt **[Ru-19]** mit einer Fehlordnung. Dabei sind zwei Strukturen im Verhältnis von 0.56 : 0.44 zu erkennen (entsprechend a) und b) in Abbildung 9). Da aufgrund der elektronischen Ähnlichkeit von „N“ und „CH“ eine Zuordnung der Position der Pyridyl-Stickstoffatome nicht möglich ist, kann nicht eindeutig bestimmt werden, in welchem Verhältnis die beiden Strukturen zueinander stehen. Ein Zusammenhang mit der beobachteten Aufspaltung der NMR-Signale ist jedoch wahrscheinlich.

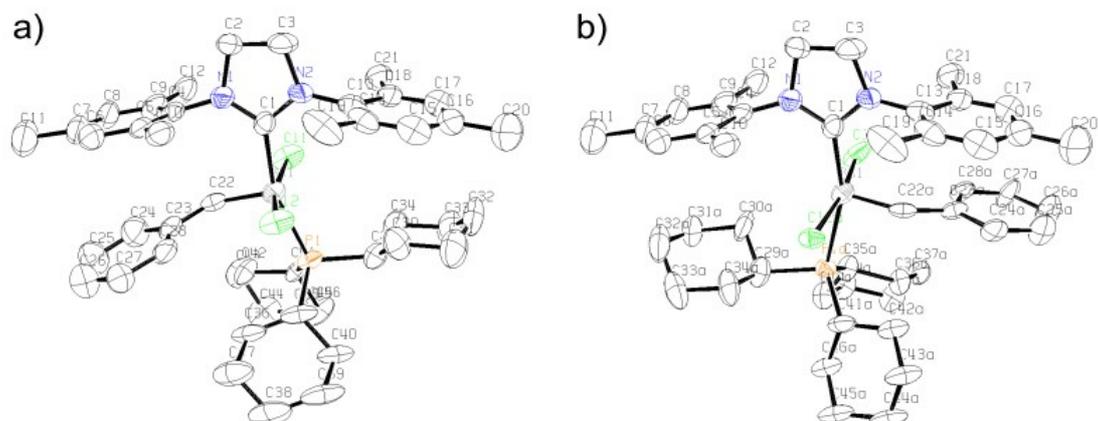


Abbildung 9. Kristallstruktur von **[Ru-19]** mit den beiden Strukturen a) und b) (ORTEP, Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Ein Vergleich ausgewählter Bindungslängen und -winkel, der Verschiebung δ (Ru=CH) im ^1H NMR sowie der ^{31}P NMR-Signale mit dem *Grubbs*-Katalysator der zweiten Generation **[Ru-3]** zeigt eine große strukturelle Ähnlichkeit beider Systeme (Tabelle 3).

Tabelle 3. ^1H und ^{31}P NMR-Daten sowie ausgewählte Bindungslängen und –winkel von **[Ru-19]** im Vergleich zu **[Ru-3]**.

Parameter	[Ru-19]	[Ru-3]⁶⁹
^1H NMR (Ru=CH) in CD_2Cl_2 [ppm]	19.2 – 19.0 (m)	19.16
^{31}P NMR in CD_2Cl_2 [ppm]	30.6 – 30.2 (m)	31.4
Bindungslänge Ru-C1 [Å]	2.053(5)	2.0847(19)
Bindungslänge Ru-C22 [Å]	1.825(10)	1.835(2)
Bindungslänge Ru-Cl(1) [Å]	2.412(10)	2.3912(5)
Bindungslänge Ru-Cl(2) [Å]	2.287(5)	2.3988(5)
Bindungslänge Ru-P1 [Å]	2.411(2)	2.4245(5)
Winkel C22-Ru-C1 [°]	99.2(3)	100.24(8)
Winkel C22-Ru-Cl(1) [°]	83.6(5)	103.15(7)
Winkel C22-Ru-Cl(2) [°]	108.6(3)	89.14(7)
Winkel Cl(2)-Ru-Cl(1) [°]	167.7(4)	167.707(18)
Winkel C22-Ru-P1 [°]	96.0(2)	95.89(6)

Die Einführung der Pyridyl-Substituenten hat demnach nur eine geringe Auswirkung auf die Elektronendichte am Rutheniumzentrum. Die um 3 pm kürzere Ru-C_{NHC}-Bindung lässt jedoch auf eine geringfügig stärkere σ -Donor-Eigenschaft des neuen Liganden schließen.

Die auf zwei Signale beschränkte Aufspaltung der ¹H NMR-Ru=CH-Resonanz (z. B. 16.34 und 16.33 ppm bei 266 K) bei Katalysator **[Ru-20]**, wie sie in Abbildung 10 dargestellt ist, begründet sich wahrscheinlich auf die zusätzliche Fixierung des Benzylidenliganden über die Sauerstoff-Funktionalität. Durch die dadurch zusätzlich

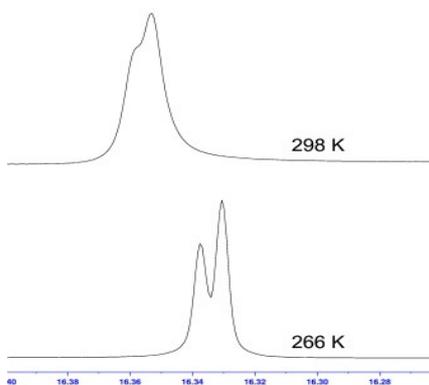


Abbildung 10. ¹H NMR-Ru=CH-Signale der Verbindung **[Ru-20]** in CDCl₃.

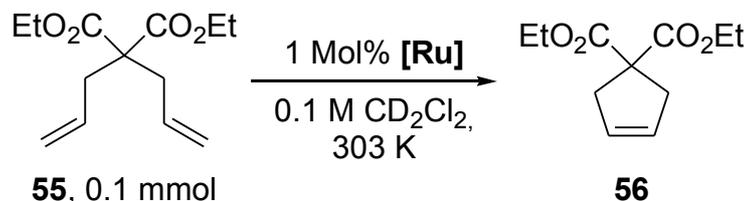
eingebraachte Symmetrie wären im Metallkomplex nach obiger Theorie nur noch zwei Anordnungen möglich: Eine mit beiden Pyridyl-Stickstoffatomen auf einer Seite (in Abbildung 8 entweder beide links oder rechts) und eine andere mit den Stickstoffen auf unterschiedlichen Seiten.

Im Vergleich zum *Grubbs-Hoveyda* Katalysator **[Ru-4]** (Ru=CH bei 16.56 ppm)^{3h} zeigt sich eine leichte Hochfeldverschiebung ($\Delta\delta = 0.21$ ppm bei 298 K). Dies würde für eine geringe Zunahme der Elektronendichte am Rutheniumzentrum sprechen.

Aufgrund dieser Beobachtungen bieten die Komplexe **[Ru-19]** und **[Ru-20]** die Möglichkeit zur quantenmechanischen Berechnung von Rotationsbarrieren bei Ruthenium-Metathesekatalysatoren. Eine tiefgründigere Analyse könnte zum Design neuer zielgerichteter Katalysatoren führen.

2.4 Metatheseaktivität, Schaltbarkeit und Alkylierung der Rutheniumkomplexe

Zur Untersuchung der Metatheseaktivität der neuen Katalysatoren wurde auf die RCM von Diethyldiallylmalonat (DEDAM, **55**) zurückgegriffen (Schema 11). Unter den



Schema 11. RCM von DEDAM (**55**).

gegebenen Bedingungen katalysieren beiden Katalysatoren, **[Ru-19]** und **[Ru-20]**, die Ringschlussreaktion. Die Aufzeichnung des mittels ^1H NMR-Integration ermittelten Umsatzes gegen die Zeit im Vergleich zu den Katalysatoren **[Ru-3]** und **[Ru-4]** ist in Abbildung 11 dargestellt. Während **[Ru-3]** und **[Ru-4]** nach 30 Min schon einen Umsatz von 99 % erzielten, konnte nach der gleichen Zeit mit den hier vorgestellten Katalysatoren nur ein Umsatz von 33 % (**[Ru-19]**) bzw. 53 % (**[Ru-20]**) gemessen werden.

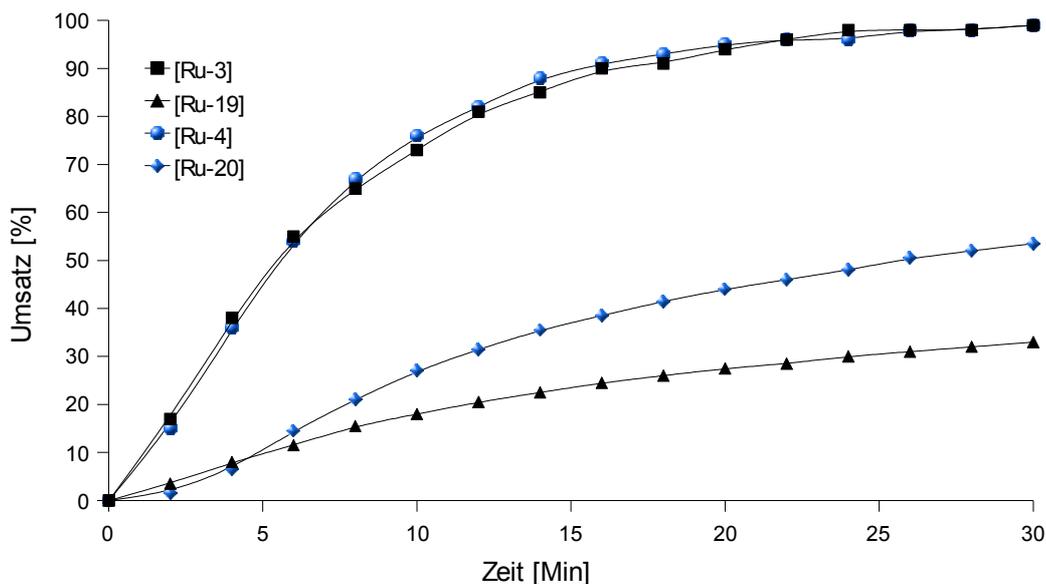
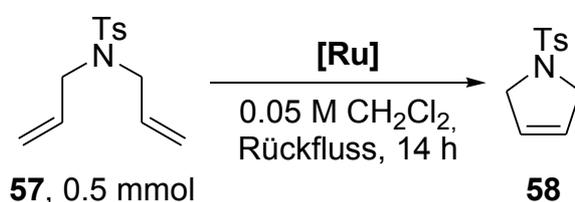


Abbildung 11. Kinetik der RCM von **55** unter den oben beschriebenen Reaktionsbedingungen mit den Katalysatoren **[Ru-3]**, **[Ru-19]**, **[Ru-4]** sowie **[Ru-20]**.

Die Kurvenformen von **[Ru-19]** im Vergleich zu **[Ru-20]** lassen auf einen unterschiedlichen Reaktionsverlauf schließen. Der Katalysator **[Ru-19]** zeigt am Anfang der Reaktion eine im Vergleich zu **[Ru-20]** höhere Aktivität, die Umsatzrate pendelt sich jedoch nach wenigen Min auf einen niedrigen Wert ein. **[Ru-20]** hingegen katalysiert die Reaktion zu Anfang nur langsam. Nach einer kurzen Induktionsphase steigt der Umsatz im Vergleich zu **[Ru-19]** merklich an. Ähnliche Kurvenverläufe wurden für Reaktionen von **[Ru-1]** im Vergleich zu **[Ru-2]** beschrieben und erklären sich mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten der zur Bildung der aktiven Spezies notwendigen Ligandendissoziation.⁵

Zur Untersuchung der Effizienz von **[Ru-19]** wurde die RCM von Diallyltsylamid (**57**) unter Verwendung geringer Mengen an Katalysator durchgeführt (Tabelle 4). Schon bei einer Beladung von 0.02 Mol% konnte das Startmaterial zu 17 % umgesetzt werden, im Vergleich dazu lieferte **[Ru-3]** einen Umsatz von 21 %. Bei 0.04 Mol% an Katalysator waren die Umsätze 43 % (**[Ru-19]**) bzw. 58 % (**[Ru-3]**).

Tabelle 4. RCM von **57** mit den Katalysatoren **[Ru-19]** und **[Ru-3]**.

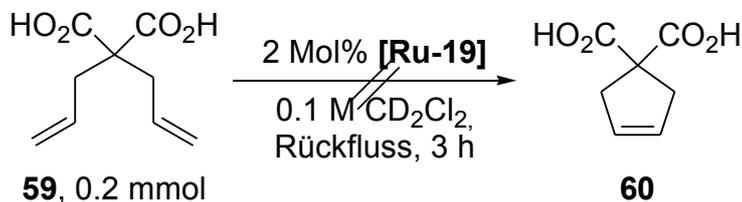


Nr.	Katalysator	Mol%	Umsatz [%] ^a
1	[Ru-19]	0.02	17 %
2	[Ru-3]	0.02	21 %
3	[Ru-19]	0.04	43 %
4	[Ru-3]	0.04	58 %

[a] Bestimmt mittels ¹H NMR-Integration.

Somit lassen sich sowohl die Aktivität als auch die Effizienz der neuen Katalysatoren durchaus mit den käuflichen Systemen vergleichen. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen demnach die Eignung von **[Ru-19]** und **[Ru-20]** für den Einsatz in der Metathese.

Um die Toleranz gegenüber Substraten mit Carboxylfunktionalität zu untersuchen, wurde die durch Verseifung von **55** leicht zugängliche Diallylmalonsäure (**59**) den üblichen



Schema 12. Versuchte RCM der Diallylmalonsäure (**59**).

Metathesebedingungen unterzogen (Schema 12). Da Reaktionen dieser Art unseres Wissens noch nicht erfolgreich durchgeführt werden konnten, würde eine Realisierung eine deutliche Erweiterung der durch Metathese zugänglichen Verbindungen bedeuten. Leider konnte auch **[Ru-19]** die Reaktion nicht katalysieren. Das ^1H NMR-Spektrum zeigte das Startmaterial ohne den Hinweis auf Produkt. Bei $\delta = 19.45 - 19.25$ (in Aceton- d_6) war ein breites Ru=CH-Signal mit 2 % der Intensität von **59** zu erkennen, welches entweder dem noch vorhandenen Katalysator **[Ru-19]** oder auch einer deaktivierten Katalysatorzwischenstufe, wie sie in Abbildung 12 dargestellt ist, entsprechen könnte.

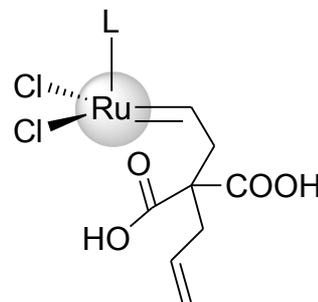


Abbildung 12. Mögliche Deaktivierung von **[Ru-19]**.

Des Weiteren wurde eine mögliche Schaltbarkeit der Katalysatoraktivität von **[Ru-19]** durch eine reversible Protonierung untersucht. Abbildung 13 zeigt die Auswirkung der Zugabe von Trifluoressigsäure (TFA) zu einer Lösung von **[Ru-19]** in CDCl_3 auf die Ru=CH-Verschiebung im ^1H NMR-Spektrum. Dabei wurde nach und nach bis zum Erreichen der angegebenen Äquivalente TFA (als Lösung in CDCl_3) zugegeben. Die Spektren wurden 5 Min nach der jeweiligen Zugabe gemessen. Erst nach insgesamt 1.5 sowie nach 2.4 Äquivalenten waren Veränderungen an der Signalaufspaltung zu erkennen. Die vereinfachte Aufspaltung des Benzylidensignals ist ein erster Hinweis für das Vorhandensein einer modifizierten Katalysatorspezies. Ein eindeutiger Beleg für eine Protonierung an den Pyridyl-Stickstoffen konnte jedoch auf diesem Weg nicht erbracht

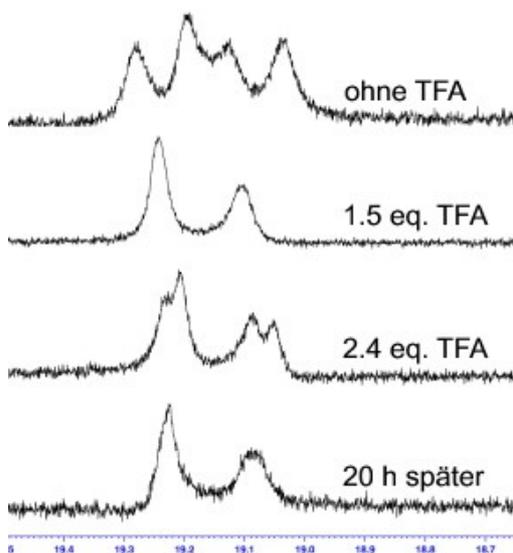


Abbildung 13. Zugabe von TFA zu einer Lösung von **[Ru-19]** in CDCl_3 .

werden. Eine ^1H NMR-Aufnahme der Messung bei 2.4 Äquivalenten TFA nach 20 h deutet aufgrund der unveränderten Signalstruktur auf eine Stabilität der neuen Spezies in Lösung.

Die Aktivität von **[Ru-19]** nach der Zugabe von 2.1 Äquivalenten TFA ist in Abbildung 14 dargestellt. Unter den oben gewählten Bedingungen wurden nach einer Reaktionszeit von 22 Min lediglich ein Umsatz von 2 % erreicht. Die gewünschte Deaktivierung des Katalysators war gelungen. Eine Reaktivierung der Katalysatoraktivität wurde wie folgt versucht: In einem Kontrollexperiment analog Tabelle 5 wurde der Umsatz der RCM von DEDAM (**55**) unter Einsatz einer

Katalysatorstammlösung von **[Ru-19]** bestimmt, er betrug 44 %. Nach der Zugabe von 2.2 Äquivalenten TFA zur Stammlösung erfolgte eine zweite Reaktion mit der nun modifizierten Katalysatorquelle. Wie erwartet sank der Umsatz auf unter 2 % (Eintrag 2).

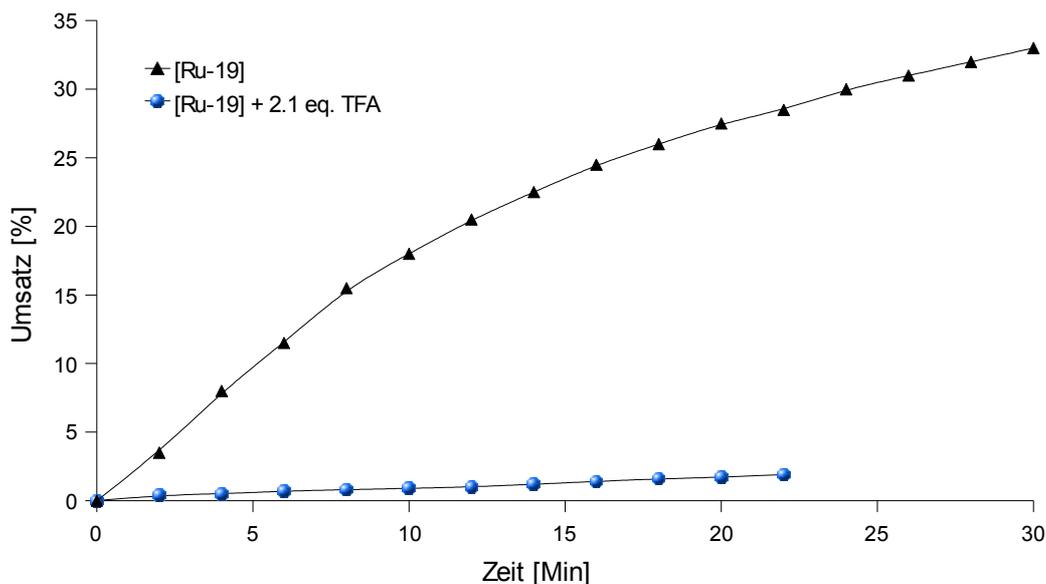
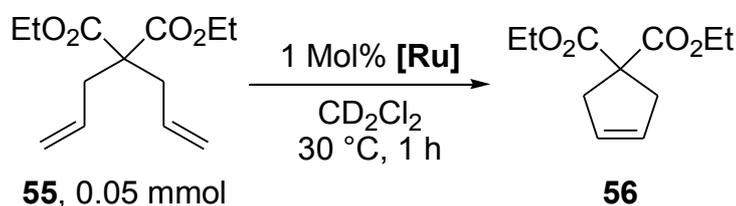


Abbildung 14. Vergleich der Kinetik der RCM von **55** unter den oben beschriebenen Reaktionsbedingungen von Katalysator **[Ru-19]** mit und ohne Zugabe von TFA.

Die Stammlösung wurde nun zur Vorbereitung für Reaktion 3 mit 5 Äquivalenten K_2CO_3 versetzt und 60 Min bei RT gerührt. Bei der anschließend durchgeführten Umsetzung lieferte die Integration im 1H NMR-Spektrum einen Umsatz von 8 % (Eintrag 3). Eine teilweise Reaktivierung der Aktivität war demnach gelungen und die Möglichkeit einer Schaltbarkeit der Katalysatoraktivität ist gezeigt. Möglicherweise kann durch den Einsatz verschiedener Säuren und/oder Basen das Verfahren der Deaktivierung – Aktivierung weiter optimiert werden.

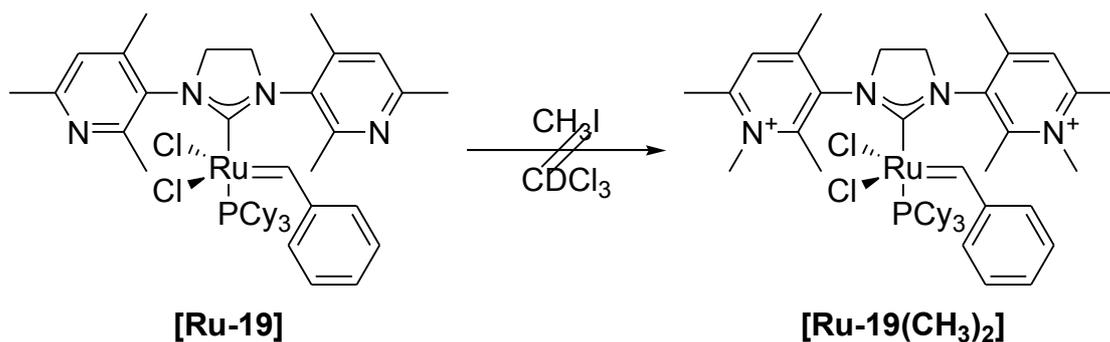
Tabelle 5. Untersuchung der Schaltbarkeit der Katalysatoraktivität von **[Ru-19]** durch eine reversible Protonierung.



Nr.	Katalysator eingesetzt als:	Umsatz [%] ^a
1	Stammlösung von [Ru-19] in $CDCl_3$	44 %
2	Stammlösung von [Ru-19] in $CDCl_3$ nach der Zugabe von 2.2 eq. TFA	< 2 %
3	Stammlösung aus Eintrag 2 nach der Zugabe von 5.0 eq. K_2CO_3 mit anschließendem Rühren von 60 Min	8 %

[a] Bestimmt mittels 1H NMR-Integration.

Inwiefern sich eine Alkylierung der Pyridyl-Stickstoffatome am Katalysator auf dessen Aktivität auswirkt sollte ebenfalls untersucht werden. Entsprechende Experimente wurden noch nicht beschrieben und könnten eine Steuerung der Katalysatoreigenschaften durch Zugabe von z. B. Methyljodid während der Reaktion zulassen. So wurde, wie in Schema 13 dargestellt, im NMR-Röhrchen zu einer Lösung aus **[Ru-19]** in $CDCl_3$ ein Überschuss an Methyljodid gegeben und die Reaktion im Dunkeln bei RT über Nacht stehen gelassen. Der gewünschte Komplex **[Ru-19(CH₃)₂]** konnte weder im 1H NMR-Spektrum noch massenspektroskopisch (ESI) nachgewiesen werden, woraufhin weitere Untersuchungen nicht mehr verfolgt wurden.



Schema 13. Alkylierung des Katalysators [Ru-19].

2.5 Zusammenfassung

Mit den Komplexen **[Ru-19]** und **[Ru-20]** stehen erstmals zwei pyridylsubstituierte Katalysatoren für die Olefinmetathese zur Verfügung. Die ungewöhnliche Aufspaltung in den NMR-Spektren (¹H, ¹³C und ³¹P) bei RT ist möglicherweise ein Hinweis für das Vorhandensein von Rotationsisomeren. Aufgrund dieser Beobachtungen bietet sich die Möglichkeit zur quantenmechanischen Berechnung von Rotationsbarrieren bei Ruthenium-Metathesekatalysatoren.

Die Kristallstrukturanalyse von **[Ru-19]** zeigt eine deutliche Ähnlichkeit zum *Grubbs*-Katalysator der zweiten Generation **[Ru-3]**. Erste Aktivitäts- sowie Effizienzuntersuchungen zeigen die Eignung von **[Ru-19]** und **[Ru-20]** für die Olefinmetathese.

Die gewünschte Katalyse von Substraten mit Carboxylfunktionalität war nicht möglich. Durch die Zugabe von Trifluoressigsäure ließ sich **[Ru-19]** in seiner Aktivität nahezu vollständig deaktivieren. Durch die Zugabe einer Base konnte die Katalysatoraktivität wieder teilweise hergestellt werden. Dadurch wurde die Möglichkeit einer Schaltbarkeit der Katalysatorwirkung von **[Ru-19]** gezeigt.

Die ebenfalls durchgeführte Alkylierung der Pyridyl-Stickstoffatome am fertigen Katalysator konnte nicht realisiert werden.

Kapitel 3: Entwicklung von Rutheniumkatalysatoren für die asymmetrische Olefinmetathese

3.1 Zielstellung und Konzept

Der Einsatz asymmetrischer Rutheniumkatalysatoren (für eine Übersicht siehe die Einleitung) in der Olefinmetathese beschränkt sich in den meisten Fällen auf einfache Substrate mit vorgegebenen strukturellen Einheiten. Lange Reaktionszeiten und nur mäßig niedrige Katalysatorbeladungen schränken die neue Methode zudem ein. Die Tatsache, dass es unseres Wissens nur eine Anwendung der Ruthenium-katalysierten asymmetrischen Olefinmetathese in der Naturstoffsynthese gibt,⁷⁰ belegt den Bedarf an neuen effizienten Katalysatoren. Mit dem erfolgreichen Einsatz von **[Ru-17]** (siehe Einleitung) in der ARCM wurde erstmals gezeigt, dass eine asymmetrische Induktion auch mit einem C₁-symmetrischen einzähnigen NHC-Liganden möglich ist. Eine C₂-Symmetrie der chiralen Information (Katalysatoren **[Ru-13]**, **[Ru-14]**) oder eine zusätzliche Fixierung des NHC-Liganden am Metall (**[Ru-15]**, **[Ru-16]**) scheinen demnach nicht zwingend notwendig zu sein, um hohe Enantiomerenüberschüsse zu erhalten.

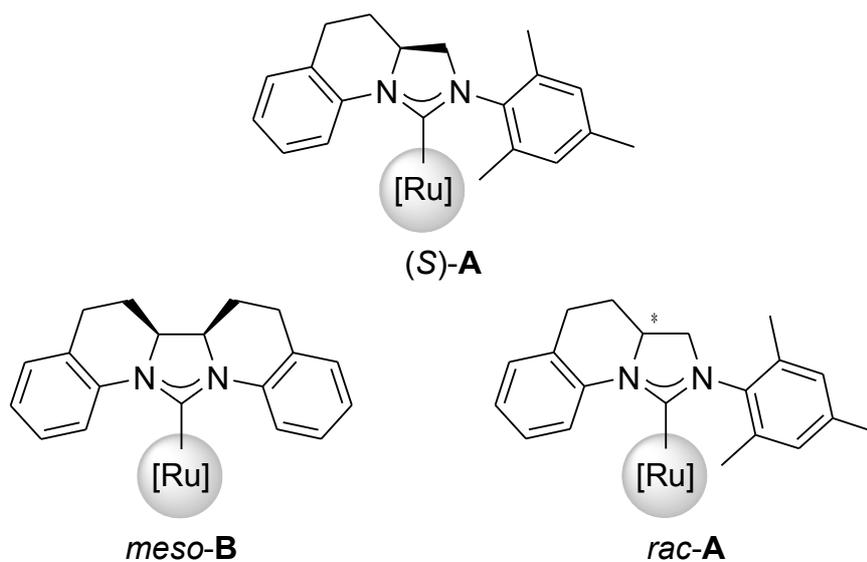
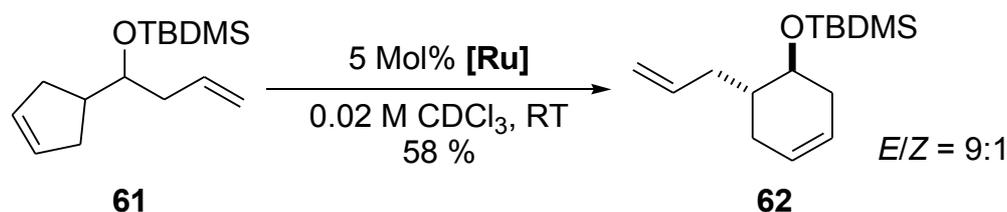


Abbildung 15. Zielstruktur (S)-A, in unserer Arbeitsgruppe entwickelte Systeme meso-B sowie rac-A.

Ziel dieser Arbeit war die Synthese des Katalysatorsystems (*S*)-**A** (Abbildung 15). Der entsprechende Ligand enthält auf der einen Seite einen Phenylsubstituenten, welcher mit einer C₂-Brücke an das *N*-heterocyclische Carben chiral gebunden ist. Durch die so erreichte Verdrillung der Phenylgruppe um ca. 45 Grad sowie durch die erzwungene Fixierung der Stereoinformation sollte ein wesentlich stärkerer räumlicher Einfluss auf das Metallzentrum ausgeübt werden. Auf der anderen Seite der Imidazoleinheit sollte ein Mesitylrest am Stickstoff gebunden sein.

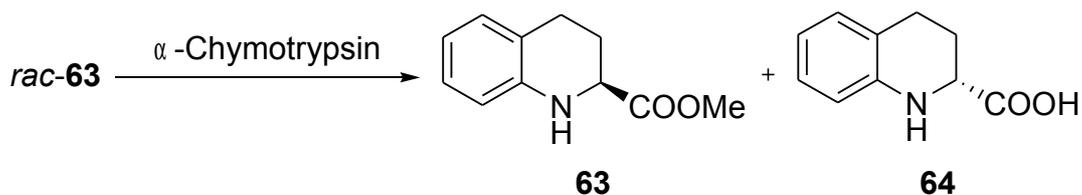
Der Ursprung dieses Konzepts liegt in der in unserer Arbeitsgruppe entwickelten Synthese des Katalysatorsystems *meso*-**B**.⁷¹ Obwohl aufgrund der beobachteten Instabilität in Lösung nur geringe Umsätze bei einer Reihe von Metathesereaktionen (RCM, CM) erzielt wurden, zeigte *meso*-**B** eine erhöhte *E/Z*-Selektivität bei der Ringumlagerungsmetathese von **61** (Schema 14). Im Vergleich erzielte der dazu analoge Katalysator [**Ru-3**] lediglich eine *E/Z*-Selektivität von 2:1.



Schema 14. Ringumlagerungsmetathese von **61** mit dem Katalysatorsystem *meso*-**B**.

Ermutigt durch dieses viel versprechende Ergebnis wurde in unserer Arbeitsgruppe eine Synthese für das System *rac*-**A** entwickelt.⁷² Mehr oder weniger parallel dazu sollte im Rahmen dieser Arbeit die Synthese des entsprechenden enantiomerenreinen Liganden erfolgen. Der Schlüsselschritt sollte die literaturbekannte α -Chymotrypsin-katalysierte enzymatische Verseifung des Tetrahydrochinolin-2-carbonsäuremethylesters *rac*-**63** sein (Schema 15).⁷³ Die restlichen Schritte zur Vollendung der Ligandenvorstufe sollten sich an der bereits entwickelten Syntheseroute orientieren.

Ausgehend vom Imidazoliumsalz sollten die entsprechenden Katalysatoren hergestellt und auf ihre Fähigkeit in der asymmetrischen Olefinmetathese getestet werden. Abhängig von den ersten Ergebnissen sollte der Ligand durch eine Optimierung des



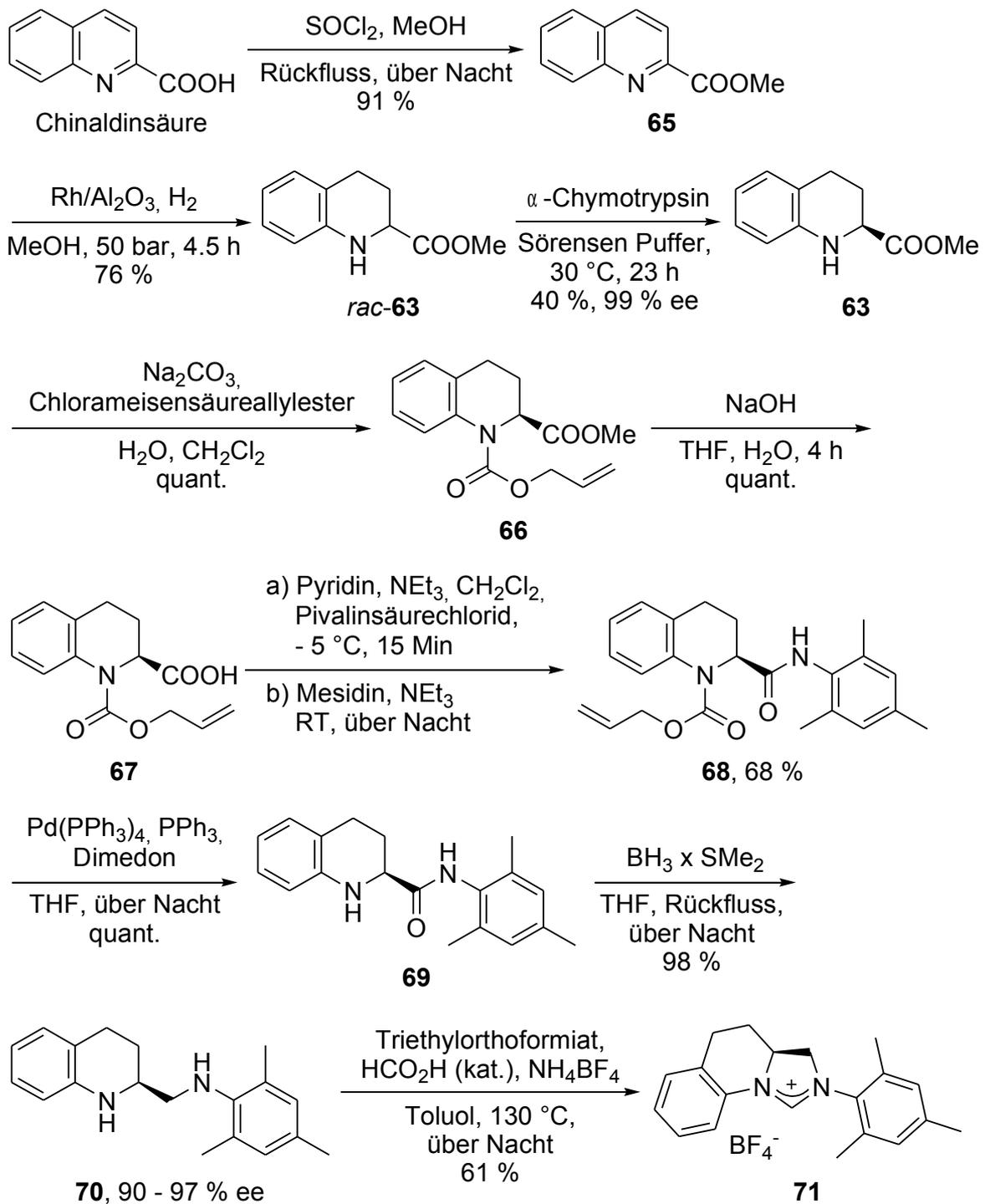
Schema 15. Enzymatische Verseifung von *rac*-**63**, Schlüsselschritt bei der Synthese von (*S*)-**A**.

Arylsubstituenten weiter modifiziert werden. Grundlage dieser Überlegungen sind die in der Einleitung vorgestellten Systeme **[Ru-5]** und **[Ru-9]**, bei denen durch eine einfache Veränderung der Arylsubstituenten Katalysatoren mit verbesserten Eigenschaften erhalten wurden.

3.2 Synthese des chiralen Imidazoliumsalzes

Mit der Methode des Arbeitskreises konnte das Imidazoliumsalz **71** nach Schema 16 hergestellt werden. Dabei wurde die käuflich erhältliche Chinaldinsäure in zwei Stufen zuerst mit Thionylchlorid/MeOH verestert um anschließend über Rh/Al₂O₃ im Autoklaven bei einem Druck von 50 bar hydriert zu werden. Die Ausbeuten dieser beiden Stufen waren 91 % bzw. 76 %. Das Reaktionsprodukt *rac*-**63** wurde einer enzymatischen Verseifung unterzogen. Die in der Literatur beschriebene Umsetzung mittels α-Chymotrypsin in einem Sörensen-Phosphat-Puffer (0.1 M, pH 7.4 – 7.5) konnte weiter optimiert werden.⁷³ Unter Verwendung von nur 0.10 mg Enzym pro mg Substanz statt der beschriebenen 0.25 mg/1 mg konnte **63** nach einer Reaktionszeit von 23 h mit einer Ausbeute von 40 % und einem Enantiomerenüberschuss von 99 % isoliert werden. Zur Optimierung erfolgte die Kontrolle des Umsatzes mittels HPLC-Analyse (RP-Säule, MeOH/H₂O 7:3). Parallel dazu wurde der Enantiomerenüberschuss mittels chiraler HPLC bestimmt (siehe dazu: Experimenteller Teil). Hohe Werte (≥ 99 % ee) stellten sich dabei erst bei einem Umsatz von ca. 40 % ein. Die korrespondierende und ebenfalls enantiomerenangereicherte Säure **64** konnte aus der wässrigen Phase nach Acidifizierung derselben mit MTBE extrahiert werden. Über **64** ist entsprechend das andere Enantiomer des Ligandensystems zugänglich. Dies sollte jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden.

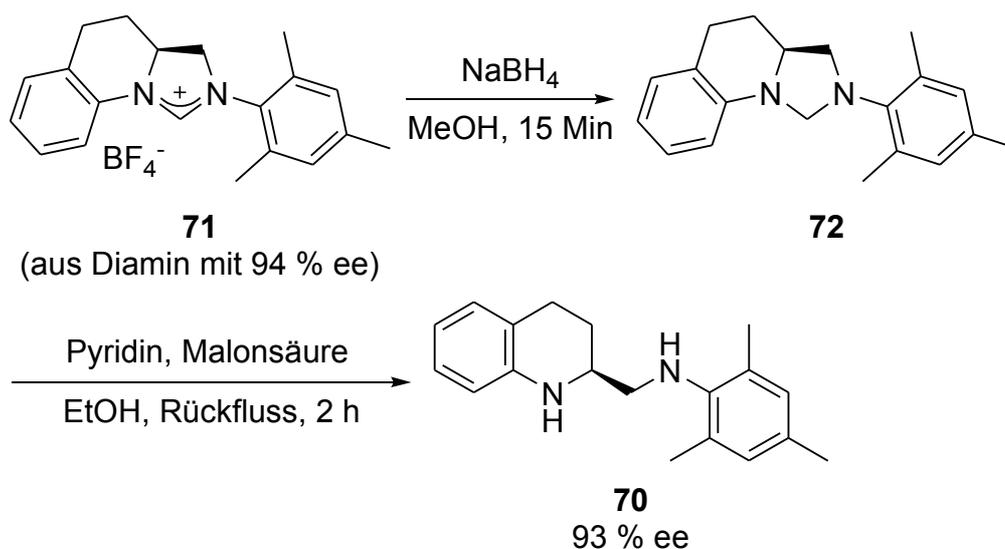
Die beiden anschließenden Reaktionen (Schätzung der Aminofunktionalität und Verseifung des Carbonsäureesters) verliefen in quantitativer Ausbeute. Die Kupplung der Carbonsäure **67** mit Mesidin erfolgte in einem zweistufigen Prozess in einer Ausbeute von 68 %. Verbindung **69** konnte nach Entschätzung mit $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4/\text{PPh}_3/\text{Dimedon}$



Schema 16. Synthese des Imidazoliumsalzes **71**.

wiederum quantitativ erhalten werden. Ebenfalls mit einer hohen Ausbeute von 98 % verlief die Boranreduktion des Amids zum entsprechenden Diamin **70**. An dieser Stelle konnte der Enantiomerenüberschuss erneut mittels chiraler HPLC kontrolliert werden. In allen im Rahmen dieser Doktorarbeit durchgeführten Reaktionen lagen die Werte zwischen 90 % und 97 %. Imidazoliumsalz **71** wurde auf direktem Weg durch die Umsetzung mit Triethylorthoformiat und NH_4BF_4 in Toluol mit einer katalytischen Menge Ameisensäure bei 130 °C synthetisiert und konnte in einer Ausbeute von 61 % isoliert werden. Insgesamt war **71** ausgehend von Chinaldinsäure in einer 9-stufigen Synthese in einer Gesamtausbeute von 11 % zugänglich. Ohne die enzymatische Verseifung konnten die Versuche sogar in einer durchschnittlichen Ausbeute von 87 % durchgeführt werden.

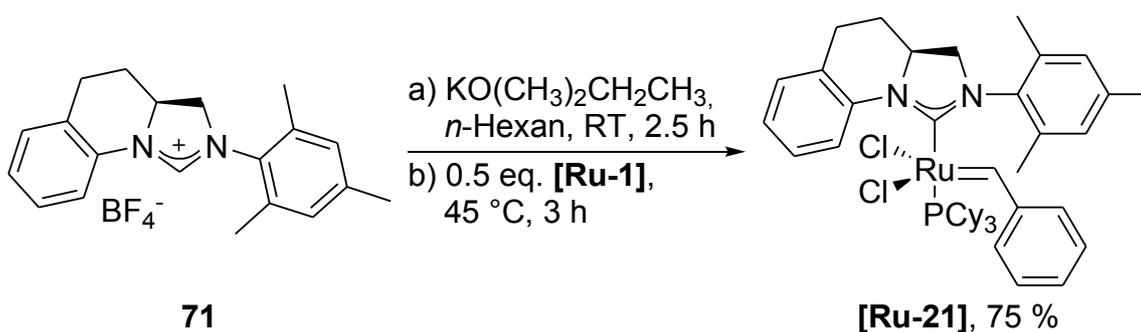
Um auch den Enantiomerenüberschuss von **71** zu überprüfen, wurde nach Schema 17 vorgegangen. Dabei wurde das Imidazoliumsalz (synthetisiert aus einem Diamin mit 94 % ee) durch Reduktion mit NaBH_4 in die Verbindung **72** überführt. Eine Kontrolle des Enantiomerenüberschusses an dieser Stelle war nicht möglich, da **72** nicht wie gewünscht mittels chiraler HPLC (Chiralcel[®] OJ sowie Chiralcel[®] OD-H) getrennt werden konnte. So erfolgte die weitere Umsetzung zum bekannten Diamin **70** mittels Pyridin/Malonsäure nach literaturbekannter Methode.⁷⁴ Der hier ermittelte Enantiomerenüberschuss betrug 93 %. Die Synthese des chiralen, enantiomerenangereicherten NHC-Salzes war demnach gelungen.



*Schema 17. Kontrolle des Enantiomerenüberschusses von **71**.*

3.3 Synthese und Charakterisierung der Rutheniumkomplexe

Ausgehend vom Imidazoliumsalz **71** konnte der entsprechende chirale *Grubbs*-Katalysator der zweiten Generation **[Ru-21]** nach der Vorschrift von *Nolan et al.* in einer Ausbeute von 75 % hergestellt werden (Schema 18).⁶³ Ähnlich wie schon für das System *meso-B* berichtet,⁷¹ wurde auch **[Ru-21]** als grüner und nicht wie für die *Grubbs*-Katalysatoren der zweiten Generation üblich rosa bis brauner Feststoff isoliert.



Schema 18. Synthese des Katalysators **[Ru-21]**.

Tabelle 6 zeigt ausgewählte NMR-Verschiebungen des Katalysators **[Ru-21]** im Vergleich zu **[Ru-3]**. Während die charakteristischen ¹H und ¹³C NMR-Signale keine signifikanten Unterschiede aufzeigen, sind die ³¹P NMR-Peaks mit 21.5 und 20.6 ppm deutlich Hochfeld-verschoben. Interessanterweise konnte für die ³¹P NMR-Verschiebung bei Raumtemperatur eine Signalaufspaltung beobachtet werden. Die folglich durchgeführte NMR-Messung des Protonensignals bei erniedrigter Temperatur ergab schon bei 278 K eine deutliche Aufspaltung in zwei Signale (Abbildung 16). Zurück auf Raumtemperatur konnte wieder nur ein Peak beobachtet werden. Die Analyse der vollständigen ¹H NMR- sowie ¹³C NMR-Spektren bei 278 K lieferte eine Vielzahl doppelt aufgespaltener Signale.

Tabelle 6. ¹H, ¹³C und ³¹P NMR-Daten von **[Ru-21]** im Vergleich zu **[Ru-3]** bei Raumtemperatur in CD₂Cl₂.

Parameter	[Ru-21]	[Ru-3] ⁷⁵
¹ H NMR (Ru=CH) [ppm]	19.10	19.16
¹³ C NMR (Ru-C _{NHC}) [ppm]	217.2 (d, ² J _{CP} = 80 Hz)	220.3
³¹ P NMR [ppm]	21.5 und 20.6	31.4

Diese Beobachtungen zusammen deuten ähnlich wie bei den Komplexen **[Ru-19]** und **[Ru-20]** auf das Vorhandensein von Rotationsisomeren hin. So könnten die beiden in Abbildung 17 dargestellten Diastereomere für die Aufspaltung im ^1H NMR-Spektrum bei 278 K verantwortlich sein. In der *syn*-Anordnung zeigen die C_2 -Brücke und der Phenylrest der Benzylideneinheit in die selbe Richtung. In der *anti*-Anordnung sind beide Gruppen zu unterschiedlichen Seiten orientiert. Laut ^1H NMR Spektrum wäre das Verhältnis der Isomeren in Lösung etwa 1:1. Eine Rotation der $\text{Ru}=\text{CHPh}$ -Einheit, wie sie in der Literatur beschrieben wurde (siehe dazu die Diskussion in Kapitel 2.3), würde die beiden Isomere ineinander überführen und die Existenz von nur einem Signal bei RT erklären.

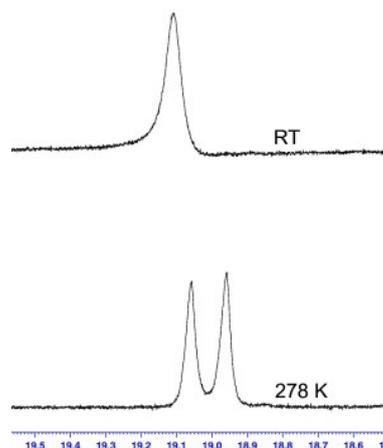


Abbildung 16. ^1H NMR- $\text{Ru}=\text{CH}$ -Signale der Verbindung **[Ru-21]**.

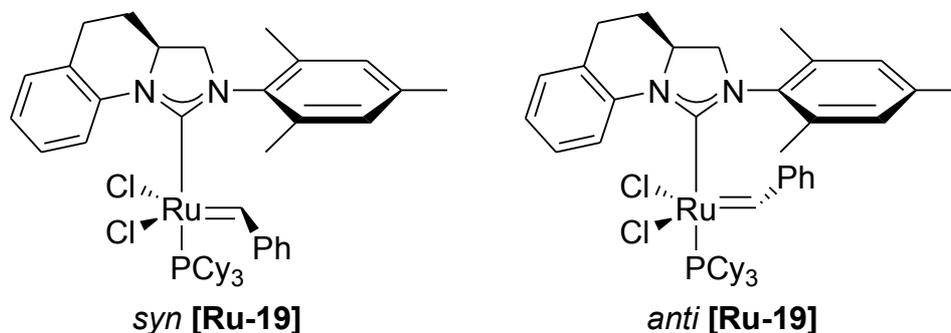


Abbildung 17. Mögliche Rotationsisomere der Verbindung **[Ru-19]**.

Analogien können auch zu den Katalysatoren **[Ru-22]** und **[Ru-23]** gezogen werden, welche ebenso sterisch anspruchsvolle Liganden tragen (Abbildung 18).⁷⁶ So sind für beide Komplexe Hochfeld-verschobene (15.7 ppm für **[Ru-22]** und 22.4 ppm für **[Ru-23]**) ^{31}P NMR-Signale beschrieben und bei **[Ru-22]** wurde ebenfalls die charakteristische grüne Farbe beobachtet, welche sich möglicherweise durch intramolekulare Interaktionen zwischen dem Liganden und dem Rutheniumzentrum sowie den Chloratomen begründet. Da sich der Phenylrest am Liganden von **[Ru-21]**

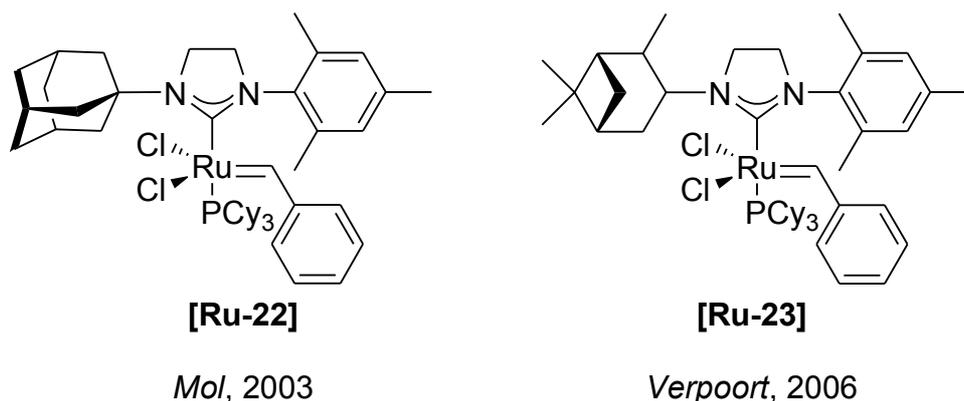
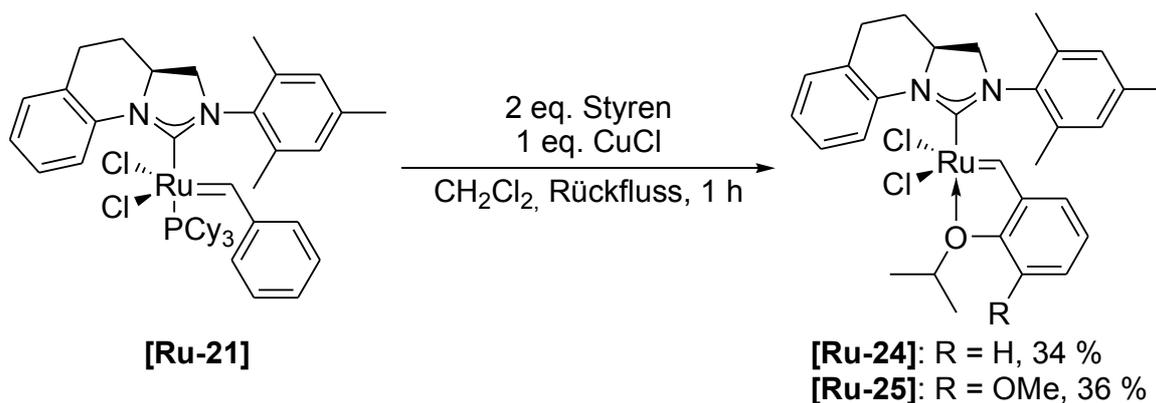


Abbildung 18. Katalysatoren mit sterisch anspruchsvollen unsymmetrischen Liganden.

aufgrund der vorhandenen C_2 -Brücke nicht senkrecht zur Imidazoliumfläche orientieren kann, um so die sterischen Wechselwirkungen zu minimieren,⁷⁷ sind derartige Interaktionen auch bei dem hier vorgestellten System denkbar.⁷⁸ Weder bei **[Ru-22]** noch bei **[Ru-23]** konnte eine Aufspaltung der charakteristischen ^{31}P sowie ^1H NMR-Signale festgestellt werden. Vermutlich aufgrund der Symmetrie (**[Ru-22]**) sowie der freien Drehbarkeit (**[Ru-22]**, **[Ru-23]**) der Substituenten an der Imidazoleinheit.

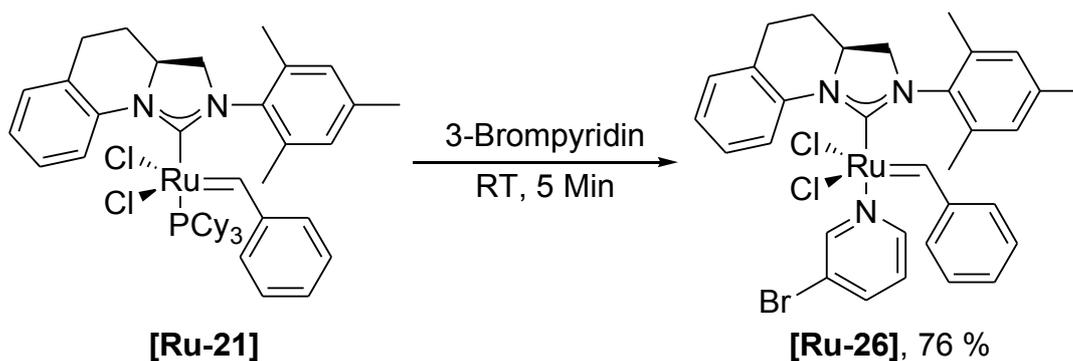
Welche Bedeutungen diese Beobachtungen auf die Anwendung in der Metathese haben, wird sich erst an den Experimenten zeigen. Es ist jedoch anzunehmen, dass bedingt durch die neuartige Geometrie des hier vorgestellten Ligandensystems eine sterische Einflussnahme auf die einzelnen Übergangszustände des Katalysezykluses stattfinden wird.

Zusätzlich zu **[Ru-21]** konnten auch zwei Isopropoxystyren substituierte Komplexe synthetisiert werden. In Anlehnung an die Vorschrift von *Hoveyda et al.* wurden die chiralen Katalysatoren **[Ru-24]** sowie **[Ru-25]** in Ausbeuten von 34 % bzw. 36 % als grüne kristalline Feststoffe isoliert (Schema 19).^{3h} Die Entscheidung für den Einsatz eines schneller initiiierenden Methoxy substituierten Styrencarben-Liganden, wie er in Arbeiten unserer Gruppe beschrieben wurde,⁷⁹ fiel nach ersten Aktivitätsuntersuchungen, in denen sich **[Ru-21]** sowie **[Ru-24]** im Vergleich zu den Standardsystemen als weniger aktiv zeigten.



Schema 19. Synthese der Katalysatoren **[Ru-24]** und **[Ru-25]**.

Ähnliche Überlegungen führten auch zur Synthese von chiralem **[Ru-26]**, wie sie in Schema 20 dargestellt ist. Der Ersatz des Triphenylphosphin-Liganden durch zwei 3-Brompyridine, wie er von *Grubbs et al.* beschrieben wurde (vgl. Katalysator **[Ru-6]**, Einleitung), liefert Katalysatorsysteme mit sehr hohen Initiationsraten.⁸ Ein Vorteil ist auch die einfache Synthese: So wurde 3-Brompyridin zu festem **[Ru-21]** gegeben und die entstandene Lösung 5 Min bei Raumtemperatur gerührt. Auskristallisation aus Pentan lieferte **[Ru-26]** als hellgrünen Feststoff in einer Ausbeute von 76 %. Im Gegensatz zum zitierten System wurde nur ein 3-Brompyridin-Ligand angelagert, vermutlich als Folge des sterischen Anspruchs am NHC-Liganden.



Schema 20. Synthese des Katalysators **[Ru-26]**.

Alle drei neuen asymmetrischen Metathesekatalysatoren **[Ru-24]**, **[Ru-25]** sowie **[Ru-26]** wurden NMR-spektroskopisch (¹H und ¹³C NMR) untersucht. Eine Aufspaltung oder Verbreiterung der Signale bei Raumtemperatur wurde nicht festgestellt. Dies wurde jedoch aufgrund der durch die Fixierung des Benzylidenliganden zusätzlich eingebrachten

Symmetrie auch so erwartet. Tabelle 7 zeigt charakteristische Verschiebungen im Vergleich zum *Grubbs-Hoveyda* Katalysator **[Ru-4]**.

Tabelle 7. ^1H und ^{13}C NMR-Daten von **[Ru-24]**, **[Ru-25]** und **[Ru-26]** im Vergleich zu **[Ru-4]** bei Raumtemperatur:

Katalysator	^1H NMR (Ru=CH) [ppm]	^{13}C NMR (Ru=CH) [ppm]	^{13}C NMR (Ru-C _{NHC}) [ppm]
[Ru-4] (in CDCl_3) ^{3h}	16.56	296.8	211.1
[Ru-24] (in CDCl_3)	16.62	302.6	210.5
[Ru-25] (in CDCl_3)	16.68	304.8	210.3
[Ru-26] (in CD_2Cl_2)	18.76	320.2	217.1

Dabei zeigen **[Ru-24]** und **[Ru-25]** keine signifikanten Unterschiede zur Referenzverbindung und auch die Werte von **[Ru-26]** sind denen von $[(\text{H}_2\text{IMes})(3\text{-Br-py})_2(\text{Cl})_2\text{Ru}=\text{CHPh}]$ (**[Ru-6]**, 19.09 ppm, 314.8 ppm, 216.7 ppm)⁸ sehr ähnlich.

Die Verbindung **[Ru-24]** konnte zusätzlich anhand einer Röntgenstruktur charakterisiert werden (Abbildung 19). Die Kristallstruktur zeigt das gewünschte (*S*)-Enantiomer, wobei das Metallzentrum verzerrt quadratisch pyramidal von seinen Liganden umgeben ist. Der Mesitylring befindet sich dabei über der Benzylideneinheit, der um ca. 45° verdrillte und demnach nach unten sterisch anspruchsvolle Phenylsubstituent entsprechend über der

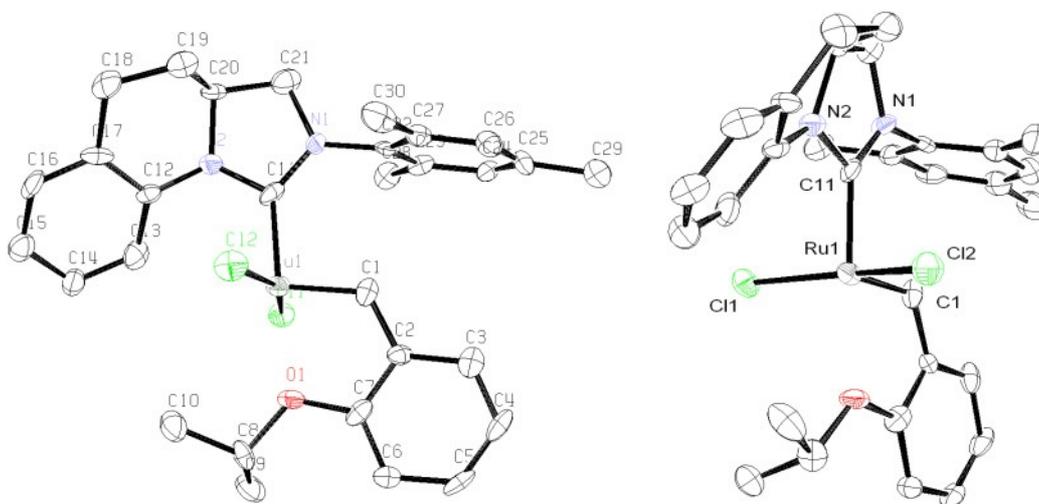


Abbildung 19. Kristallstruktur von **[Ru-24]** aus zwei verschiedenen Ansichtswinkeln (ORTEP, Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

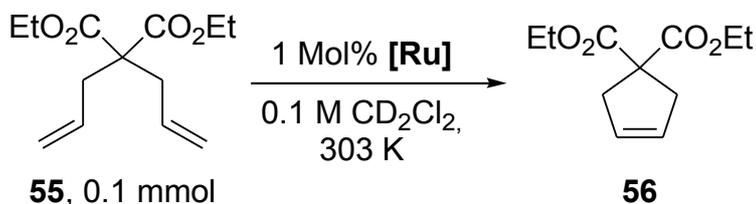
freien Koordinationsstelle des Metallzentrums zwischen den beiden Chloridatomen. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel im Vergleich zu **[Ru-4]** sind in Tabelle 8 dargestellt. Die Unterschiede zwischen beiden Komplexen sind minimal, doch können kleine Abweichungen festgestellt werden. So sind z. B. die Bindungsabstände Ru-C1 sowie Ru-C11 etwas kürzer als bei der Referenzverbindung (2.0 pm bzw. 4.5 pm), der Ru-O-Abstand hingegen ist um 7.7 pm länger. Die Geometrie des Liganden hat auch zur Folge, dass die C11-N-Abstände voneinander unterschiedlich und im Vergleich zu **[Ru-4]** etwas länger sind. Sie besitzen aber beide noch deutlichen Doppelbindungscharakter (136 pm und 141 pm). Der erhöhte sterische Anspruch auf der Seite des verbrückten Phenylsubstituenten bewirkt eine leichte Verringerung des C11-Ru-C1-Winkels, gleichzeitig weiten sich die N1-C11-Ru- bzw. N2-C11-Ru-Winkel aus. Die Folge ist eine Verengung des N1-C11-N2-Winkels um 2.8°.

Tabelle 8. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **[Ru-24]** im Vergleich zu **[Ru-4]**.

Parameter	[Ru-24]	[Ru-4]^{3h}
Bindungslänge Ru-C1 [Å]	1.808(5)	1.828(5)
Bindungslänge Ru-C11 [Å]	1.936(6)	1.981(5)
Bindungslänge Ru-Cl(1) [Å]	2.3498(17)	2.328(12)
Bindungslänge Ru-Cl(2) [Å]	2.3327(17)	2.340(12)
Bindungslänge Ru-O1 [Å]	2.338(4)	2.261(3)
Bindungslänge C11-N1 [Å]	1.360(7)	1.351(6)
Bindungslänge C11-N2 [Å]	1.406(7)	1.350(6)
Winkel C11-Ru-C1 [°]	99.9(3)	101.5(14)
Winkel C1-Ru-O1 [°]	77.11(19)	79.3(17)
Winkel C11-Ru-O1 [°]	176.6(2)	176.2(14)
Winkel C11-Ru-Cl(1) [°]	93.50(18)	96.6(12)
Winkel C11-Ru-Cl(2) [°]	89.76(19)	90.9(12)
Winkel Cl(1)-Ru-Cl(2) [°]	158.57(6)	156.5(5)
Winkel N1-C11-Ru1 [°]	134.7(4)	131.6(3)
Winkel N2-C11-Ru1 [°]	121.1(4)	120.8(3)
Winkel N1-C11-N2 [°]	104.1(5)	106.9(4)

3.4 Metatheseaktivität der Rutheniumkomplexe

Zur Untersuchung der Metatheseaktivität der neuen Katalysatoren wurde auch hier auf die in Kapitel 2 beschriebene RCM von Diethyldiallylmalonat (DEDAM, **55**) zurückgegriffen (Schema 21).



Schema 21. RCM von DEDAM (**55**).

Die Referenzkatalysatoren **[Ru-3]** und **[Ru-4]** konnten schon nach 30 Min einem Umsatz von 99 % verzeichnen. **[Ru-21]** hingegen katalysierte die Reaktion nach der gleichen Zeit nur zu knapp 9 % (Abbildung 20) und der *Grubbs-Hoveyda* analoge Katalysator **[Ru-24]** zeigt gar keinen Umsatz unter den gegebenen Bedingungen. Letzteres Ergebnis deutet darauf hin, dass **[Ru-24]** bei Raumtemperatur nicht initiiert und somit die Metathese aktive Spezies nicht gebildet werden kann. Kaum besser sind die Ergebnisse für die Komplexe **[Ru-25]** und **[Ru-26]**, welche nach 30 Min gerade 1 % bzw. 2 % des Startmaterials umsetzen konnten.

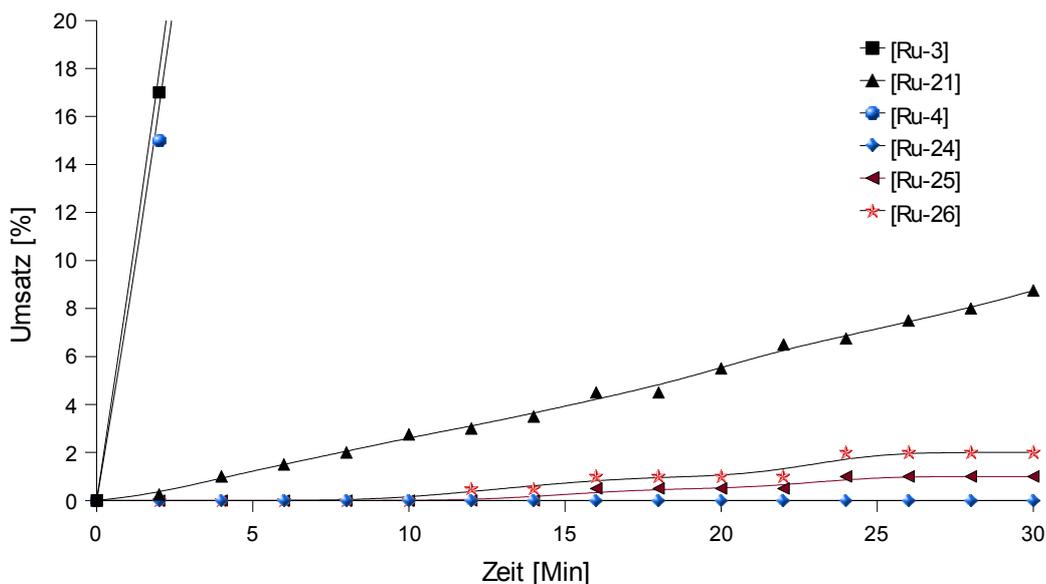
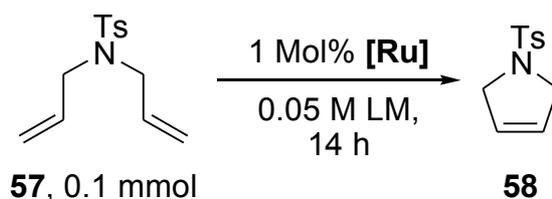


Abbildung 20. Kinetik der RCM von **55** unter den oben beschriebenen Reaktionsbedingungen mit den Katalysatoren **[Ru-3]**, **[Ru-21]**, **[Ru-4]**, **[Ru-24]**, **[Ru-25]** sowie **[Ru-26]**.

Neben der Aktivität ist es ebenso wichtig, zu bestimmen, wie viel Startmaterial eine gegebene Katalysatormenge maximal umsetzen kann. So wurde zur Einordnung der Effizienz der hergestellten Katalysatoren die RCM von Diallyltosylamid (**57**) durchgeführt. In den standardisierten Experimenten wurde zu 0.1 mmol des Startmaterials in 2 ml des angegebenen Lösemittels 1 Mol% Katalysator gegeben und die Lösung für 14 h bei entsprechender Temperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösemittels wurde der Umsatz durch die Analyse des ^1H NMR-Spektrums ermittelt. Tabelle 9 zeigt die erhaltenen Ergebnisse. In CH_2Cl_2 unter Rückflussbedingungen erzielte **[Ru-21]** einen Umsatz von 21 %, die phosphinfreien Katalysatoren **[Ru-24]** und **[Ru-25]** hingegen erreichten nur 7 % bzw. 13 % (Einträge 1 – 3).

Tabelle 9. RCM von **57** mit den Katalysatoren **[Ru-21]**, **[Ru-24]** und **[Ru-25]**.



Nr.	Katalysator	Lösemittel (LM)	T [°C]	Umsatz [%] ^a
1	[Ru-21]	CH_2Cl_2	40	21
2	[Ru-24]	CH_2Cl_2	40	7
3	[Ru-25]	CH_2Cl_2	40	13
4	[Ru-21]	Toluol	60	25
5	[Ru-24]	Toluol	60	68
6	[Ru-25]	Toluol	60	67
7	[Ru-21]	Toluol	40	21
8	[Ru-24]	Toluol	40	24
9	[Ru-25]	Toluol	40	50

[a] Bestimmt mittels ^1H NMR-Integration.

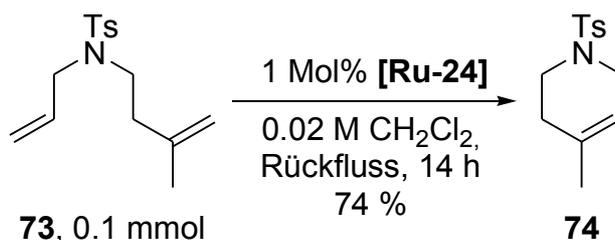
Um zu überprüfen, ob sich die geringen Umsätze in der Tatsache begründen, dass die entsprechenden Katalysatoren, speziell **[Ru-24]** und **[Ru-25]**, nicht in genügendem Maße initiieren, wurden die Experimente bei erhöhter Temperatur (60 °C) in Toluol durchgeführt. Während bei **[Ru-21]** kaum eine Steigerung des Umsatzes zu beobachten

war (25 % vs. 21 %), konnten **[Ru-24]** und **[Ru-25]** 68 % bzw. 67 % des Startmaterials umsetzen (Einträge 4 – 6).

Inwiefern das veränderte Lösemittel einen Einfluss auf die Ergebnisse hatte, wurde in den Einträgen 7 – 9 ermittelt. Auch hier unterschieden sich die Experimente mit **[Ru-21]** von denen mit den Katalysatoren **[Ru-24]** und **[Ru-25]**. Während der *Grubbs*-Katalysator der zweiten Generation analoge Metallkomplex einen mit dem ersten Experiment identischen Umsatz zeigte, konnten die Benzyliden-substituierten Systeme das Startmaterial um einen Faktor von etwa 3.5 effizienter umsetzen. In diesen Fällen ist also ein deutlicher Lösemittelleffekt zu erkennen, so dass Umsetzungen in Toluol mit höheren Umsätzen einhergehen als die entsprechenden Reaktionen in CH_2Cl_2 .

Obwohl diese einfachen Testsysteme nicht immer einen Rückschluss auf die Fähigkeit der Katalysatoren bei komplexeren Problemstellungen erlauben, konnten dennoch erste Anhaltspunkte für mögliche Reaktionsbedingungen erhalten werden. So wird die Verwendung von **[Ru-24]** und **[Ru-25]** bei Raumtemperatur in CH_2Cl_2 mit wenig Umsatz verbunden sein, mit den gleichen Katalysatoren kann jedoch bei erhöhten Temperaturen und dem Einsatz von Toluol eine Effizienzsteigerung erwartet werden. Ist eine Reaktionsführung bei niedrigen Temperaturen notwendig, empfiehlt sich die Verwendung von **[Ru-21]**.

Um zu überprüfen, ob auch die Knüpfung dreifach substituierter Doppelbindungen möglich ist, wurde die RCM von **73** durchgeführt. Dabei wurden zu 0.1 mmol Edukt in 0.5 ml CH_2Cl_2 1 Mol% des Katalysators **[Ru-24]** gegeben und die Lösung für 14 h am Rückfluss erhitzt (Schema 22). Nach dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile am Vakuum wurde der Umsatz durch ^1H NMR-Integration bestimmt. **74** konnte zu 74 % erhalten werden. Dreifach substituierte Doppelbindungen sind demnach mit dem

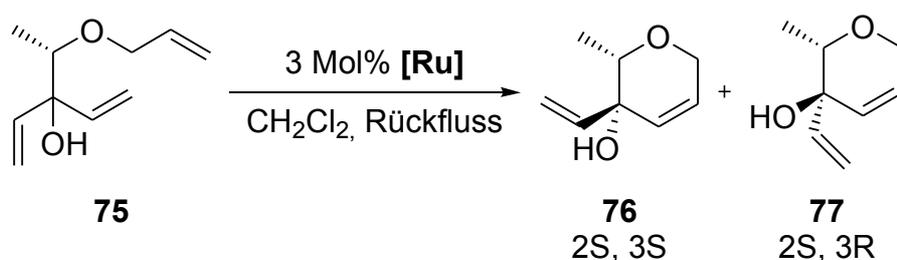


Schema 22. RCM von **73**.

getesteten Katalysatorsystem zugänglich. Interessanterweise war der Umsatz bei gleicher Katalysatormenge sogar deutlich höher als bei der RCM des 5-Ringsubstrats **57**.

Als nächstes wurde **[Ru-24]** in der diastereoselektiven RCM von **75** getestet, wie sie von *Schmidt et al.* beschrieben⁸⁰ und auch in unserem Arbeitskreis durchgeführt⁸¹ wurde. Obwohl das Produkt nur mit einem Umsatz von 18 % erhalten werden konnte, weist die beobachtete Diastereoselektivität von 4.3 : 1 (S,S : S,R) unseres Wissens den höchsten bisher erzielten Wert auf. Im Vergleich dazu lieferten die käuflichen Katalysatoren **[Ru-1]**, **[Ru-3]** sowie **[Ru-4]** Diastereoselektivitäten von 3 : 1, 1.6 : 1 bzw. 1.5 : 1 (Tabelle 10).

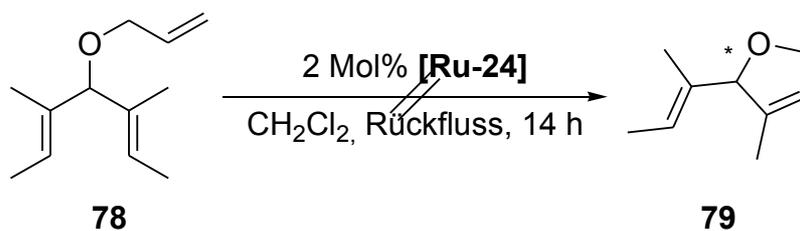
Tabelle 10. Diastereoselektive RCM von **75**.



Nr.	Katalysator	76 : 77 ^a	Umsatz [%] ^a
1	[Ru-24]	4.3 : 1	18
2 ^b	[Ru-1]	3 : 1	66 ^c
3 ^d	[Ru-3]	1.6 : 1	95
4 ^d	[Ru-4]	1.5 : 1	95

[a] Bestimmt mittels ¹H NMR-Integration; [b] Ergebnisse aus Referenz 80; [c] Isoliertes Produkt; [d] Ergebnisse aus Referenz 81.

Die hier vorgestellten neuen Katalysatoren wurden vor allem für den Einsatz in der asymmetrischen Olefinmetathese entwickelt. Neben der AROM/CM, welche ausführlich in Kapitel 4 behandelt wird, sollte auch die ARCM untersucht werden. Wie in der Literatur an zahlreichen Beispielen beschrieben, konnten nur mit hoch substituierten Substraten gute Enantioselektivitäten erzielt werden.^{16,18,23} Das klassische Substrat für die ARCM ist **78**, welches auch hier eingesetzt wurde. In der entsprechenden Reaktion wurde eine Lösung aus Startmaterial und Katalysator **[Ru-24]** in CH₂Cl₂ für 14 h am Rückfluss



Schema 23. ARCM von **78**.

erhitzt (Schema 23). Die Analyse des ^1H NMR-Spektrums erbrachte die Erkenntnis, dass kein Produkt **79** gebildet wurde. Vermutlich ist die im Vergleich zu **[Ru-4]** geringere Aktivität des hier vorgestellten Systems dafür verantwortlich.

3.5 Variation des *N*-Arylsubstituenten

In Anlehnung an die Ergebnisse mit den in der Einleitung vorgestellten Katalysatoren **[Ru-5]** und **[Ru-9]** sollten zur Steigerung der Aktivität und Effizienz die Systeme **C** und **D** hergestellt werden (Abbildung 21). Durch den Ersatz des Mesityl-Substituenten durch eine Toly- bzw. Difluorphenyl-Gruppe sollte vor allem der sterische Anspruch des NHC-Liganden verringert und die Anlagerung hoch substituierter Substrate erleichtert werden.

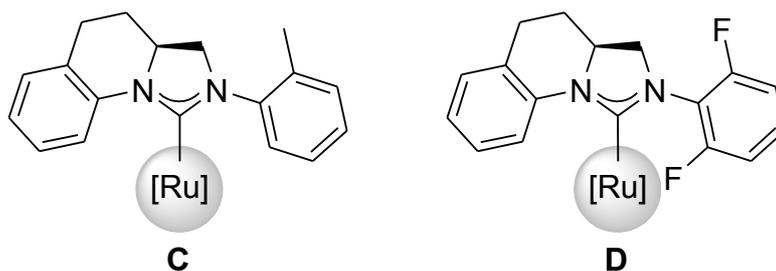
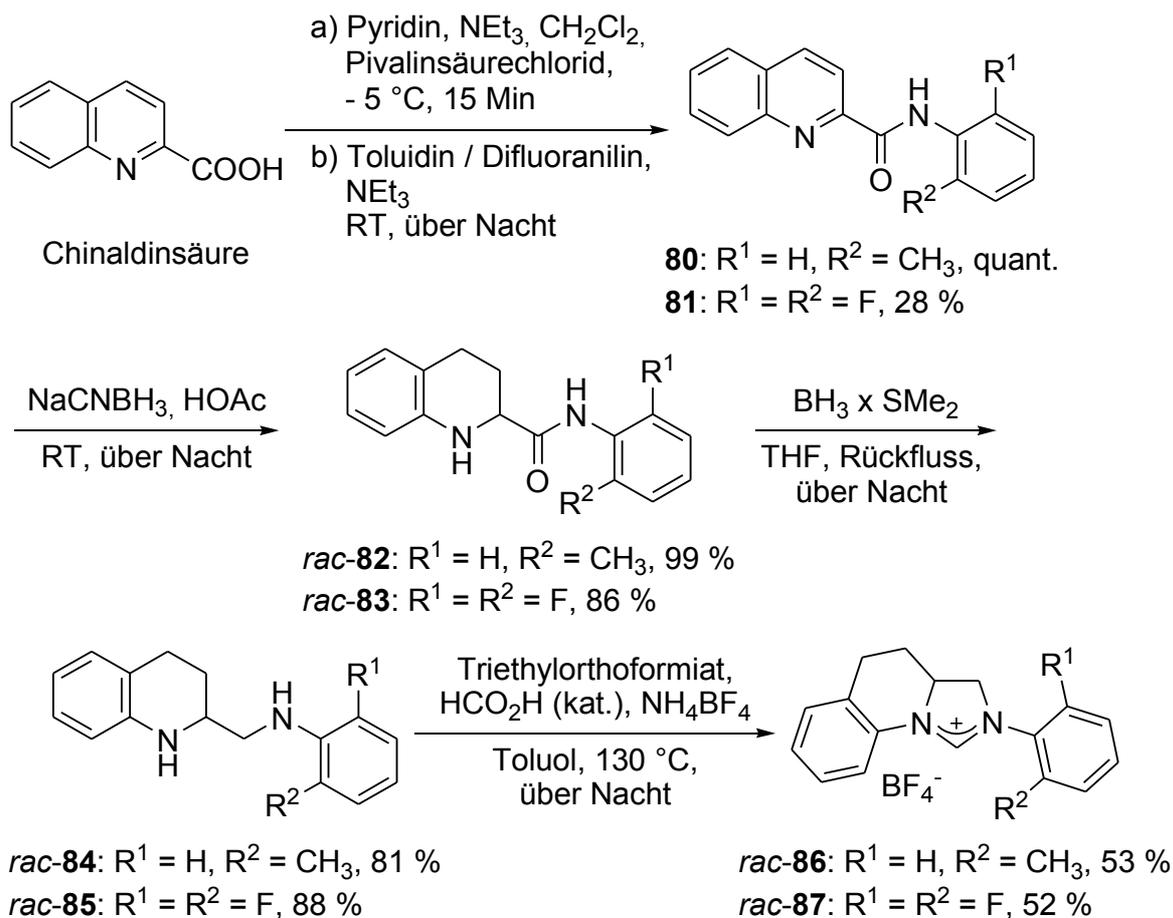


Abbildung 21. Modifizierte Katalysatorsysteme **C** und **D**.

Für erste Aktivitätsuntersuchungen ist die Herstellung der racemischen Systeme ausreichend. Dafür wurde in unserer Arbeitsgruppe eine optimierte Synthese entwickelt.⁸² So konnten nach Schema 24 beide Imidazoliumsalze *rac*-**86** und *rac*-**87** erhalten werden. Ausgehend von Chinaldinsäure wurde als erster Schritt die Kupplung mit Mesidin bzw. 2,6-Difluoranilin in dem aus Schema 16 bekannten zweistufigen Prozess durchgeführt.

Während **80** dadurch quantitativ zugänglich war, konnte **81** in nur 28 % isoliert werden. Im Anschluss daran erfolgte die Hydrierung des Chinolingerüsts mit Natriumcyanoborhydrid in Essigsäure in Ausbeuten von 99 % bzw. 86 %. Ausgehend von *rac*-**82** und *rac*-**83** konnten die entsprechenden Diamine durch Boranreduktion erhalten werden (81 % bzw. 88 % Ausbeute).



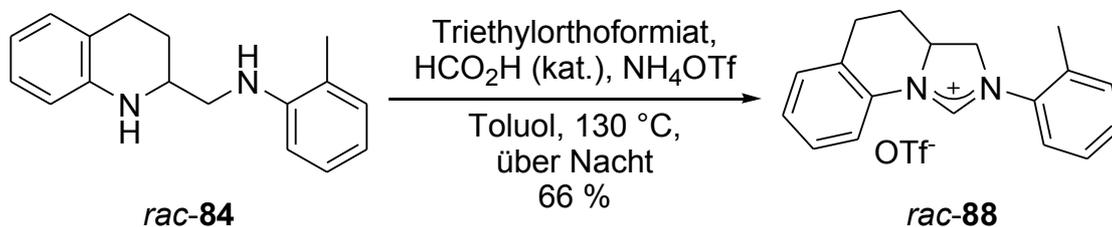
Schema 24. Synthese der Imidazoliumsalze *rac*-**86** und *rac*-**87**.

Die Synthese der Imidazoliumsalze erfolgte auf direktem Weg durch die Umsetzung mit Triethylorthoformiat und NH_4BF_4 in Toluol mit einer katalytischen Menge Ameisensäure bei 130 °C über Nacht. Umkristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MTBE}$ bzw. Aceton/MTBE lieferte *rac*-**86** bzw. *rac*-**87** als beigefarbene Feststoffe in 53 % bzw. 52 % Ausbeute. Beide Imidazoliumsalze waren auf diesem Weg in nur 4 Stufen ausgehend von käuflicher Chinaldinsäure in Gesamtausbeuten von 43 % bzw. 11 % zugänglich.

Wie üblich wurden *rac*-**86** und *rac*-**87** vor der Synthese der entsprechenden Metallkomplexe durch Gefriertrocknung und azeotrope Destillation aus CH₂Cl₂ im Schlenkkolben von letzten flüchtigen Bestandteilen befreit. ¹H NMR Analyse in trockenem Aceton-d₆ deutete zudem an, dass sich nur noch kleinste Spuren von Wasser (≤ 3 %, typischer Wert für erfolgreiche Katalysator-Synthesen) in den Salzen befinden. Dennoch konnten die gewünschten Katalysatoren selbst nach vielfachen Versuchen nicht erhalten werden.

Neben der üblichen Methode nach *Nolan et al.* (Base: Kalium-*tert*-amylat, LM: *n*-Hexan)⁶³ wurde die Synthese auch nach Vorschriften, wie sich für die Darstellung von [**Ru-13**] (Base: (CF₃)₂CH₃COK, LM: Toluol)¹⁶ bzw. [**Ru-5**] (Base: Kalium-hexamethyldisilazid (KHDMS), LM: Toluol)⁶ beschrieben wurden, durchgeführt. In keinem der Fälle konnten das gewünschte Produkt erhalten oder identifiziert werden und in den meisten Fällen blieb die violette Farbe des *Grubbs*-Katalysators der ersten Generation [**Ru-1**] erhalten. Da im Rahmen dieser Arbeit unter gleichen Bedingungen mit anderen Imidazoliumsalzen erfolgreich Katalysatorsysteme hergestellt werden konnten, können systematische Fehler ausgeschlossen werden.

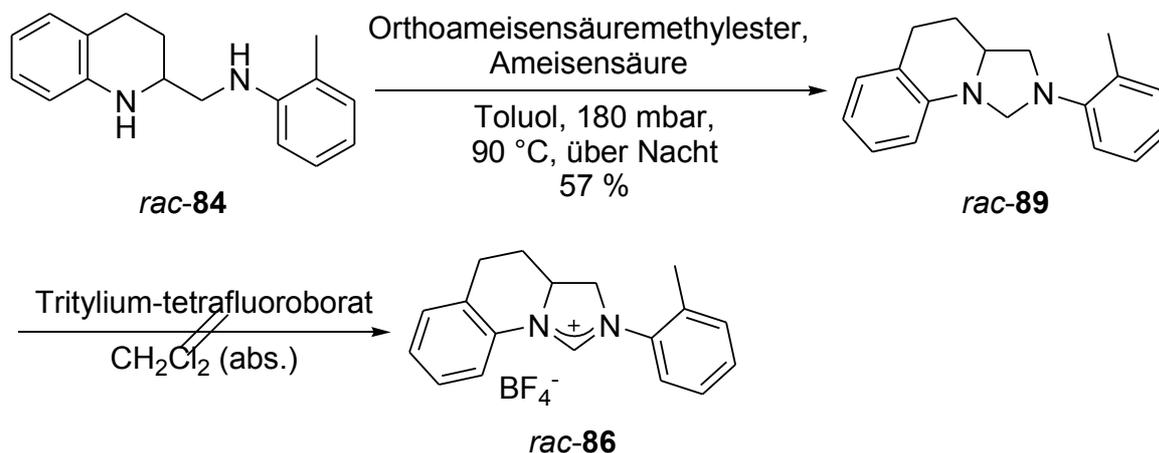
Es wird vermutet, dass sich trotz aller Vorkehrungen noch immer zu viel Wasser, z. B. als Kristallwasser, im NHC-Salz befindet. Um ein Salz zu erhalten, welches sich möglicherweise besser trocknen lässt und Hydratwasser weniger stark an sich bindet, wurde *rac*-**88** nach Standardvorschrift in einer Ausbeute von 66 % synthetisiert (Schema 25). Doch auch hier konnte nach vorherigem Trocknen unter Anwendung verschiedener Synthesemethoden (siehe oben) kein Katalysator erhalten werden.



Schema 25. Synthese des Imidazoliumsalzes *rac*-**88**.

Als Alternative wurde die Synthese nach einer in unserer Arbeitsgruppe entwickelten Methode angedacht.⁸³ Dabei wird das Imidazoliumsalz über die Bildung des

Imidazolidins *rac-89* mit anschließender Hydridabstraktion durch Tritylium-tetrafluoroborat in CH_2Cl_2 hergestellt. *Rac-89* sollte sich über Säulenchromatographie gut reinigen und leicht trocknen lassen. Das Imidazoliumsalz *rac-86* könnte anschließend unter absolutem Wasserausschluss hergestellt und gereinigt werden.



Schema 26. Versuch einer wasserfreien Synthese von *rac-86*.

Rac-89 wurde durch die Reaktion mit Orthoameisensäuremethylester (5 eq.) und Ameisensäure (3 eq.) in Toluol bei 180 mbar und 90 °C synthetisiert, säulenchromatographisch gereinigt und am Vakuum getrocknet (57 % Ausbeute, Schema 26). Probleme bereitete die anschließende Bildung des NHC-Salzes. Unter Einsatz einer äquimolaren Menge Tritylium-tetrafluoroborat konnte in keiner der versuchten Reaktionen voller Umsatz erreicht und somit ein reines Reaktionsprodukt erhalten werden. Eine im Anschluss durchgeführte Umkristallisation aus abs. CH_2Cl_2 / abs. Hexan sowie abs. CH_2Cl_2 / abs. Toluol führte nicht zu reinem *rac-86*, vielmehr war ein Ausölen des Rohproduktes zu beobachten.

3.6 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden mit den Metallkomplexen [Ru-21], [Ru-24], [Ru-25] und [Ru-26] vier neue chirale Katalysatoren für den Einsatz in der asymmetrischen Olefinmetathese vorgestellt. Der entsprechende Ligandenvorläufer **71** konnte in einer 9-stufigen Synthese in einer Gesamtausbeute von 11 % mit Enantiomerenüberschüssen

von 90 – 97 % hergestellt werden. Die synthetisierten Katalysatoren wurden NMR-spektroskopisch (^1H und ^{13}C NMR) charakterisiert. Aufspaltungen in den NMR-Signalen deuten auf die Existenz zweier diastereomerer Strukturen hin. Verbindung **[Ru-24]** konnte zusätzlich anhand einer Röntgenstruktur untersucht werden.

Die Metatheseaktivität der synthetisierten Rutheniumkomplexe bei der RCM von DEDAM bei RT liegt unter der der käuflich erhältlichen Systeme **[Ru-3]** und **[Ru-4]**. Bei der RCM von Diallyltosylamid (**57**) konnte ein deutlicher Lösemittelleffekt bei der Reaktion mit den Katalysatoren **[Ru-24]** und **[Ru-25]** festgestellt werden. So wurde durch die Verwendung von Toluol statt CH_2Cl_2 bei $40\text{ }^\circ\text{C}$ ein um den Faktor 3.5 höherer Umsatz beobachtet. Katalysator **[Ru-24]** zeigte bei der diastereoselektiven RCM von **75** die höchste bisher berichtete Diastereoselektivität. Der Einsatz der Katalysatoren in der AROM/CM wird in Kapitel 4 behandelt.

Für die modifizierten Katalysatorsysteme **C** und **D** konnte im Rahmen dieser Arbeit die entsprechenden racemischen Ligandenvorstufen in vier Schritten und Gesamtausbeuten von 43 % bzw. 11 % hergestellt werden.

Kapitel 4: Untersuchungen zur asymmetrischen Ringöffnungskreuzmetathese

4.1 Zielstellung und Konzept

Die Ruthenium-katalysierte, gekreuzte ringöffnende Metathese funktionalisierter Bicyclen mit symmetrischen, disubstituierten Olefinen wurde erstmals 1996 publiziert.⁸⁴ Unter Verwendung von **[Ru-1]** konnte in unserer Arbeitsgruppe eine Reihe von Norbornenderivaten in guten Ausbeuten zu den entsprechenden Ringöffnungsprodukten **II** umgesetzt werden (Abbildung 22). Hauptprodukt war in allen Fällen die all-*trans*-Verbindung, wenngleich auch *cis-trans*- und *cis-cis*-Produkte gefunden wurden.

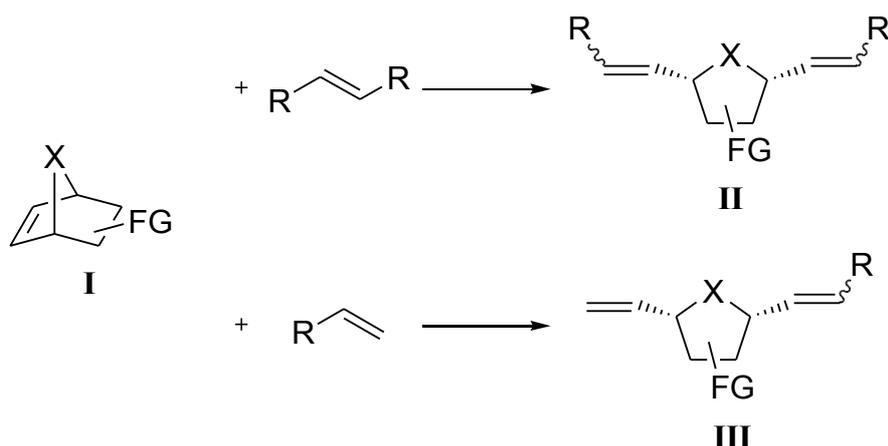
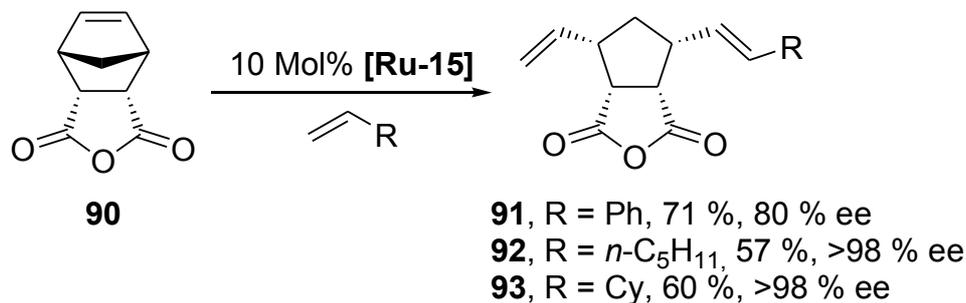


Abbildung 22. Ringöffnungskreuzmetathese.

Ebenfalls gute Umsätze wurden bei der Reaktion mit monosubstituierten Olefinen zu den unsymmetrischen Produkten **III** erzielt.⁸⁵ Erstaunlicherweise wurde selbst bei einem 1:1-Verhältnis der beiden eingesetzten Olefine kaum eine Selbstmetathese der gespannten Ausgangsverbindungen **I** festgestellt.

Die erste Ruthenium-katalysierte asymmetrische Ringöffnungskreuzmetathese (AROM/CM) wurde 2002 von Hoveyda *et al.* beschrieben. Unter Einsatz von 10 Mol% **[Ru-15]** (siehe Einleitung) konnte das Norbornenderivat **90** mit drei verschiedenen Olefinen in mäßigen bis guten Ausbeuten und mit hervorragenden Enantiomerenüberschüssen umgesetzt werden (Schema 27).



Schema 27. AROM/CM unter Einsatz des Katalysators **[Ru-15]**.

Seitdem wurden eine Reihe verschiedener Beispiele für die AROM/CM veröffentlicht.⁸⁶ Abbildung 23 zeigt eine Auflistung von in der Ruthenium-katalysierten AROM/CM angewandten Substraten unter Angabe der dabei verwendeten Katalysatoren. Während das *Hoveyda*-System (die Katalysatoren vom Typ **[Ru-15]** und **[Ru-16]**) mit allen hier

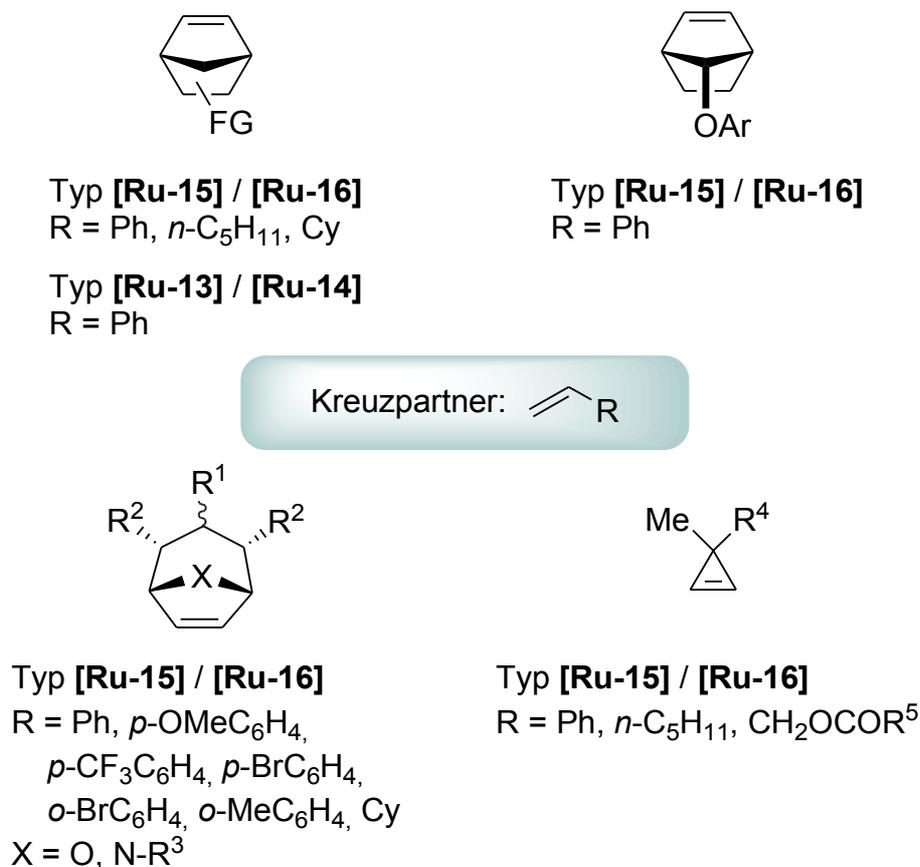


Abbildung 23. Substrate für die Ringöffnungskreuzmetathese mit den verwendeten Katalysatorsystemen.

angegebenen Substraten umgesetzt wurde, findet man für das *Grubbs*-System ([**Ru-13**] und [**Ru-14**]) lediglich den Einsatz in der AROM/CM verschiedener Norbornenderivate unter ausschließlicher Verwendung von Styrol als Kreuzpartner. Der von *Collins et al.* publizierte Katalysator [**Ru-17**] wurde noch nicht in der AROM/CM beschrieben.

Im Rahmen dieser Arbeit sollten die in Kapitel 3 synthetisierten asymmetrischen Metathesekatalysatoren [**Ru-21**], [**Ru-24**], [**Ru-25**] und [**Ru-26**] ebenfalls auf ihre Fähigkeiten in der AROM/CM untersucht werden. In Kapitel 4.2 sollten zunächst literaturbekannte Substrate eingesetzt werden, welche einen Vergleich mit den etablierten Systemen erlauben. Die Entwicklung und Anwendung neuer Substrate wird in Kapitel 4.3 beschrieben.

Die hier eingesetzten Katalysatoren wurden aus Diaminen mit 94 % bzw. 97 % ee synthetisiert. Die entsprechenden Enantiomerenüberschüsse sind bei den jeweiligen AROM/CM-Reaktionen angegeben.

4.2 Untersuchungen an literaturbekannten Substraten

Die Entscheidung fiel auf die Untersuchung der in Abbildung 24 dargestellten Ausgangsmaterialien. **90** ist das am häufigsten eingesetzte Substrat in der AROM/CM, es sollte vor allem den Vergleich zu den asymmetrischen *Grubbs*-Katalysatoren vom Typ [**Ru-13**]/[**Ru-14**] zulassen. Die dazu sehr unterschiedlichen Verbindungen **94** sowie **95** sollten die Bandbreite möglicher Startmaterialien abstecken.

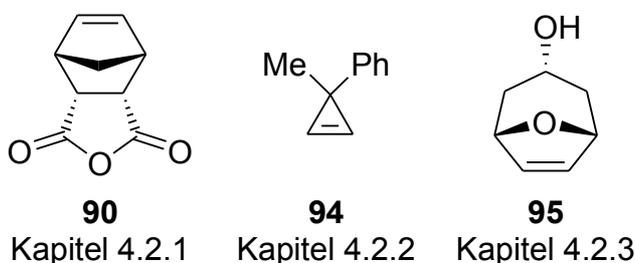
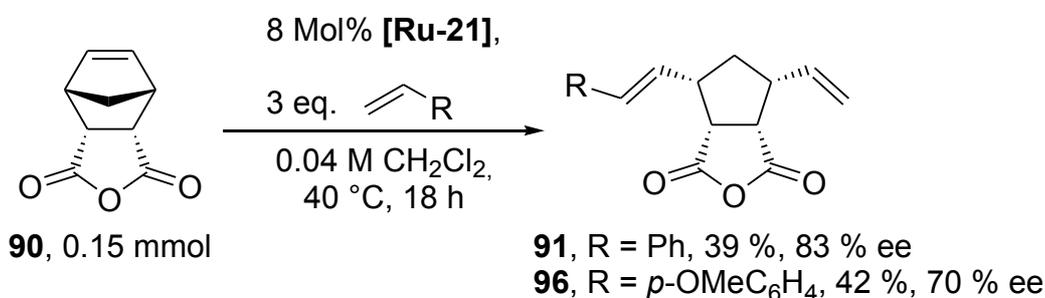


Abbildung 24. In Kapitel 4.2 untersuchte Substrate.

4.2.1 AROM/CM mit 4-Oxa-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-8-en-3,5-dion (**90**)

Startmaterial **90** ist käuflich erhältlich und wurde vor den durchgeführten Reaktionen aus CH₂Cl₂/Hexan umkristallisiert. Als Kreuzpartner wurden Styrol und *p*-OMe-Styrol, welches sich bei der AROM/CM mit **95** als aktiver zeigte,^{19c} verwendet. Erste qualitative Untersuchungen zeigten, dass das Startmaterial nur dann vollständig umgesetzt werden konnte, wenn eine relativ hohe Katalysatorkonzentration von 8 Mol% mit einem Überschuss an Styrol und langen Reaktionszeiten unter Rückflussbedingungen kombiniert wurde. Die Folge dieser drastischen Bedingungen waren jedoch zusätzliche breite Signale im ¹H NMR-Spektrum, welche vermutlich oligomeren oder polymeren Nebenprodukten entsprechen.



Schema 28. AROM/CM von **90** mit **[Ru-21]** (aus Diamin mit 97 % ee).

Dennoch konnten bei den entsprechenden Reaktionen Ausbeuten von 39 % bzw. 42 % (in beiden Fällen ausschließlich das *E*-Isomer) erzielt werden (Schema 28). Die Durchführung war wie folgt: Das Startmaterial wurde unter Stickstoff im Lösemittel vorgelegt und das Styrol zugetropft. Nach der Zugabe vom Katalysator als Feststoff wurde die Lösung für 18 h bei 40 °C gerührt. Nach dem Abbruch der Reaktion mit Ethylvinylether wurde das Produkt mittels Säulenchromatographie gereinigt. **91** wurde dabei zusammen mit zwei Nebenprodukten isoliert, welche nach Analyse der ¹H NMR-

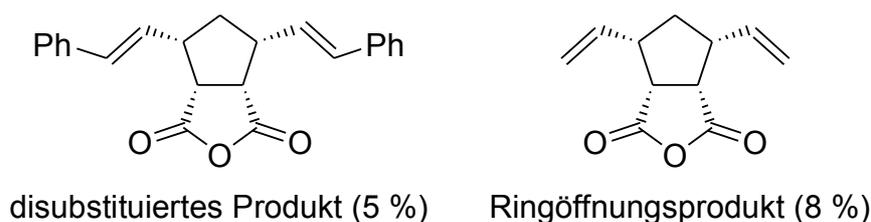


Abbildung 25. Nebenprodukte bei der AROM/CM von **90**.

Spektren dem disubstituierten Produkt sowie dem Ringöffnungsprodukt entsprechen und in Ausbeuten von 5 % und 8 % erhalten wurden (Abbildung 25, für eine Diskussion hierzu siehe Kapitel 4.4).

Mit einem Enantiomerenüberschuss von 83 % für die Verbindung **91** konnte der beste Wert, welcher mit dem *Grubbs*-System **[Ru-13]/[Ru-14]** erhalten wurde (80 % bei RT, 82 % bei 0 °C),^{18b} knapp übertroffen werden. Bei der Reaktion mit *p*-OMe-Styrol lag der Enantiomerenüberschuss bei 70 %. Dies ist in Übereinstimmung mit der Beobachtung, dass die Verwendung substituierter Styrolderivate mit einem leichten Verlust an Enantioselektivität einhergeht.^{19c}

Nimmt man eine lineare Abhängigkeit zwischen dem Enantiomerenüberschuss des eingesetzten Katalysators und den Enantiomerenüberschüssen der Reaktionsprodukte an, dann würden sich bei Einsatz eines enantiomerenreinen Katalysator (statt wie hier aus einem Diamin mit 97 % ee) Werte von 86 % ee für **91** bzw. 72 % ee für **96** ergeben.

Die in Schema 28 abgebildete absolute Konfiguration der Reaktionsprodukte wurde durch den direkten Vergleich mit einer Probe, welche mit dem Katalysator **[Ru-14]** umgesetzt wurde, ermittelt und wird im Abschnitt 4.4 diskutiert.⁸⁷

Aufgrund der einfachen Verfügbarkeit des Startmaterials und der guten Trennbarkeit der beiden Enantiomere mittels chiraler HPLC wurde die Reaktion von **90** mit *p*-OMe-Styrol zur Untersuchung der weiteren asymmetrischen Katalysatoren **[Ru-24]**, **[Ru-25]** und **[Ru-26]** ausgewählt. Tabelle 11 zeigt die Ergebnisse im Vergleich zu der Reaktion mit **[Ru-21]** (Eintrag 1).

Unter Anwendung gleicher Reaktionsbedingungen lieferte *rac*-**[Ru-24]** nur eine Ausbeute von 20 %. Diese begründet sich durch den deutlich niedrigeren Produktumsatz (siehe dazu Spalte 8, SM:P). Wie Eintrag 3 zeigt, konnte der in Kapitel 3.4 beschriebene Lösemittelleffekt auch hier bestätigt werden. Durch einen Wechsel von CH₂Cl₂ zu Toluol konnte das Startmaterial vollständig umgesetzt werden und die Ausbeute verdoppelte sich. Eine Absenkung der Temperatur auf 22 °C war nicht von Vorteil (Eintrag 4), so dass die folgenden Reaktionen weiterhin bei 40 °C durchgeführt wurden. Wie erwartet, führte

auch eine Reduzierung der Katalysatorbeladung zu geringeren Umsätzen (Einträge 5 und 6). Diese sind jedoch für den Vergleich mit den Katalysatoren **[Ru-25]** und **[Ru-26]** erwünscht, da so Veränderungen besser festgestellt werden können. Interessanterweise zeigte **[Ru-24]** in CH₂Cl₂ bei Beladungen von 8 Mol% bzw. 3 Mol% nahezu identische Ausbeuten (Eintrag 7 im Vergleich zu Eintrag 2). Vermutlich wird unter den gegebenen Bedingungen nur eine bestimmte und in beiden Versuchen nahezu gleiche Menge des Katalysators in die metatheseaktive Spezies umgewandelt.

Tabelle 11. AROM/CM von **90**: 8 Mol% **[Ru]**, 3 eq. *p*-OMe-Styrol, 0.04 M CH₂Cl₂, 40 °C, 18 h.

Nr.	Katalysator	Mol%	Lösemittel	T [°C]	Ausbeute ^a	ee ^b	SM : P ^c
1	[Ru-21] ^d	8	CH ₂ Cl ₂	40	42 %	70 %	quant.
2	<i>rac</i> - [Ru-24]	8	CH ₂ Cl ₂	40	20 %	---	2.34 : 1.00
3	<i>rac</i> - [Ru-24]	8	Toluol	40	42 %	---	quant.
4	<i>rac</i> - [Ru-24]	8	Toluol	22	34 %	---	0.57 : 1.00
5	[Ru-24] ^e	5	Toluol	40	25 %	59 %	0.04 : 1.00
6	[Ru-24] ^e	3	Toluol	40	22 %	67 %	0.24 : 1.00
7	[Ru-24] ^e	3	CH ₂ Cl ₂	40	26 %	76 %	2.34 : 1.00
8	[Ru-25] ^e	3	Toluol	40	36 %	53 %	quant.
9	[Ru-26] ^e	3	Toluol	40	38 %	62 %	0.08 : 1.00

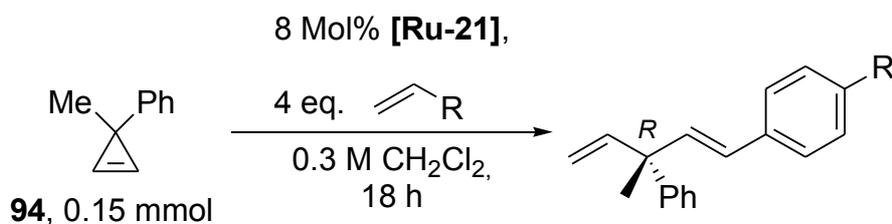
[a] Isoliertes Produkt; [b] Bestimmt über chirale HPLC-Analyse; [c] Ermittelt aus dem Roh-¹H NMR; SM = Startmaterial; P = Produkt + ggf. vorhandene Nebenprodukte; [d] Aus Diamin mit 97 % ee; [e] Aus Diamin mit 94 % ee.

Der Vergleich der Enantioselektivitäten zwischen den Reaktionen in Toluol (53 % - 67 %) und der in CH₂Cl₂ (76 %) gab einen deutlichen Hinweis auf eine mögliche Lösemittelabhängigkeit. Auch könnten die unterschiedlichen Ergebnisse der Einträge 5 und 6 auf einen Zusammenhang zwischen Enantiomerenüberschuss und Katalysatorbeladung deuten. In den letzten beiden Reaktionen wurden **[Ru-25]** und **[Ru-26]** getestet. Schon unter Einsatz von nur 3 Mol% der Metallkomplexe konnten Ausbeuten von 36 % bzw. 38 % erzielt werden. Trotz der etwas niedrigeren Enantioselektivitäten (53 % bzw. 62 %), geben diese Resultate Spielraum für zukünftige Optimierungen.

4.2.2 AROM/CM mit (1-Methyl-cycloprop-2-enyl)-benzol (**94**)

94 war ausgehend von α -Methylstyrol durch eine literaturbekannte, dreistufige Synthese in den erforderlichen Mengen zugänglich.⁸⁸ Die entsprechenden AROM/CM-Produkte enthalten ein quartäres Stereozentrum und können zudem an den beiden Doppelbindungen weiter funktionalisiert werden. Analog zu Substrat **90** sollte auch **94** mit Styrol und *p*-OMe-Styrol umgesetzt werden. **94** wurde von *Hoveyda et al.* im Zusammenhang mit der Verwendung von neuartigen Kreuzpartnern mit α,β -ungesättigten Carbonylgruppen veröffentlicht. In einem Beispiel wurde auch die Umsetzung mit Styrol beschrieben.^{86c} In Anlehnung an diese Publikation wurde die oben beschriebene Durchführung angepasst (siehe Tabelle 12).

Tabelle 12. AROM/CM von **94** mit **[Ru-21]** (aus Diamin mit 97 % ee).



Nr.	R	Produkt	T [°C]	<i>E/Z</i> ^a	Ausbeute ^b	ee (<i>E</i> -Isomer) ^c
1	R = Ph	97	22	3.6 : 1.0	43 %	12 %
2	R = <i>p</i> -OMeC ₆ H ₄	98	22	3.0 : 1.0	40 %	12 %
3	R = <i>p</i> -OMeC ₆ H ₄	98	0	3.6 : 1.0	69 %	10 %

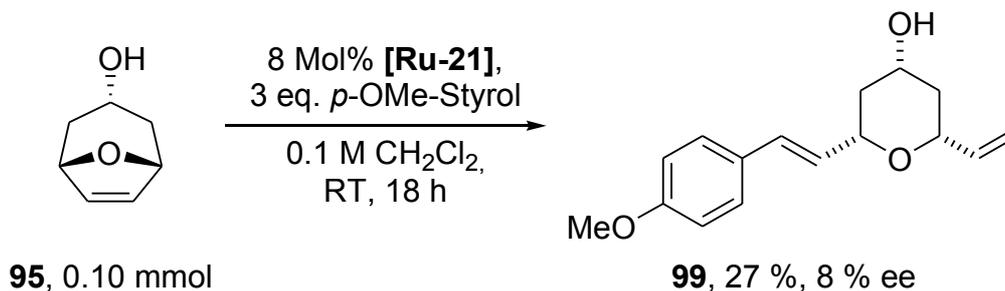
[a] Ermittelt über ¹H NMR-Integration des isolierten Produkts; [b] Isoliertes Produkt; [c] Bestimmt über chirale HPLC-Analyse.

Um die Bildung oligomerer und polymerer Nebenprodukte weitestgehend zu vermeiden, war die Reaktionsführung bei niedriger Temperatur essentiell. Während bei 22 °C beide Produkte in Ausbeuten von 43 % bzw. 40 % erhalten wurden, lieferte die Umsetzung bei 0 °C **98** in 69 %. **97** und **98** konnten als Mischung ihrer *E/Z*-Isomere im Verhältnis von 3.6 : 1.0 bzw. 3.0 : 1.0 isoliert werden. Die Enantiomerenüberschüsse wurden, wie berichtet, ausgehend von den entsprechenden Hydroborierungsprodukten (siehe dazu: Experimenteller Teil) bestimmt.^{86c} Für das *E*-Isomer lagen sie in allen drei Experimenten bei etwa 10 %, eine Temperaturabhängigkeit konnte somit nicht gezeigt werden. Der Wert für das *Z*-Isomer konnte nur für **98** bestimmt werden und ist mit ca. 2 % deutlich niedriger

als der des *E*-Isomers. Die in Tabelle 12 abgebildete absolute Konfiguration des *E*-Produkts wurde durch den Vergleich der HPLC-Spektren sowie des Drehwerts mit den in der Literatur angegebenen Werten ermittelt.^{86c}

4.2.3 AROM/CM mit 8-Oxa-bicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-ol (**95**)

Das Substrat **95** konnte durch eine einfache DIBAH-Reduktion aus dem entsprechenden Keton erhalten werden.⁸⁹ Startverbindungen dieser Art erlauben den Zugang zu funktionalisierten Tetrahydropyranen und sind daher von besonderem Interesse in der Naturstoffsynthese. Als Kreuzpartner für die AROM/CM wurde hier *p*-OMe-Styrol eingesetzt. Unter leicht geänderten Reaktionsbedingungen, jedoch mit analoger Durchführung, konnte **99** in 27 % Ausbeute (ausschließlich *E*-Isomer) und einem Enantiomerenüberschuss von 8 % erhalten werden. Die absolute Konfiguration des Produkts wurde nicht bestimmt.



Schema 29. AROM/CM von 95 mit [Ru-21] (aus Diamin mit 97 % ee).

4.3. Neue Substrate für die AROM/CM

Aufgrund der hohen Umsatzraten für die Ringöffnungskreuzmetathese von Dicyclopentadien (**100**) mit Allyltrimethylsilan diente dieses System als Vorlage für neue Substrate für die AROM/CM.⁸⁵ So sollte zuerst das prochirale Norbornenderivat **101** eingesetzt werden (Abbildung 26). Im Vergleich zu Substrat **90** trägt **101** keine Heteroatome, so dass hier ein möglicher Heteroatomeffekt bei der AROM/CM von **90** diskutiert werden kann. Die strukturell verwandte Verbindung **102** wurde angesichts möglicher, anschließender Derivatisierungen gewählt. Ein ähnliches System wurde von

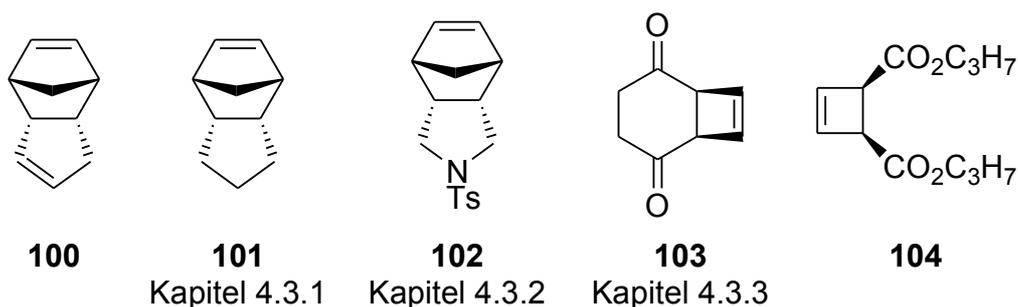
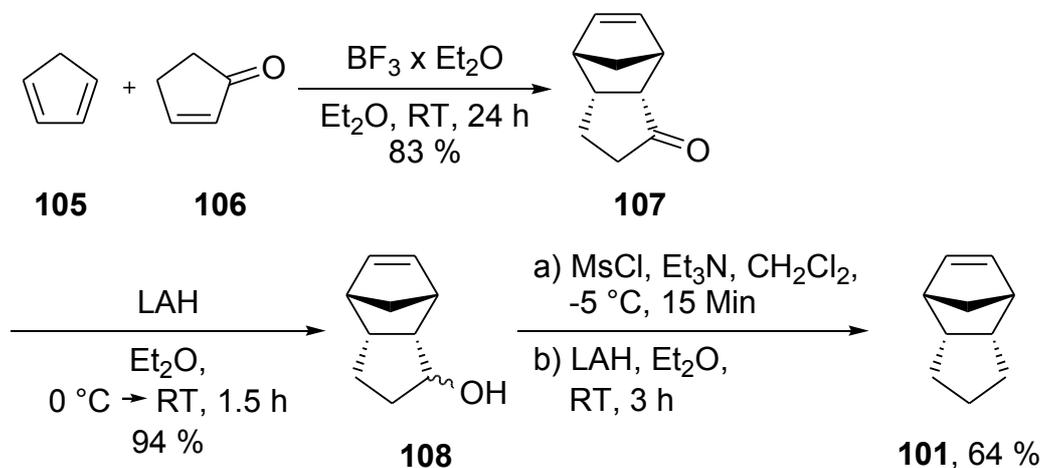


Abbildung 26. In Kapitel 4.3 untersuchte Substrate zusammen mit den in der ROM/CM beschriebenen Substraten **100** und **104**.

unserer Arbeitsgruppe bereits zur Verknüpfung kleiner Peptideinheiten mittels diastereoselektiver Ringöffnungskreuzmetathese (ROM/CM) eingesetzt.⁹⁰ Ebenfalls von unserer Gruppe wurde die ROM/CM des Vierring-Substrats **104** vorgestellt.⁸⁵ In Analogie dazu sollte mit **103** eine gänzlich neue Art von Substraten für die AROM/CM verwendet werden. Mit den dadurch zugänglichen 1,4-Cyclohexandion-Derivaten würde sich die Produktpalette der durch diese Reaktion zugänglichen Verbindungen deutlich vergrößern.

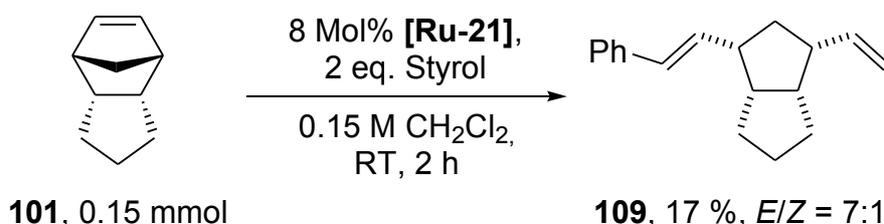
4.3.1 AROM/CM mit 2,3,3a,4,7,7a-Hexahydro-1H-4,7-methano-inden (**101**)

Die Synthese von **101** erfolgte nach literaturbekannten Methoden ausgehend von Cyclopentadien (**105**) und Cyclopentenon (**106**) in vier Schritten und einer Gesamtausbeute von 50 % (Schema 30).⁹¹



Schema 30. Darstellung von **101**.

In der anschließend durchgeführten AROM/CM bei RT mit zwei Äquivalenten Styrol und 8 Mol% Katalysatorbeladung wurde das Startmaterial schon nach zwei Stunden komplett umgesetzt (Schema 31). Wie oben beschrieben, wurde auch hier der Katalysator als Feststoff zu einer Lösung der restlichen Komponenten in CH₂Cl₂ gegeben. **109** konnte in einer Ausbeute von 17 % und einem *E/Z*-Verhältnis von 7:1 isoliert werden.



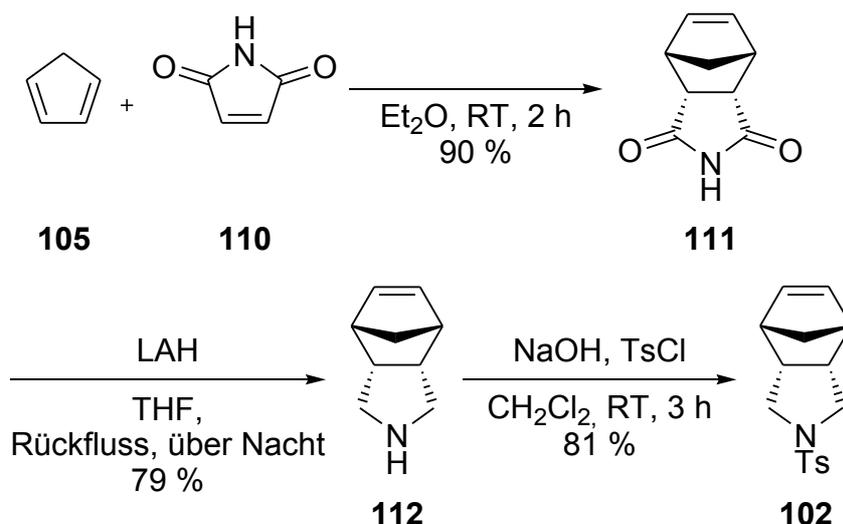
Schema 31. AROM/CM von **101** mit **[Ru-21]** (aus Diamin mit 94 % *ee*).

Eine Bestimmung des Enantiomerenüberschusses mittels chiraler HPLC war in diesem Fall nicht möglich. Die relativ niedrige Ausbeute begründet sich vermutlich durch die Bildung von oligomeren und/oder polymeren Nebenprodukten. Eine weitere Optimierung dieser Reaktion würde dies möglicherweise unterbinden. Aufgrund der schnellen Reaktionszeit könnte man dabei an eine Absenkung der Katalysatorbeladung sowie an eine Durchführung bei niedrigeren Temperaturen denken. Da es sich hierbei jedoch um einen Vorversuch für den Einsatz von **102** handelte und eine Trennung der beiden Enantiomere nicht möglich war, wurde die Optimierung unterlassen.

4.3.2 AROM/CM mit 4-(Toluen-4-sulfonyl)-4-aza-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-8-en (**102**)

102 konnte ebenfalls nach literaturbekannter Methode aus einfachen Startmaterialien hergestellt werden (Schema 32).⁹⁰ Neben der Umsetzung mit *p*-OMe-Styrol sollten auch Essigsäurehex-5-enylester und Allyltrimethylsilan eingesetzt werden. So soll überprüft werden, inwiefern auch Enantioselektivitäten mit anderen Kreuzpartnern zu beobachten sind.

Substrat **102** konnte unter den für **101** beschriebenen Bedingungen unter Verwendung von vier Äquivalenten des jeweiligen Kreuzpartners in allen Reaktionen vollständig umgesetzt werden (Tabelle 13).



Schema 32. Darstellung von 102.

Die Reaktion mit *p*-OMe-Styrol lieferte das Produkt **114** in einer Ausbeute von 50 % und einem *E/Z*-Verhältnis von 14:1 (Eintrag 1). Daneben wurden 19 % des disubstituierten Produktes **113** isoliert und charakterisiert. Der hier ermittelte Enantiomerenüberschuss betrug 74 % (*E*-Isomer). Er ist damit geringfügig höher als der der entsprechenden Reaktion von Substrat **90** mit *p*-OMe-Styrol (70 % ee).

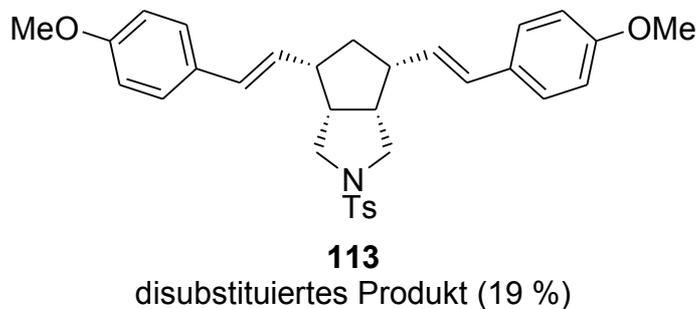
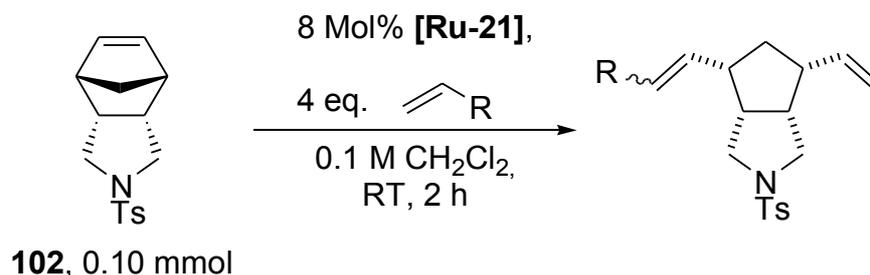


Abbildung 27. Nebenprodukt der AROM/CM von 102 mit p-OMe-Styrol.

Bei der Umsetzung mit Essigsäurehex-5-enylester konnte das Produkt **115** in 32 % Ausbeute erhalten werden (Eintrag 2). Sowohl das ^1H als auch das ^{13}C NMR-Spektrum zeigten das Produkt als Gemisch zweier Isomere im Verhältnis von 3:2. Alle Hinweise deuten auf die Existenz einer *E/Z*-Produktmischung.

Tabelle 13. AROM/CM von **102** mit **[Ru-21]** (aus Diamin mit 94 % ee).

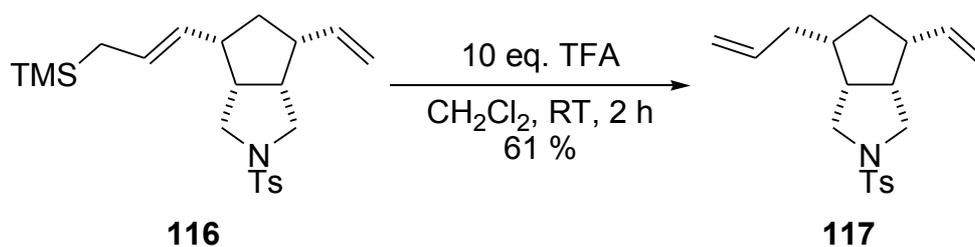


Nr.	R	Produkt	<i>E/Z</i> ^a	Ausbeute ^b	ee (<i>E</i> -Isomer, <i>Z</i> -Isomer) ^c
1	R = <i>p</i> -OMeC ₆ H ₄	114	14 : 1	50 %	74 %, nd
2	R = (CH ₂) ₄ OCOCH ₃	115	3 : 2 ^d	32 %	53 % ^e
3	R = CH ₂ Si(CH ₃) ₃	116	3 : 2 ^d	89 %	72 %, 70 % ^d

[a] Ermittelt über ¹H NMR-Integration des isolierten Produkts; [b] Isoliertes Produkt; [c] Bestimmt über chirale HPLC-Analyse; nd = nicht detektiert; [d] Zuordnung nicht eindeutig möglich; [e] Enantiomerenüberschuss des Hauptisomers.

Der Enantiomerenüberschuss wurde über den entsprechenden entschützten Alkohol bestimmt (siehe dazu: Experimenteller Teil). Hier konnte ein Hauptisomer isoliert und mittels chiraler HPLC untersucht werden. Mit 53 % ee ist die Enantioselektivität niedriger als bei der Reaktion mit *p*-OMe-Styrol.

Bei der Reaktion mit Allyltrimethylsilan konnte die bisher höchste Ausbeute (89 %) bei den hier durchgeführten AROM/CMs erreicht werden (Eintrag 3). Auch hier wurde eine Mischung zweier Isomere im Verhältnis 3:2 in den NMR-Spektren (¹H und ¹³C) vorgefunden. Die Protodesilylierung des Produktgemisches lieferte **117** ohne eine Aufspaltung der NMR-Signale in 61 % isolierter Ausbeute (Schema 33). Ebenso konnte nach einer Hydrierung (im H-Cube mit einer 10% Pd/C Kartusche) von **116** in EtOH bei 10 bar und 50 °C nur noch ein einziger Signalsatz im ¹H NMR ausgemacht werden. Beide Reaktionen zusammen bestätigen die Existenz einer *E/Z*-Isomerenmischung. Eine Untersuchung der entsprechenden NMR-Verschiebungen von **116** anhand von TOCSY-Experimenten lieferte Kopplungskonstanten von 19.5 Hz (*E*) sowie 15.5 Hz (*Z*).

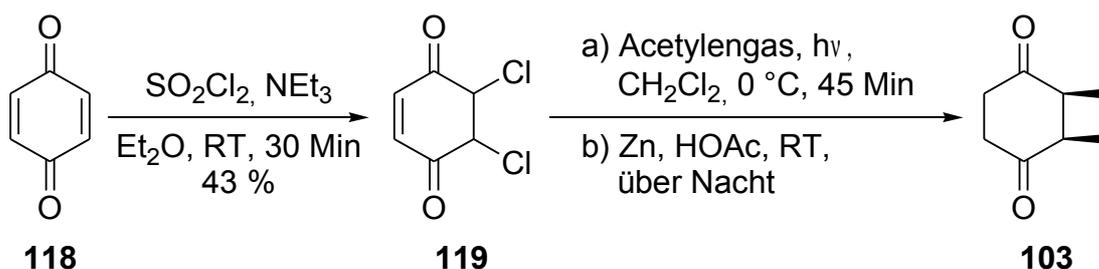


Schema 33. Protodesilylierung von **116**.

Die Analyse von **116** mittels chiraler HPLC belegte ebenfalls die Konfigurationsisomerie. Es konnten vier Signale erhalten werden, aus denen sich Enantiomerenüberschüsse von 72 % und 70 % berechnen ließen. Interessanterweise waren die Werte einander sehr ähnlich. Dies könnte für einen – im Gegensatz zu dem von *Grubbs et al.* postulierten – abweichenden Reaktionsmechanismus stehen (für eine weitere Diskussion siehe Kapitel 4.4).^{18b}

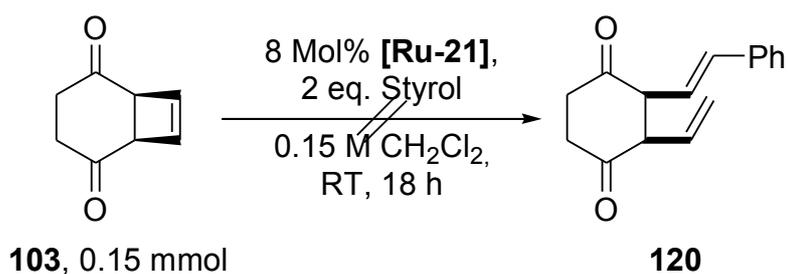
4.3.3 AROM/CM mit Bicyclo[4.2.0]oct-7-ene-2,5-dion (**103**)

103 war ausgehend von 1,4-Benzochinon (**118**) in einer dreistufigen Synthese nach literaturbekannten Methoden zugänglich (Schema 34).⁹² In der AROM/CM mit Styrol



Schema 34. Darstellung von **103**.

zeigte sich, dass **103** unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nicht umgesetzt werden konnte. Das ¹H NMR lieferte lediglich die Struktur der Startmaterialien. Möglicherweise bilden **103** und [**Ru-21**] zusammen eine deaktivierte Katalysatorspezies, welche die Weiterreaktion unterbindet. Im Gegensatz dazu steht die ROM/CM von **104**, welches mit Allyltrimethylsilan sowie Dimethylpenten erfolgreich umgesetzt werden konnte.⁸⁵



Schema 35. AROM/CM von 103 mit [Ru-21] (aus Diamin mit 94 % ee).

4.4 Diskussion der Ergebnisse

Fasst man die einzelnen Ergebnisse zusammen, ist eine starke Abhängigkeit des Enantiomerenüberschusses von der Art des Substrates feststellbar. So konnten für die beiden Norbornenderivate **90** sowie **102** viel versprechende Werte erhalten werden (53 % - 83 % ee). Bemerkenswerterweise war mit diesen Startverbindungen auch der Einsatz alternativer Kreuzpartner mit hohen Enantioselektivitäten verbunden (**102** + Essigsäurehex-5-enylester = 53 % ee; **102** + Allyltrimethylsilan = 70 %, 72 % ee).

Die Umsetzungen mit **94** und **95** lieferten hingegen nur geringe Enantiomerenüberschüsse von 8 % bis 12 %. Dennoch ist dies der erste erfolgreiche Einsatz von Rutheniumkomplexen mit einzähnigen chiralen Liganden bei der AROM/CM dieser Substrate.

Für die Reaktionsprodukte **91/96** sowie **97/98** konnten die absoluten Konfigurationen über den Vergleich mit Literaturwerten ermittelt werden. Diese sollten im Folgenden über mechanistische Modelle hergeleitet werden.

Grundlage dieser Diskussion sollte der in Abbildung 28 am Beispiel der AROM/CM von **90** mit Styrol dargestellte Vergleich zwischen den zwei möglichen Reaktionswegen **A** und **B** sein, wie er kürzlich von *Grubbs et al.* veröffentlicht wurde.^{18b} Die beiden Pfade unterscheiden sich maßgeblich in der propagierenden Katalysatorzwischenstufe. In **A** reagiert das Startmaterial anfänglich mit einer Methyldenspezies. Diese Ringöffnung ist der Enantioselektivität bestimmende Schritt. Die anschließende Reaktion mit dem

Kreuzpartner hat keine Auswirkung mehr auf den Enantiomerenüberschuss, sie bestimmt lediglich das *E/Z*-Verhältnis und setzt den Ruthenium-Methyliden-Komplex wieder frei. Der Reaktionsweg **B** startet ausgehend von der Benzylidenspezies. Schon beim ersten Schritt werden sowohl der *ee* als auch das *E/Z*-Verhältnis festgelegt und zwar unabhängig voneinander. In der daraufhin ablaufenden Kreuzmetathese wird eine Methyleneinheit an das Produkt übertragen, so dass auch hier der propagierende Komplex wieder zurück gebildet wird.

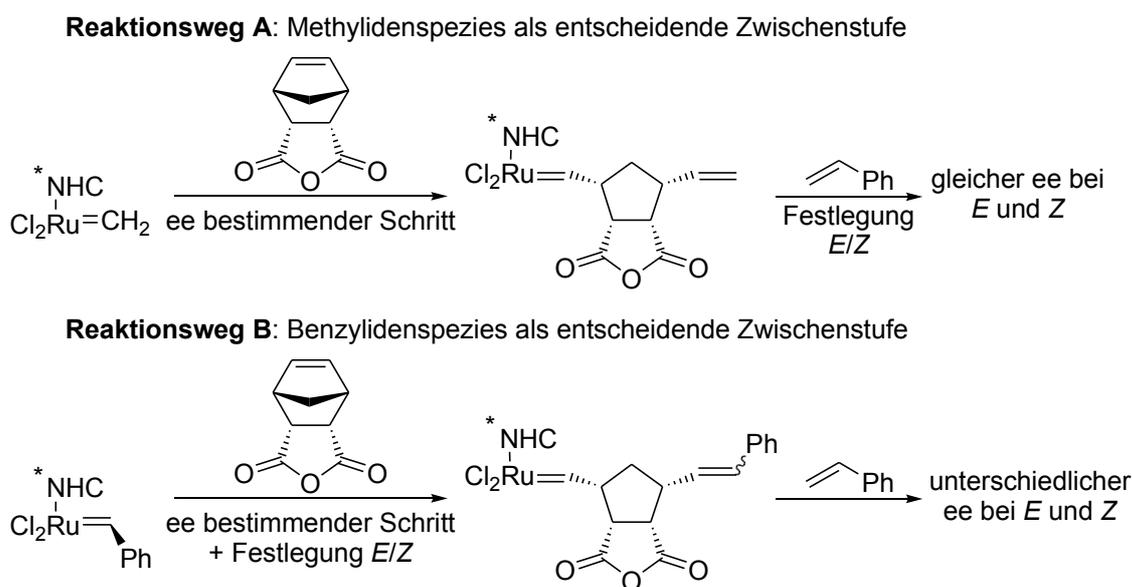


Abbildung 28. Vergleich verschiedener Reaktionsverläufe am Beispiel der Reaktion von **90** mit Styrol.

Angewandt auf die hier durchgeführten AROM/CMs würden die unterschiedlichen Enantiomerenüberschüsse bei der Reaktion von **94** mit *p*-OMe-Styrol (12 % für *E*, ca. 2 % für *Z*) für den Pfad **B** sprechen. Ein weiterer Hinweis dafür wäre das Auftreten der disubstituierten Produkte bei den Reaktionen mit den Norbornenen **90** sowie **102**. Diese könnten entstehen, wenn beim CM-Schritt nicht eine Methyliden- sondern eine Benzylidengruppe übertragen wird oder wenn als Kreuzpartner nicht das Olefin sondern sein Dimer reagiert.

Die Existenz von dimerem Styrol sowie dimerem *p*-OMe-Styrol wurde anhand von ¹H NMR-Spektren und isolierten Säulenfraktionen gezeigt und liefert einen Hinweis auf mögliche Nebenreaktionen. Da bei der Bildung eines Dimers zwangsläufig eine Methyliden-Katalysatorspezies freigesetzt wird, können dadurch andere, unerwünschte

Prozesse ablaufen. So würde sich auch das oben beschriebene Ringöffnungsprodukt erklären.

Eine nachträgliche Kreuzmetathese des gebildeten Produktes wurde dagegen nicht beobachtet und kann aufgrund entsprechender Kontrollexperimente⁹³ nahezu ausgeschlossen werden.

Im Gegensatz dazu steht die AROM/CM von **102** mit Allyltrimethylsilan. Sollte es sich bei den beobachteten Strukturen tatsächlich um ein *E/Z*-Isomerenmisch handeln, wären die nahezu identischen Enantiomerenüberschüsse von 72 % und 70 % ein Beleg für den Reaktionsweg **A**. Dabei ist es durchaus denkbar, dass in Abhängigkeit von Substrat und Kreuzpartner unterschiedliche Reaktionspfade durchlaufen werden. Ebenso könnten beide Prozesse parallel mit oder ohne eine Präferenz für einen bestimmten Weg nebeneinander ablaufen.

Neben der Überlegung, welche propagierende Spezies die Enantioselektivität bewirkt, ist es entscheidend, von welcher Seite das gespannte Olefin an den Rutheniumkomplex koordiniert. Während es experimentelle Belege sowohl für eine *cis*- als auch eine *trans*-Anordnung zum NHC-Liganden gibt,⁹⁴ beschreiben computergestützte Berechnungen einheitlich die *trans*-Orientierung als die energetisch günstigste.^{17,95}

Da bekannt ist, dass Norbornene vorzugsweise auf der *exo*-Seite der Doppelbindung reagieren,⁹⁶ können unter Annahme einer *trans*-Koordination und des Reaktionsweges **A** die in Abbildung 29 gezeigten Zwischenstufen (1) und (2) für die Reaktion von **90** mit Styrol bzw. *p*-OMe-Styrol postuliert werden (Abbildung in Anlehnung an die Veröffentlichung von Grubbs *et al.*).^{18b}

Dabei koordiniert das Norbornenderivat in Abhängigkeit von der Stellung der Benzylidengruppe (siehe dazu Kapitel 3) zur Reduzierung der sterischen Wechselwirkung einmal mit der CH₂-Brücke nach hinten und einmal nach vorne. Entsprechend würden die Produkte **91** und **96** bzw. *ent*-**91** und *ent*-**96** entstehen. Die beobachtete Stereochemie der Reaktionsprodukte legt nahe, dass die Zwischenstufe (1) begünstigt und damit verantwortlich für die gemessenen Enantioselektivitäten ist. Eine Wechselwirkung der Sauerstofffunktionalitäten mit dem Metallzentrum wurde bei dieser Darstellung nicht

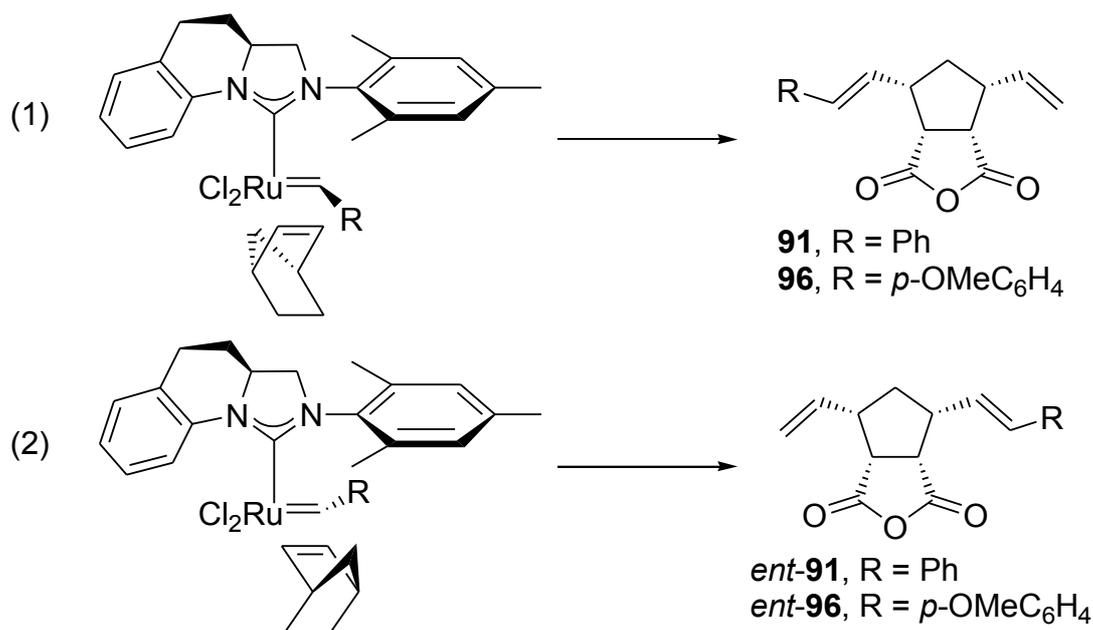


Abbildung 29. Herleitung der absoluten Stereochemie von **91/96** unter Annahme einer *trans*-Koordination und des Reaktionsweges *A* (Anhydridringe wurden in den Zwischenstufen zur besseren Übersicht weggelassen).

berücksichtigt. Da das Norbornenderivat über die *exo*-Seite seiner Doppelbindung angreift, ist der Anhydridring vom Rutheniumzentrum weg orientiert, so dass ein Heteroatomeffekt bei diesem Schritt des Katalysezykluses wenig wahrscheinlich scheint.

Postulierte Zwischenstufen für die Reaktion von **94** mit Styrol sowie *p*-OMe-Styrol sind in Abbildung 30 dargestellt. Dabei wird angenommen, dass sich das Cyclopropen so anlagert, dass die Phenylgruppe nach unten orientiert und der Methylrest die Position gegenüber des Benzylidenrestes R einnimmt. Geringe räumliche Wechselwirkungen, welche in diesem Fall die Zwischenstufe (2) begünstigen, könnten für den Überschuss an (*R*)-Enantiomer sorgen.

Da der sterische Unterschied zwischen einer Phenyl- und einer Methylgruppe nicht sehr groß ist, wären auch Anordnungen denkbar, bei denen die beiden Reste die Positionen tauschen. Eine entgegengesetzte Enantioselectivität wäre die Folge. Vielleicht ist dies der Grund für die geringen beobachteten Enantiomerenüberschüsse bei der AROM/CM mit Substrat **94**.

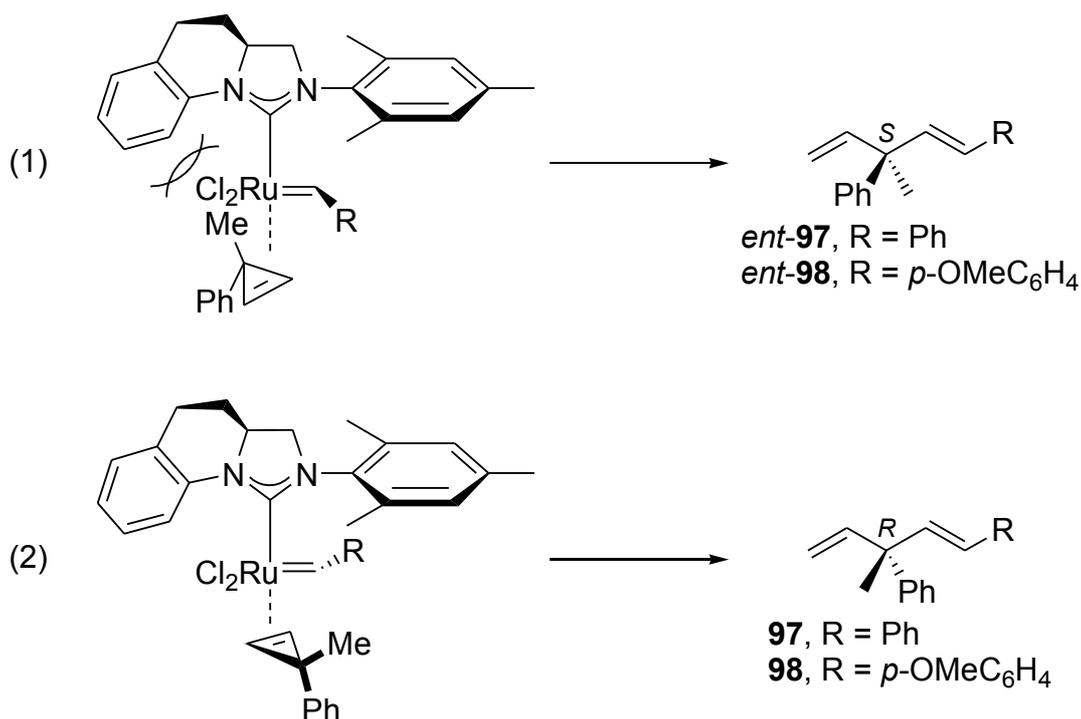


Abbildung 30. Herleitung der absoluten Stereochemie von **97/98** unter Annahme einer *trans*-Koordination und des Reaktionsweges A.

4.5 Zusammenfassung

Insgesamt wurde die erfolgreiche Anwendung der neuen asymmetrischen Katalysatoren **[Ru-21]**, **[Ru-24]**, **[Ru-25]** und **[Ru-26]** in der AROM/CM gezeigt. Mit 83 % ee konnte der höchste mit einzähligen NHC-Rutheniumkomplexen erzielte Enantiomerenüberschuss bei derartigen Transformationen erhalten werden. Der eingesetzte Katalysator **[Ru-21]** wurde dabei aus einem Diamin mit 97 % ee synthetisiert.

Bemerkenswerterweise konnten auch für die Olefine **94** sowie **95**, welche bisher nur mit dem *Hoveyda*-System (**[Ru-15]**/**[Ru-16]**) umgesetzt wurden, Enantioselektivitäten gemessen werden. Mit den Verbindungen **101**, **102** und **103** wurden neben den bekannten Startverbindungen zusätzlich neue Substrate entwickelt und getestet. Das beste Resultat mit einer Ausbeute von 89 % und Enantiomerenüberschüssen von 72 % (Isomer 1) bzw. 70 % (Isomer 2) lieferte die Umsetzung von **102** mit Allyltrimethylsilan. Das Vierring-Substrat **103** konnte hingegen nicht zum gewünschten Produkt umgesetzt werden.

Mit dem Einsatz von Essigsäurehex-5-enylester sowie Allyltrimethylsilan als

Kreuzpartner wurde gezeigt, dass hohe Enantioselektivitäten auch unabhängig von der Verwendung von Styrenen als Reaktionspartner möglich sind.

Vor allem die bei der AROM/CM mit **101** sowie **102** beobachteten kurzen Reaktionszeiten von zwei Stunden, welche auf eine hohe Reaktivität schließen lassen, eröffnen die Möglichkeit vielfältiger Optimierungen. Zu denken ist hier z. B. an den Zusatz von NaI. Dieser führte bei vergleichbaren Katalysatorsystemen durch den in situ Austausch der Chlorid-Liganden durch Iodid zu einem erhöhtem sterischen Anspruch am Metallzentrum und damit zu gesteigerten Enantioselektivitäten.^{18a}

III. Experimenteller Teil

1. Allgemeines

Alle Umsetzungen wurden – soweit notwendig – unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in standardisierten Glasapparaturen unter Anwendung der Schlenkrohr-, Septum- und Kanülentechnik durchgeführt. Das Abwiegen, Umfüllen und Lagern sauerstoff- und/oder wasserempfindlicher Substanzen erfolgte in der Glovebox MB 150B-G der Firma *M. Braun GmbH*. Als Inertgas diente Stickstoff, welcher ohne weitere Reinigung eingesetzt wurde.

Lösungsmittel wurden vor Gebrauch destilliert und gegebenenfalls getrocknet. Als Trocknungsmittel dient Natrium für Diethylether, Tetrahydrofuran und Toluol, Calciumhydrid für Hexan, Magnesium für Methanol und Calciumhydrid bzw. Sicapent® für Dichlormethan. Andere verwendete Lösungsmittel wurden bei Bedarf über Molekularsieb 3 Å bzw. 4 Å getrocknet.

Handelsübliche Reagenzien wurden soweit nicht anders erwähnt ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt.

Dünnschichtchromatogramme (DC) wurden mit DC-Folien der Firma *Merck* (Kieselgel 60, F₂₅₄, Schichtdicke 0.2 mm) angefertigt. Als Färbereagenzien wurden Kaliumpermanganat oder Vanillin verwendet.

Säulenchromatographie wurde mit Flash-Kieselgel der Firma *ICN* (Korngröße 0.040 – 0.063 mm) bzw. der Firma *Macherey-Nagel* (Korngröße 0.040 – 0.063 mm) durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel sind bei den jeweiligen Substanzen vermerkt.

¹H NMR-Spektren wurden mit den Geräten DRX 500 (500 MHz) und AM 400 (400 MHz) der Firma *Bruker* aufgenommen. Die Lösungsmittel sind für die jeweiligen

Substanzen vermerkt. Die chemischen Verschiebungen sind in δ -Werten (ppm) relativ zum internen Lösungsmittelpeak angegeben. In Klammern sind die Signalmultiplizität, die durch elektronische Integration ermittelte Protonenzahl und die Kopplungskonstante J in Hz angegeben. Die Signalmultiplizität ist wie folgt gekennzeichnet: (s) Singulett, (bs) breites Singulett, (d) Dublett, (t) Triplett, (q) Quartett, (sep) Septett und (m) Multipllett. Der Zusatz „Ar“ bezieht sich auf aromatische Protonen, „DB“ bezeichnet die Signale einer Doppelbindung. Die Spektren wurden sofern nicht anders angegeben bei 298 Kelvin aufgenommen.

^{13}C NMR-Spektren wurden mit den Geräten DRX 500 (125.8 MHz) und AM 400 (100.6 MHz) der Firma *Bruker* aufgenommen. Die Lösungsmittel sind für die jeweiligen Substanzen vermerkt. Die chemischen Verschiebungen sind in δ -Werten (ppm) relativ zum internen Lösungsmittelpeak angegeben. Die Multiplizitäten wurden durch DEPT-135 ermittelt und wie folgt angegeben: C_q , CH, CH_2 , CH_3 . Der Zusatz „Ar“ bezieht sich auf aromatische Kohlenstoffatome, „DB“ bezeichnet die Signale einer Doppelbindung.

2D-NMR-Spektren (COSY, HMBC, HMQC) wurden mit den Geräten DRX 500 (500 MHz) und AM 400 (400 MHz) der Firma *Bruker* mit Gradientenfeld aufgenommen.

IR-Spektren wurden an den FTIR-Spektrometern *Nicolet* Magna 750 sowie *Nicolet* Avatar 360 gemessen. Die Spektren wurden als ATR (Attenuated Total Reflectance) aufgenommen. Die Lage der Banden ist in Wellenzahlen [cm^{-1}] angegeben. Die Intensitäten sind wie folgt gekennzeichnet: (ss) sehr stark, (s) stark, (m) mittel, (w) schwach, (br) breit.

LR-MS- und **HR-MS**-Spektren wurden auf einem *Finnigan* MAT 95 SQ aufgenommen. Die Ionisierung erfolgte durch Elektronenstoß (EI) mit einem Ionisierungspotential von 70 eV bzw. durch Atombeschuss mit Cäsium (FAB) aus einer Glycerolmatrix. Die Signalintensität der Fragmente ist in Prozent relativ zum stärksten Signal angegeben.

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

Drehwerte wurden an einem *Perkin-Elmer* Polarimeter 341 bei 20 °C mit einer Wellenlänge von 589 nm (Natrium-D-Linie) gemessen. In Klammern ist die Konzentration (g/100 ml) und das verwendete Lösungsmittel angegeben.

HPLC-Analysen wurden an einer *Varian* ProStar Anlage (Autosampler Modell 410; UV-Vis-Detector Modell 320; Solvent Delivery Module Modell 210; Fraction Collector Modell 701) durchgeführt. Als Säulen wurden die Modelle Chiralcel[®] OJ (0.46 cm Ø, 25 cm) sowie Chiralcel[®] OD-H (0.46 cm Ø, 25 cm) der Firma *Diacel Chemical Industries* verwendet. HPLC-grade Eluenten wurden von der Firma *Fisher Scientific* bezogen. Die Trennbedingungen wurden wie folgt angegeben: verwendete Säule, Laufmittelgemisch, Flussrate, Detektorwellenlänge. Die Enantiomerenüberschüsse wurden jeweils durch Vergleich mit einer racemischen Probe ermittelt.

Chemische Namen wurden mit Beilstein AutoNom Version 2.2 nach Beilsteinnomenklatur erstellt. In einigen Fällen wurde zum besseren Verständnis von dieser Nomenklatur abgewichen.

2. Verbindungen aus Kapitel 1: Sequenzielle Katalyse: eine Metathese-Dihydroxylierungs-Sequenz

Allgemeine Arbeitsvorschrift A für die Ringschlussmetathese-Dihydroxylierungs-Sequenz:

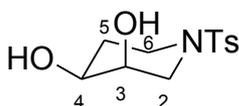
In einem Standardexperiment wurde der *Grubbs*-Katalysator der ersten Generation [**Ru-1**] (4.11 mg, 0.005 mmol, 1.0 Mol%) zu Dien (0.5 mmol), welches in 1 ml CH₂Cl₂ gelöst wurde, gegeben und die erhaltene Lösung unter Rückfluss solange erhitzt, bis die DC-Analyse das Verschwinden des Startmaterials anzeigte. Anschließend wurde CH₂Cl₂ am Vakuum entfernt und YbCl₃ x 6 H₂O (19.4 mg, 0.05 mmol, 10 Mol%), gefolgt von 2.1 ml des Lösungsmittelgemisches (EtOAc/CH₃CN/H₂O 3:3:1), zugegeben. Nach dem Kühlen des Systems auf 0 °C erfolgte die Zugabe des festen NaIO₄ (1.2 – 1.6 eq.) und die Suspension wurde bis zum Ende der Dihydroxylierung (DC-Kontrolle) kräftig gerührt. Die Mischung wurde mit 2 ml gesättigter, wässriger Na₂S₂O₃-Lösung versetzt und das Rohprodukt mit MTBE (3 x 5 ml) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung (10 ml) gewaschen und getrocknet (Na₂SO₄). Nach Filtration und Einengen der Lösung konnte das Produkt mittels Säulenchromatographie (SiO₂, 2.5 x 12 cm, 1 % MeOH in CH₂Cl₂) isoliert werden.

Allgemeine Arbeitsvorschrift B für die Kreuzmetathese-Dihydroxylierungs-Sequenz:

Das Startmaterial (0.2 mmol) wurde zusammen mit dem Kreuzpartner (1 – 3 eq.) in 200 µl CH₂Cl₂ gelöst und der *Grubbs-Hoveyda* Katalysator [**Ru-4**] (2.5 – 3.0 Mol%) wurde als Feststoff zugegeben. Die resultierende Lösung wurde unter Rückfluss bis zum vollständigem Umsatz gerührt. Anschließend wurde CH₂Cl₂ unter vermindertem Druck entfernt und YbCl₃ x 6 H₂O (11.6 mg, 0.03 mmol, 15 Mol%) wurde, gefolgt von 840 µl des Lösungsmittelgemisches (EtOAc/CH₃CN/H₂O 3:3:1), zugegeben. Nach Kühlen auf 0 °C wurde NaIO₄ (64.2 mg, 0.3 mmol, 1.5 eq.) zugegeben und die Suspension kräftig bis zum Ende der Dihydroxylierung (DC-Kontrolle) gerührt. Die Mischung wurde mit 1 ml einer gesättigten, wässrigen Na₂S₂O₃-Lösung versetzt und das Produkt mit MTBE (3 x 3 ml) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit einer gesättigten, wässrigen NaCl-Lösung (5 ml) gewaschen und getrocknet (Na₂SO₄). Nach Filtration und

Einengen der Lösung konnte das Produkt mittels Säulenchromatographie (SiO₂, 1.5 x 12 cm, 1 % MeOH in CH₂Cl₂) isoliert werden.

1-(Toluene-4-sulfonyl)-piperidine-3,4-diol (2)⁹⁷



Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift A wurde das Produkt in 88 % (120 mg, 0.44 mmol) Ausbeute als weißer Feststoff isoliert. Die Metathese war nach 1 h und die Dihydroxylierung unter Verwendung von 1.2 eq.

NaIO₄ nach 10 Min beendet.

R_f: 0.08 (EtOAc/Hexan 1:1)

Schmelzpunkt: 139 °C

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.64 (d, 2H, *J* = 8.0, Ar-H), 7.32 (d, 2H, *J* = 8.0, Ar-H), 3.91 – 3.83 (m, 1H, H-3), 3.81 – 3.74 (m, 1H, H-4), 3.17 (dd, 1H, *J* = 11.5, 3.0, H-2), 3.09 – 2.97 (m, 3H, H-2, H-5), 2.47 – 2.37 (m, 4H, Ts-CH₃, OH-3), 2.23 (bs, 1H, OH-4), 1.93 – 1.79 (m, 2H, H-6).

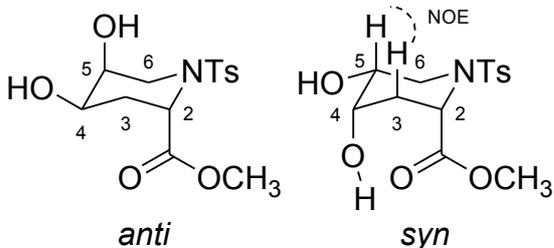
¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 143.9 (Ar-C_q), 133.1 (Ar-C_q), 129.9 (Ar-CH), 127.7 (Ar-CH), 67.9 (CH-OH, C-3), 67.5 (CH-OH, C-4), 47.9 (CH₂, C-2), 42.0 (CH₂, C-5), 29.5 (CH₂, C-6), 21.6 (CH₃).

IR (ATR): ν = 3446 (br), 2928 (m), 1338 (ss), 1163 (ss) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) 271 (8) [M⁺], 184 (26), 155 (30) [Ts⁺], 116 (100) [M-Ts⁺], 91 (66) [Ts-SO₂⁺].

HRMS ber. für C₁₂H₁₇NO₄S (M⁺): 271.0878, gef.: 271.0876.

4,5-Dihydroxy-1-(toluene-4-sulfonyl)-piperidine-2-carboxylic acid methyl ester (5)



Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift A wurden 0.2 mmol des Startmaterials mit einer Ausbeute von 88 % (58 mg, 0.18 mmol) umgesetzt. Das Produkt, ein weißer Feststoff, lag als Diastereomerenmischung (*anti/syn* = 0.8:1) vor, wobei nur das *syn*-Produkt in

reiner Form isoliert werden konnte. Die Metathese war nach 1 h und die Dihydroxylierung unter Verwendung von 1.4 eq. NaIO₄ nach 20 Min beendet.

Diastereomer 1 (*anti*):

R_f: 0.38 (EtOAc)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.71 (d, 2H, *J* = 8.0, Ar-H), 7.29 (d, 2H, *J* = 8.0, Ar-H), 4.84 (d, 1H, *J* = 6.0, H-2), 3.91 – 3.85 (m, 2H), 3.75 – 3.68 (m, 1H), 3.60 (s, 3H, OCH₃), 3.42 (dd, 1H, *J* = 2.0, 15.0, H-6), 2.42 (s, 3H, Ts-CH₃), 2.33 (bs, 1H, OH), 2.27 (bs, 1H, OH), 2.23 – 2.17 (m, 1H, H-3), 2.05 (ddd, 1H, *J* = 6.0, 13.0, 14.0, H-3).

Diastereomer 2 (*syn*):

R_f: 0.33 (EtOAc)

Schmelzpunkt: 300 °C

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.69 (d, 2H, *J* = 8.0, Ar-H), 7.29 (d, 2H, *J* = 8.0, Ar-H), 4.62 (d, 1H, *J* = 6.5, H-2), 4.02 – 3.98 (m, 1H, H-4), 3.73 – 3.64 (m, 2H, H-5, H-6), 3.55 (s, 3H, OCH₃), 3.25 (dd, 1H, *J* = 10.0, 11.0, H-6), 2.55 (ddd, 1H, *J* = 2.0, 3.5, 15.0, H-3), 2.52 (bs, 1H, OH), 2.42 (s, 3H, Ts-CH₃), 1.96 (ddd, 1H, *J* = 2.0, 6.5, 15.0, H-3), 1.72 (bs, 1H, OH).

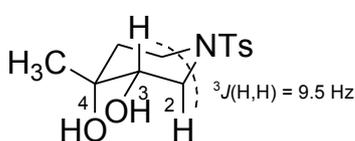
¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 171.6 (C=O), 143.5 (Ar-C_q), 136.8 (Ar-C_q), 129.5 (Ar-CH), 127.2 (Ar-CH), 67.4 (CH-OH, C-4), 66.7 (CH-OH, C-5), 52.3 (OCH₃), 50.9 (CH, C-2), 42.1 (CH₂, C-6), 33.2 (CH₂, C-3), 21.5 (Ts-CH₃).

IR (ATR): ν = 3487 (br), 2951 (m), 1739 (ss), 1333 (ss), 1157 (ss) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) 330 (1) [MH⁺], 270 (60) [M-OC₂H₃⁺], 252 (40) [M-OC₂H₃-H₂O⁺], 155 (52) [Ts⁺], 91 (100) [Ts-SO₂⁺].

HRMS ber. für C₁₄H₂₀NO₆S (MH⁺): 330.1011, gef.: 330.1010.

4-Methyl-1-(toluene-4-sulfonyl)-piperidine-3,4-diol (7)



Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift A wurde das Produkt in 70 % (100 mg, 0.35 mmol) Ausbeute als weißer Feststoff isoliert. Die Metathese war nach 1 h und die Dihydroxylierung unter Verwendung von 1.3 eq. NaIO₄ nach 40 Min beendet.

R_f: 0.12 (EtOAc/Hexan 1:1)

Schmelzpunkt: 130 °C

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.64 (d, 2H, *J* = 8.0, Ar-H), 7.32 (d, 2H, *J* = 8.0, Ar-H), 3.60 (ddd, 1H, *J* = 5.0, 7.0, 9.5, H-3), 3.51 (ddd, 1H, *J* = 2.0, 5.0, 11.0, H-2), 3.37 – 3.31 (m, 1H, H-5), 2.72 (ddd, 1H, *J* = 3.0, 11.0, 11.0, H-5), 2.57 (dd, 1H, *J* = 9.5, 11.0, H-2),

2.43 (s, 3H, Ts-CH₃), 2.28 (d, 1H, *J* = 7.0, OH), 1.92 (bs, 1H, OH), 1.80 (m, 1H, H-6), 1.75 – 1.67 (m, 1H, H-6), 1.23 (s, 3H, CH₃).

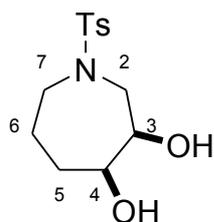
¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 143.9 (Ar-C_q), 133.1 (Ar-C_q), 129.9 (Ar-CH), 127.7 (Ar-CH), 71.6 (CH-OH, C-3), 69.2 (C_q-OH, C-4), 47.6 (CH₂, C-2), 42.2 (CH₂, C-5), 36.2 (CH₂, C-6), 25.9 (CH₃), 21.6 (Ts-CH₃).

IR (ATR): ν = 3492 (br), 2926 (m), 1338 (s), 1158 (s) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) 285 (1) [M⁺], 242 (36), 184 (26), 164 (28), 155 (28) [Ts⁺], 120 (88), 91 (76) [Ph-CH₂⁺], 57 (100) [H₂C=CH-CH-OH⁺].

HRMS (EI) ber. für C₁₃H₁₉NO₄S (M⁺): 285.1035, gef.: 285.1042.

1-(Toluene-4-sulfonyl)-azepane-3,4-diol (9)⁹⁸



Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift A wurde das Produkt in 71 % (102 mg, 0.36 mmol) Ausbeute als weißer Feststoff isoliert. Die Metathese war nach 1 h und die Dihydroxylierung unter Verwendung von 1.2 eq. NaIO₄ nach 10 Min beendet.

R_f: 0.10 (EtOAc/Hexan 1:1)

Schmelzpunkt: 108 °C

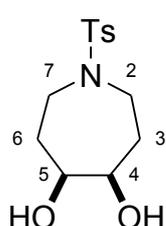
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.66 (d, 2H, *J* = 8.0, Ar-H), 7.30 (d, 2H, *J* = 8.0, Ar-H), 4.00 – 3.90 (m, 1H, H-3), 3.85 – 3.78 (m, 1H, H-4), 3.35 – 3.15 (m, 4H, H-2, H-7), 2.95 (bs, 1H, OH-3), 2.64 (bs, 1H, OH-4), 2.42 (s, 3H, Ts-CH₃), 2.02 – 1.90 (m, 2H, H-5, H-6), 1.74 – 1.67 (m, 1H, H-5), 1.62 – 1.52 (m, 1H, H-6).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 143.6 (Ar-C_q), 135.5 (Ar-C_q), 129.9 (Ar-CH), 127.1 (Ar-CH), 72.1 (CH-OH, C-4), 71.7 (CH-OH, C-3), 48.2 (CH₂, C-2), 47.7 (CH₂, C-7), 28.0 (CH₂, C-5), 21.6 (CH₃), 21.2 (CH₂, C-6).

IR (ATR): ν = 3475 (br), 2982 (m), 1332 (s), 1156 (ss), 1093 (m) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) 286 (64) [MH⁺], 268 (34) [MH-H₂O⁺], 130 (100) [MH-Ts⁺], 112 (36) [M-Ts-H₂O⁺], 91 (48) [Ts-SO₂⁺].

HRMS ber. für C₁₃H₂₀NO₄S (MH⁺): 286.1113, gef.: 286.1115.

1-(Toluene-4-sulfonyl)-azepane-4,5-diol (11)⁹⁹

Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift A wurde das Produkt in 21 % (30 mg, 0.11 mmol) Ausbeute als weißer Feststoff isoliert. Die Metathese war nach 1 h und die Dihydroxylierung unter Verwendung von 1.6 eq. NaIO₄ nach 40 Min beendet.

R_f: 0.05 (EtOAc/Hexan 1:1)

Schmelzpunkt: 119 °C

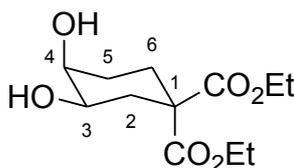
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.65 (d, 2H, *J* = 8.0, Ar-H), 7.30 (d, 2H, *J* = 8.0, Ar-H), 3.98 – 3.93 (m, 2H, H-4, H-5), 3.42 (ddd, 2H, *J* = 4.0, 8.0, 9.5, H-2, H-7), 3.19 (ddd, 2H, *J* = 3.5, 8.0, 13.5, H-2, H-7), 2.42 (s, 3H, CH₃), 2.20 (bs, 2H, OH), 2.10 – 2.02 (m, 2H, H-3, H-6), 1.80 – 1.75 (m, 2H, H-3, H-6).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 143.3 (Ar-C_q), 135.7 (Ar-C_q), 129.7 (Ar-CH), 127.0 (Ar-CH), 72.4 (CH-OH), 42.0 (CH₂, C-2, C-7), 31.0 (CH₂, C-3, C-6), 21.49 (CH₃).

IR (ATR): ν = 3417 (br), 2920 (w), 1335 (s), 1161 (s), 1092 (m) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) 286 (1) [MH⁺], 155 (20) [Ts⁺], 130 (100) [M-Ts⁺], 91 (72) [C₇H₇⁺].

HRMS ber. für C₁₃H₂₀NO₄S (MH⁺): 286.1113, gef.: 286.1119.

3,4-Dihydroxycyclohexane-1,1-dicarboxylic acid diethyl ester (13)

Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift A wurde das Produkt in 77 % (100 mg, 0.39 mmol) Ausbeute als farbloses Öl isoliert. Die Metathese war nach 1 h und die Dihydroxylierung unter Verwendung von 1.4 eq. NaIO₄ nach 20 Min beendet.

R_f: 0.11 (EtOAc/Hexan 1:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 4.23 – 4.14 (m, 4H, Et-CH₂), 3.88 (m, 1H, H-3), 3.75 (m, 1H, H-4), 2.78 (bs, 1H, OH), 2.42 (bs, 1H, OH), 2.32 – 2.27 (m, 1H, H-2), 2.20 – 2.13 (m, 2H, H-6, H-2), 1.90 – 1.82 (m, 2H, H-5, H-6), 1.67 – 1.60 (m, 1H, H-5), 1.24 (t, 3H, *J* = 7.0, Et-CH₃), 1.23 (t, 3H, *J* = 7.0, Et-CH₃).

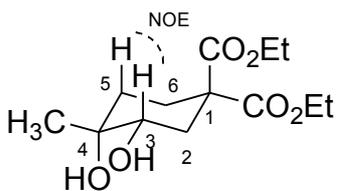
¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 171.9 (C=O), 171.4 (C=O), 69.2 (CH-OH), 68.4 (CH-OH), 61.7 (Et-CH₂), 61.6 (Et-CH₂), 53.7 (C_q), 33.9 (CH₂), 26.6 (CH₂), 26.4 (CH₂), 14.1 (CH₃), 14.0 (CH₃).

IR (ATR): $\nu = 3408$ (br), 2980 (m), 1729 (ss), 1246 (ss) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) 242 (10) $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}^+]$, 197 (28), 173 (44), 160 (100), 141 (28), 123 (36).

HRMS ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_5$ ($\text{M}-\text{H}_2\text{O}^+$): 242.1154, gef.: 242.1157.

3,4-Dihydroxy-4-methylcyclohexane-1,1-dicarboxylic acid diethyl ester (15)



Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift A wurde das Produkt in 46 % (63 mg, 0.23 mmol) Ausbeute als farbloses Öl isoliert. Die Metathese unter Verwendung von 2 Mol% **[Ru-1]** war nach 12 h und die Dihydroxylierung unter Verwendung von 1.6

eq. NaIO_4 nach 40 Min beendet.

R_f: 0.18 (EtOAc/Hexan 1:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.23 - 4.15$ (m, 4H, Et- CH_2), 3.62 – 3.56 (m, 1H, CH-OH), 2.30 (ddd, 1H, $J = 13.5, 4.5, 2.0$, H-2), 2.25 (bs, 1H, OH-3), 2.16 – 1.98 (m, 4H, OH-4, H-2, H-6), 1.80 (ddd, 1H, $J = 4.0, 5.5, 14.5$, H-5), 1.46 (ddd, 1H, $J = 4.0, 11.5, 14.5$, H-5), 1.30 – 1.21 (m, 9H, Et- CH_3 , CH_3).

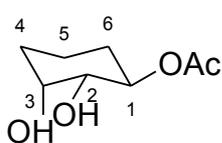
¹³C NMR (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 171.7$ (C=O), 171.2 (C=O), 71.9 (CH-OH), 70.4 (C_q -OH), 61.6 (Et- CH_2), 61.5 (Et- CH_2), 54.7 (C_q), 34.4 (CH_2 , C-2), 33.3 (CH_2 , C-5), 26.5 (CH_2 , C-6), 26.2 (CH_3), 14.1 (Et- CH_3), 14.1 (Et- CH_3).

IR (ATR): $\nu = 3503$ (br), 3405 (br), 2979 (m), 2934 (m), 1730 (ss), 1244 (s), 1043 (s) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) 256 (6) $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}^+]$, 230 (62) $[\text{MH}-\text{OEt}^+]$, 184 (44) $[\text{M}-2\text{OEt}^+]$, 173 (100), 160 (28), 138 (44), 127 (48).

HRMS ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_5$ ($\text{M}-\text{H}_2\text{O}^+$): 256.1311, gef.: 256.1313.

Acetic acid 2,3-dihydroxycyclohexyl ester (17)¹⁰⁰



Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift A wurde das Produkt in einer Ausbeute von 49 % (43 mg, 0.25 mmol, *anti/syn* = 24:1) als farbloses Öl erhalten. Die Metathese war nach 1 h und die Dihydroxylierung

unter Verwendung von 1.4 eq. NaIO_4 nach 25 Min beendet.

Diastereomer 1 (*anti*):

R_f: 0.11 (EtOAc/Hexan 1:1)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 4.97 (ddd, 1 H, *J* = 4.5, 9.0, 10.5, H-1), 4.08 – 4.05 (m, 1H, H-2), 3.57 (dd, 1H, *J* = 3.0, 8.5, H-3), 2.94 (bs, 1H, OH), 2.49 (bs, 1H, OH), 2.09 (s, 3H, CH₃), 2.01 – 1.94 (m, 1H, H-6), 1.92 – 1.85 (m, 1H, H-4), 1.79 – 1.65 (m, 1H, H-5), 1.62 – 1.41 (m, 2H, H-4, H-5), 1.39 – 1.29 (m, 1H, H-6).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 172.0 (C=O), 74.5 (CH-OH), 74.3 (CH-OH), 69.9 (CH-OAc), 29.8 (CH₂), 29.2 (CH₂), 21.4 (CH₂), 18.1 (CH₃).

IR (ATR): ν = 3423 (br), 2942 (s), 1732 (ss), 1720 (ss), 1374 (s), 1244 (ss), 1065 (s), 1042 (s) cm⁻¹.

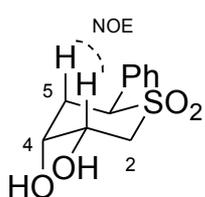
MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) 175 (2) [MH⁺], 114 (28) [M-OAc⁺], 96 (32) [M-OAc-H₂O⁺], 70 (100) [C₄H₆O⁺], 57 (30).

HRMS ber. für C₈H₁₅O₄ (MH⁺): 175.0970, gef.: 175.0977.

Diastereomer 2 (*syn*):

Das *syn*-Diastereomer konnte nicht als analysenreine Verbindung isoliert werden, das Diastereomerenverhältnis wurde über die Integration bei δ = 4.75 im ¹H NMR ermittelt.

1,1-Dioxo-6-phenylhexahydro-1λ⁶-thiopyran-3,4-diol (19)



Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift A wurde das Produkt in einer Ausbeute von 49 % (86 mg, 0.24 mmol, *anti/syn* = 28:1) als weißer Feststoff erhalten. Die Metathese unter Verwendung von 2 Mol% **[Ru-1]** war nach 2 h und die Dihydroxylierung unter Verwendung von 1.6 eq. NaIO₄ nach 20 Min beendet.

Diastereomer 1 (*anti*):

R_f: 0.35 (EtOAc)

Schmelzpunkt: 182 °C

¹H NMR (500 MHz, MeOH-d₄): δ = 7.44 – 7.35 (m, 5H, Ar-H), 4.49 (dd, 1H, *J* = 3.0, 13.0, H-6), 4.18 – 4.14 (m, 1H, H-3), 4.13 (dd, 1H, *J* = 3.5, 4.0, H-4), 3.53 (dd, 1H, *J* = 11.5, 13.0, H-2), 3.18 (dd, 1H, *J* = 4.0, 13.0, H-2), 2.53 (ddd, 1H, *J* = 2.0, 13.0, 15.0, H-5), 2.25 (ddd, 1H, *J* = 3.5, 4.5, 15.0, H-5).

¹³C NMR (125 MHz, MeOH-d₄): δ = 131.6 (Ar-CH), 131.5 (Ar-C_q), 130.3 (Ar-CH), 129.7 (Ar-CH), 70.5 (CH-OH), 68.8 (CH-OH), 60.1 (CH-Ph), 54.2 (CH₂), 35.3 (CH₂).

IR (ATR): $\nu = 3465$ (br), 2931 (w), 1701 (w), 1307 (s), 1296 (s), 1144 (s), 1124 (s), 1058 (s) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) 243 (6) $[\text{MH}^+]$, 159 (24), 142 (26), 133 (36), 115 (46), 105 (88), 91 (84), 77 (100).

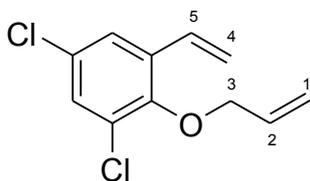
HRMS ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{S}$ (MH^+): 243.0691, gef.: 243.0692.

Diastereomer 2 (*syn*):

R_f: 0.20 (EtOAc)

Das *syn*-Diastereomer konnte nicht als analysenreine Verbindung isoliert werden.

2-Allyloxy-1,5-dichloro-3-vinyl-benzene (20)



Zu Kalium-*tert*-butylat (3.36 g, 30.0 mmol, 1.5 eq.) in 60 ml abs. THF wurde bei 0 °C Methyltriphenylphosphoniumbromid (9.28 g, 26.0 mmol, 1.3 eq.) gegeben. Nach Rühren der Mischung für 30 Min bei RT erfolgte die Zugabe einer Lösung von 2-Allyloxy-3,5-dichlorobenzaldehyd (4.62 g, 20.0 mmol) in 20 ml abs. THF, wobei ein Farbumschlag nach Grün zu beobachten war. Nach 2 h Rühren bei RT (inzwischen Farbwechsel nach Rot) wurde mit 200 ml dest. Wasser versetzt. Das Rohprodukt wurde mit EtOAc (2 x 150 ml) extrahiert und die vereinten organischen Phasen mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, getrocknet (Na_2SO_4) und unter vermindertem Druck vom Lösemittel befreit. Säulenchromatographie (SiO_2 , 6 x 12 cm, Hexan) lieferte das Produkt in einer Ausbeute von 72 % (3.30 g, 14.4 mmol) als farbloses Öl.

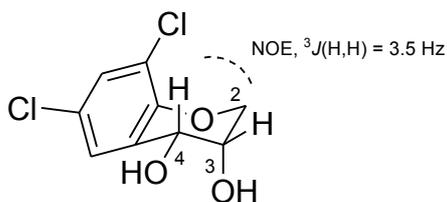
¹H NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.38$ (d, 1H, $J = 2.5$, Ar-H), 7.29 (d, 1H, $J = 2.5$, Ar-H), 6.93 (dd, 1H, $J = 17.5, 11.0$, H-5), 6.14 – 6.04 (m, 1H, H-2), 5.77 (d, 1H, $J = 17.5$), 5.44 – 5.37 (m, 2H), 5.28 (d, 1H, $J = 10.5$), 4.42 (d, 2H, $J = 6.0$, H-3).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 151.1$ (Ar- C_q), 134.4 (Ar- C_q), 133.0 (CH, C-2), 130.2 (CH, C-5), 129.7 (Ar- C_q), 129.4 (Ar- C_q), 129.1 (Ar-CH), 124.8 (Ar-CH), 118.6 (CH_2), 117.5 (CH_2), 74.8 (CH_2 , C-3).

IR (ATR): $\nu = 3088$ (m), 1556 (s), 1445 (s), 1411 (s), 1248 (s), 1216 (s), 1167 (s), 983 (ss) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) 228 (12) $[\text{M}^+]$, 199 (16) $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5^+]$, 193 (24) $[\text{M}-\text{Cl}^+]$, 187 (20) $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_5^+]$, 159 (100), 152 (28), 123 (26), 89 (26).

HRMS ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}$ (M^+): 228.0109, gef.: 228.0102.

6,8-Dichlorochroman-3,4-diol (21)

Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift A wurde das Produkt in 63 % (74 mg, 0.31 mmol) Ausbeute als weißer Feststoff isoliert. Die Metathese war nach 1 h und die Dihydroxylierung unter Verwendung von 1.6

eq. NaIO₄ nach 30 Min beendet.

R_f: 0.15 (EtOAc/Hexan 1:1)

Schmelzpunkt: 144 °C

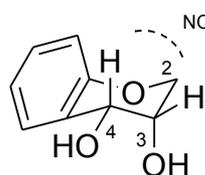
¹H NMR (500 MHz, MeOH-d₄): δ = 7.32 (d, 1 H, *J* = 2.5, Ar-H), 7.27 (d, 1H, *J* = 2.5, Ar-H), 4.71 (d, 1H, *J* = 3.5, H-4), 4.27 – 4.19 (m, 2H, H-2), 4.04 – 4.01 (m, 1H, H-3).

¹³C NMR (125 MHz, MeOH-d₄): δ = 150.2 (Ar-C_q), 130.0 (Ar-CH), 129.0 (Ar-CH), 128.6 (Ar-C_q), 126.2 (Ar-C_q), 122.8 (Ar-C_q), 68.7 (CH₂), 67.1 (CH, C-3), 66.6 (CH, C-4).

IR (ATR): ν = 3365 (br), 2923 (w), 1467 (s), 1249 (s), 1070 (s) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) 234 (38) [M⁺], 190 (100).

HRMS ber. für C₉H₈O₃Cl₂ (M⁺): 233.9851, gef.: 233.9862.

Chroman-3,4-diol (23)¹⁰¹

Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift A wurde das Produkt in 32 % (27 mg, 0.16 mmol) Ausbeute als weißer Feststoff isoliert. Die Metathese war nach 1 h und die Dihydroxylierung unter Verwendung von 1.6 eq. NaIO₄

nach 35 Min beendet.

R_f: 0.20 (EtOAc/Hexan 1:1)

Schmelzpunkt: 138 °C

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.41 (dd, 1H, *J* = 7.5, 1.5, Ar-H), 7.25 – 7.20 (m, 1H, Ar-H), 7.00 – 6.96 (m, 1H, Ar-H), 6.86 (dd, 1H, *J* = 8.5, 1.5, Ar-H), 4.78 (dd, 1H, *J* = 7.0, 4.0, H-4), 4.18 – 4.09 (m, 3H, H-2, H-3), 2.44 (d, 1H, *J* = 7.5, OH), 2.41 (d, 1H, *J* = 7.0, OH).

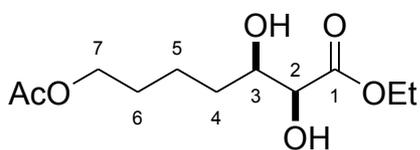
¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 153.8 (Ar-C_q), 130.0 (2 x Ar-CH), 122.7 (Ar-C_q), 121.5 (Ar-CH), 116.7 (Ar-CH), 66.1 (CH₂ und CH-OH), 65.9 (CH-OH).

IR (ATR): ν = 3276 (br), 2884 (m), 1487 (s), 1234 (s), 1039 (s) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) 166 (38) [M⁺], 121 (100).

HRMS ber. für C₉H₁₀O₃ (M⁺): 166.0630, gef.: 166.0622.

7-Acetoxy-2,3-dihydroxyheptanoic acid ethyl ester (28)



Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift B konnte das Produkt als farbloses Öl in einer Ausbeute von 56 % (28 mg, 0.11 mmol) isoliert werden. Die Kreuzmetathese wurde unter Verwendung einer 1:1 Mischung aus Acrylsäureethylester und Essigsäurehexenylester in Gegenwart von 2.5 Mol% **[Ru-4]** durchgeführt. Die Metathese war nach 1 h beendet, die anschließende Dihydroxylierung erforderte eine Reaktionszeit von 2 h.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 4.30 (q, 2H, *J* = 7.0, CH₂-Et), 4.14 – 4.06 (m, 3H, H-2, H-7), 3.91 – 3.86 (m, 1H, H-3), 3.06 (d, 1H, *J* = 5.0, OH), 2.05 (s, 3H, OAc), 1.94 (d, 1H, *J* = 9.5, OH), 1.72 – 1.51 (m, 5H, H-4, H-5, H-6), 1.50 – 1.40 (m, 1H, H-5), 1.32 (t, 3H, *J* = 7.0, CH₃-Et).

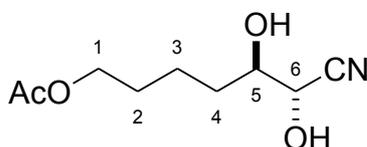
¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 173.6 (C=O), 171.3 (C=O), 73.1 (CH, C-2), 72.3 (CH, C-3), 64.3 (CH₂, C-7), 62.3 (CH₂-Et), 33.5 (CH₂, C-4), 28.5 (CH₂, C-6), 22.3 (CH₂, C-5), 21.1 (CH₃-OAc), 14.2 (CH₃-Et).

IR (ATR): ν = 3454 (br), 2942 (m), 1735 (ss), 1367 (m), 1240 (ss) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) 249 (1) [MH⁺], 115 (18), 104 (100), 85 (78), 76 (76).

HRMS ber. für C₁₁H₂₁O₆ (MH⁺): 249.1338, gef.: 249.1343.

Acetic acid 6-cyano-5,6-dihydroxyhexyl ester (30)



Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift B konnte das Produkt als farbloses Öl in einer Ausbeute von 45 % (18 mg, 0.09 mmol) isoliert werden. Die Kreuzmetathese wurde unter Verwendung von 3 eq. Acrylnitril und in Gegenwart von 3.0 Mol% **[Ru-4]** durchgeführt. Die Metathese war nach 3 h beendet, die anschließende Dihydroxylierung erforderte ebenfalls eine Reaktionszeit von 3 h. Aufspaltungen und breite Peaks im ¹H NMR weisen auf eine Mischung verschiedener Diastereomere hin, welche nicht getrennt werden konnten.

Hauptisomer:

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 4.41 (d, 1H, J = 3.5, H-6), 4.14 – 4.06 (m, 2H, H-1), 3.87 – 3.81 (m, 1H, H-5), 3.45 (bs, 1H, OH-5), 2.55 (bs, 1H, OH-6), 2.06 (s, 3H, OAc), 1.76 – 1.56 (m, 5H, H-2, H-3, H-4), 1.51 – 1.42 (m, 1H, H-3).

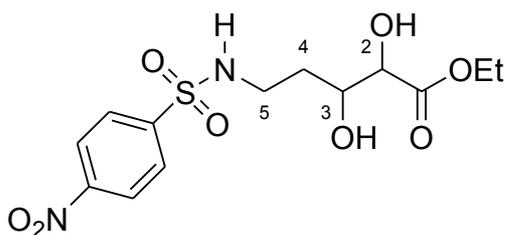
$^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 171.6 (C=O), 117.7 (CN), 72.4 (CH, C-5), 65.9 (CH, C-6), 64.6 (CH_2 , C-1), 32.1 (CH_2 , C-4), 28.4 (CH_2 , C-2), 21.9 (CH_2 , C-3), 21.1 (CH_3 -OAc).

IR (ATR): ν = 3393 (br), 2950 (m), 1713 (ss), 1367 (m), 1244 (ss) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) 202 (4) [MH^+], 184 (20) [$\text{MH}-\text{H}_2\text{O}^+$], 142 (50), 115 (100), 97 (44), 67 (70), 57 (96).

HRMS ber. für $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{NO}_4$ (MH^+): 202.1079, gef.: 202.1087.

2,3-Dihydroxy-5-(4-nitrobenzenesulfonylamino)-pentanoic acid ethyl ester (32)



Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift B konnte das Produkt als weißer Feststoff in einer Ausbeute von 50 % (36 mg, 0.10 mmol) isoliert werden. Die Kreuzmetathese wurde unter Verwendung einer 1:1 Mischung der beiden Kreuzpartner in

Gegenwart von 2.5 Mol% **[Ru-4]** durchgeführt. Die Metathese war nach 1 h beendet, die anschließende Dihydroxylierung nach 10 Min.

Schmelzpunkt: 129 °C

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ = 8.42 (d, 2H, J = 8.5, Ar-H), 8.04 (d, 2H, J = 8.5, Ar-H), 5.10 (bs, 1H, OH), 4.61 (bs, 1H, OH), 4.13 – 4.04 (m, 2H, CH_2 -Et), 3.88 – 3.85 (m, 1H, H-2), 3.75 – 3.65 (m, 1H, H-3), 2.95 – 2.82 (m, 2H, H-5), 2.50 (s, 1H, NH), 1.60 – 1.52 (m, 2H, H-4), 1.18 (t, 3H, J = 8.5, CH_3 -Et).

$^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ = 172.5 (C=O), 149.5 (Ar- C_q), 146.1 (Ar- C_q), 128.1 (Ar-CH), 124.6 (Ar-CH), 73.6 (CH, C-2), 69.2 (CH, C-3), 60.0 (CH_2 -Et), 39.8 (CH_2 , C-5), 32.8 (CH_2 , C-4), 14.1 (CH_3 -Et).

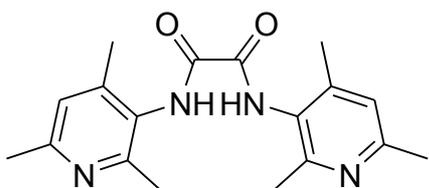
IR (ATR): ν = 3498 (br), 3290 (br), 1733 (ss), 1530 (ss), 1351 (s), 1163 (s) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) 363 (6) [MH^+], 215 (84), 186 (76) [Ns^+], 141 (28), 122 (68), 104 (50), 76 (100).

HRMS ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}$ (MH^+): 363.0862, gef.: 363.0861.

3. Verbindungen aus Kapitel 2: Rutheniumkatalysatoren auf Basis pyridylsubstituierter NHC-Liganden

N,N'-Bis-(2,4,6-trimethyl-pyridin-3-yl)-oxalamide (39)



Zu einer Lösung aus Aminocollidin (0.50 g, 3.67 mmol, ca. 2 eq.) und NEt_3 (640 μl , 4.58 mmol, ca. 2.5 eq.) in 55 ml THF wurde bei RT langsam (ca. 20 Min) solange Oxalylchlorid (160 μl , 1.87 mmol) zugetropft, bis eine leichte Gelbfärbung zu erkennen war. Nach weiteren 10 Min Rühren wurde der entstandene Niederschlag abfiltriert und die Lösung am Vakuum eingeeengt. Das Produkt konnte so ohne weitere Aufreinigung in einer Ausbeute von 75 % (457 mg, 1.40 mmol) als beigefarbener Feststoff erhalten werden.

Schmelzpunkt: 259 °C

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.84 (s, 2H, NH), 6.94 (s, 2H, Ar-H), 2.50 (s, 6H, CH_3), 2.47 (s, 6H, CH_3), 2.23 (s, 6H, CH_3).

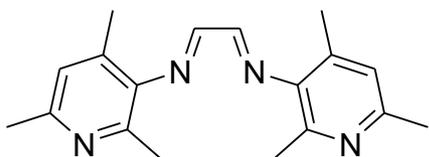
$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 158.0, 157.2, 154.3, 144.4 (Ar- C_q), 126.2 (Ar- C_q), 123.1 (Ar-CH), 24.1 (CH_3), 21.3 (CH_3), 18.0 (CH_3).

IR (ATR): ν = 3186 (br), 1684 (m), 1637 (ss), 1601 (m), 1519 (m), 1450 (m), 1249 (m) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) 326 (22) [M^+], 163 (32) [$\frac{1}{2} \text{M}^+$], 136 (100) [$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2^+$].

HRMS ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2$ (M^+): 326.1743, gef.: 326.1745.

N,N'-(Ethane-1,2-diylidene)bis(2,4,6-trimethyl pyridin-3-amin) (38)



Aminocollidin (0.50 g, 3.67 mmol, 2 eq.) wurde in 50 ml MeOH vorgelegt und Glyoxal (40 % in H_2O , 210 μl , 1.83 mmol) innerhalb von 5 Min zugegeben. Nach 2 h Rühren bei RT wurde die Reaktionsmischung mit einer katalytischen Menge (4 Tropfen) Essigsäure versetzt und für weitere 30 Min gerührt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile am Vakuum durch mehrmalige azeotrope Destillation mit MeOH konnte das Produkt in quantitativer Ausbeute (538 mg) als gelblicher Feststoff erhalten werden.

Schmelzpunkt: 175 °C

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.13 (s, 2H, CH), 6.91 (s, 2H, Ar-H), 2.49 (s, 6H, CH₃), 2.41 (s, 6H, CH₃), 2.17 (s, 6H, CH₃).

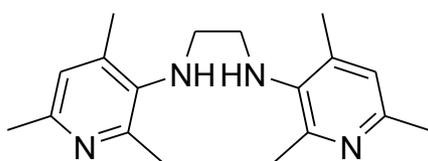
¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 164.0 (CH), 154.0 (Ar-C_q), 146.0 (Ar-C_q), 143.4 (Ar-C_q), 136.8 (Ar-C_q), 123.3 (Ar-CH), 23.3 (CH₃), 20.7 (CH₃), 17.8 (CH₃).

IR (ATR): ν = 3270 (br), 2920 (ss), 1616 (s), 1599 (ss), 1453 (s), 1377 (s), 1221 (ss), 1152 (s) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) 279 (100) [M⁺-CH₃], 147 (20).

HRMS ber. für C₁₇H₁₉N₄ (M-CH₃⁺): 279.1610, gef.: 279.1610.

N,N'-Bis-(2,4,6-trimethyl-pyridin-3-yl)-ethane-1,2-diamine (37)



Zu Diimin **38** (5.15 g, 17.5 mmol) in 300 ml abs. THF wurde 1 M BH₃ x THF (87.5 ml, 87.5 mmol, 5 eq.) langsam in zwei Portionen zugegeben. Nach 5 h Rühren bei RT wurden weitere 20 ml 1 M BH₃ x THF

(20.0 mmol, 1.14 eq.) zugegeben und die erhaltene Mischung bei RT über Nacht gerührt. Es erfolgte die Zugabe von 6.6 ml (113.8 mmol, 6.5 eq.) Essigsäure und die Reaktion wurde für weitere 6 h bei RT gerührt. Der pH-Wert wurde mit 20 %iger NaOH-Lösung auf den Wert 10 eingestellt und der größte Teil des organischen Lösemittels am Rotationsverdampfer entfernt. Extraktion mit MTBE lieferte das Rohprodukt als ölige Fraktion. Das Produkt (3.67 g, 12.3 mmol, 70 %) konnte nach Rühren und Kühlstellen in Hexan als weißer Feststoff erhalten werden.

Schmelzpunkt: 116 °C

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 6.82 (s, 2H, Ar-H), 3.15 (s, 4H, CH₂), 2.53 (s, 6H, CH₃), 2.44 (s, 6H, CH₃), 2.28 (s, 6H, CH₃).

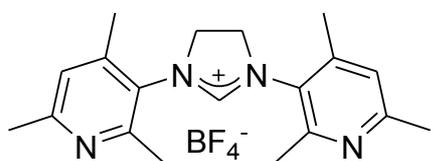
¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 151.1 (Ar-C_q), 150.0 (Ar-C_q), 139.2 (Ar-C_q), 139.1 (Ar-C_q), 123.6 (Ar-CH), 48.9 (CH₂), 23.6 (CH₃), 21.2 (CH₃), 17.9 (CH₃).

IR (ATR): ν = 3350 (br), 2952 (s), 2920 (s), 2852 (m), 1602 (s), 1465 (ss), 1440 (s), 1386 (s), 1236 (s) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) 298 (20) [M⁺], 149 (100) [½ M⁺].

HRMS ber. für C₁₈H₂₆N₄ (M⁺): 298.2157, gef.: 298.2155.

**1,3-Bis-(2,4,6-trimethyl-pyridin-3-yl)-4,5-dihydro-3H-imidazol-1-ium
tetrafluoroborate (36)**



Diamin **37** (2.12 g, 7.09 mmol) wurde vorgelegt und Triethylorthoformiat (5.8 ml, 35.45 mmol, 5 eq.) sowie NH_4BF_4 (743 mg, 7.09 mmol, 1 eq.) unter N_2 -Atmosphäre zugegeben. Die Mischung wurde bei 80 °C für 3 h gerührt. Zugabe von 10 ml CH_2Cl_2 , Filtration und anschließendes Waschen mit wenig CH_2Cl_2 lieferte den ersten Teil des Produkts (882 mg, 2.23 mmol, 31 %) als weißen Feststoff. Das bräunliche Filtrat wurde zuerst durch Säulenchromatographie (Al_2O_3 Fluka 06290 – pH 9.5 ± 0.5, 4.5 x 10 cm, 2 % MeOH in CH_2Cl_2) und anschließend durch Umkristallisation aus Aceton/MTBE zum zweiten Teil des Produkts (weißer Feststoff, 539 mg, 1.36 mmol, 19 %) aufgereinigt. Gesamtausbeute: 50 %.

Schmelzpunkt: > 260 °C (Zersetzung)

^1H NMR (400 MHz, Aceton- d_6): δ = 9.00 (s, 1H, CH), 7.19 (s, 2H, Ar-H), 4.82 (s, 4H, CH_2), 2.64 (s, 6H, CH_3), 2.51 (s, 6H, CH_3), 2.47 (s, 6H, CH_3).

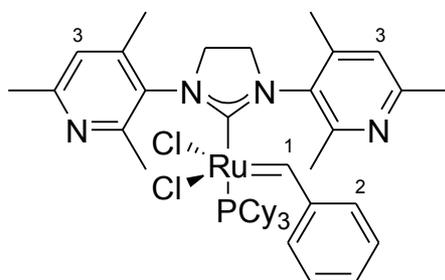
^{13}C NMR (100 MHz, Aceton- d_6): δ = 161.8 (CH), 160.4 (Ar- C_q), 155.9 (Ar- C_q), 146.5 (Ar- C_q), 128.8 (Ar- C_q), 124.2 (Ar-CH), 52.5 (CH_2), 24.1 (CH_3), 21.1 (CH_3), 17.3 (CH_3).

IR (ATR): ν = 2924 (m), 1628 (ss), 1453 (s), 1267 (s), 1054 (ss), 1033 (ss) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) 307 (100) [$\text{M}-\text{BF}_4-2\text{H}^+$], 159 (36), 147 (48).

HRMS ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}_4$ ($\text{M}-\text{BF}_4-2\text{H}^+$): 307.1923, gef.: 307.1931.

**[RuCl₂(1,3-bis-(2,4,6-trimethyl-pyridin-3-yl)-dihydro-3H-imidazol-1-ylidene)(PCy₃)
(=CH-C₆H₅)] ([Ru-19])**



Im Schlenkrohr unter N_2 -Atmosphäre wurde das Imidazoliumsalz **36** (460 mg, 1.16 mmol, 2 eq.) vorgelegt und 2 x azeotrop mit CH_2Cl_2 getrocknet. Nach der Zugabe von Kalium-*tert*-amylat (147 mg, 1.16 mmol, 2 eq.) und abs. Hexan (20 ml) wurde 1 h bei RT gerührt, wobei die zuerst trübe Mischung langsam aufklarte. [**Ru-1**] (477 mg, 0.58 mmol) wurde als Feststoff in einer Portion zugegeben und die Reaktion für 6 h bei 45 °C gerührt. Die Mischung wurde am Vakuum auf 10 ml eingengt und unter N_2 -Atmosphäre filtriert und mit 10 ml abs. Hexan

gewaschen. Der Rückstand wurde in CH_2Cl_2 aufgenommen und durch Filtration von den unlöslichen Bestandteilen befreit. Das Filtrat wurde eingengt und mit reichlich abs. Hexan (mit etwas CH_2Cl_2) aufgenommen. In dieser Mischung löste sich der Katalysator und konnte von unlöslichen Nebenprodukten durch Filtration befreit werden. Einengen und Trocknen des Filtrats lieferte 195 mg (0.23 mmol, 40 %) Produkt als hellroten Feststoff.

Schmelzpunkt: > 160 °C (Zersetzung)

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 273 K): δ = 19.2 und 19.09 und 19.01 und 19.91 (4 s, 1H, H-1), 8.95 – 8.80 (m, 1H, Ar-H-2), 7.48 – 7.36 (m, 1H, Ar-H), 7.30 – 6.90 (m, 4H, Ar-H), 6.79 und 6.70 und 5.88 und 5.81 (4 s, 1H, Ar-H-3), 4.20 – 3.70 (m, 4H, CH_2), 3.00 – 2.00 und 1.60 – 0.60 (m, 51H, CH_3 und PCy_3).

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 318 K): δ = 19.25 (s, 1H, H-1), 8.85 (bs, 1H, Ar-H), 7.40 (bs, 1H, Ar-H) 7.44 – 7.36 (m, 1H, Ar-H), 7.19 – 7.10 (m, 2H, Ar-H), 7.03 – 6.96 (m, 1H, Ar-H), 6.30 (bs, 1H, Ar-H), 4.15 – 3.75 (m, 4H, CH_2), 3.00 – 0.75 (m, 51H, CH_3 und PCy_3).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 318 K): δ = 294.7 (C-1), 158.6, 158.5, 157.9, 156.8, 156.7, 156.7, 156.5, 151.3, 149.0, 146.5, 134.0, 134.0, 132.0, 132.0, 128.5, 128.5, 128.2, 123.8, 123.8, 123.3, 123.2, 52.3 (CH_2), 51.4 (CH_2), 32.0, 31.8, 29.2, 29.2, 27.8, 27.7, 27.6, 27.0, 27.0, 26.5, 26.5, 26.2, 24.2, 24.0, 23.1, 23.0, 21.7, 21.5, 19.8, 19.7, 18.3, 18.1 – beobachtete Signale ohne Zuordnung.

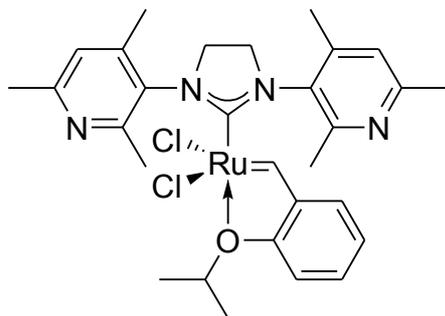
^{31}P NMR (202 MHz, CDCl_3 , 273 K): δ = 31.1, 30.8, 30.7, 30.7.

^{31}P NMR (202 MHz, CDCl_3 , 318 K): δ = 29.9, 29.8.

IR (ATR): ν = 3457 (br), 2926 (ss), 2850 (s), 1703 (m), 1598 (m), 1479 (s), 1462 (m), 1446 (s), 1376 (m), 1269 (ss), 1242 (m), 1174 (m) cm^{-1} .

MS (FAB): m/z (%) 850 (1) [M^+], 814 (1) [$\text{M}-\text{Cl}^+$], 726 (4) [$\text{M}-\text{Cl}-\text{Styrol}^+$], 630 (24), 370 (66), 309 (48) [$\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{N}_4^+$], 281 (100) [PCy_3H^+].

[RuCl₂(1,3-bis-(2,4,6-trimethyl-pyridin-3-yl)-dihydro-3H-imidazol-1-ylidene)(=CH-*o*-OiPr-C₆H₄)] ([Ru-20])



Zu 120 mg (0.14 mmol) **[Ru-19]** und 14 mg (0.14 mmol, 1 eq.) CuCl in 6 ml abs. CH₂Cl₂ wurden 46 mg (0.28 mmol, 2 eq.) Isopropoxystyrol gegeben und die Mischung 2.5 h unter Rückfluss erhitzt. Das LM wurde anschließend am Vakuum entfernt und das Produkt säulenchromatographisch (SiO₂, 1.5 x 5 cm, CH₂Cl₂ → 2 % MeOH in CH₂Cl₂) aufgereinigt. Dies

ergab 66 mg (74 %) des Produkts als grünen Feststoff in einer Reinheit von ca. 95 %. Analysenreines, kristallines Produkt konnte durch Umkristallisation aus CH₂Cl₂/Pentan in einer Ausbeute von 42 % (37 mg) erhalten werden.

Schmelzpunkt: > 210 °C (Zersetzung)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 273 K): δ = 16.34 und 16.33 (2 s, 1H, Ru-CH), 7.50 (t, 1H, *J* = 7.5, Ar-H), 7.08 (s, 2H, Ar-H), 6.95 (d, 1H, *J* = 7.5, Ar-H), 6.88 (t, 1H, *J* = 7.5, Ar-H), 6.82 (d, 1H, *J* = 8.5, Ar-H), 5.00 – 4.90 (m, 1H, CH), 4.27 – 4.12 (m, 4H, CH₂), 2.70 (s, 6H, CH₃), 2.62 (s, 6H, CH₃), 2.46 (s, 6H, CH₃), 1.31 – 1.24 (m, 6H, CH₃).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 294.0 (Ru-CH), 214.0 (C_q), 158.5 (Ar-C_q), 158.2 (Ar-C_q), 158.2 (Ar-C_q), 152.6 (Ar-C_q), 145.1 (Ar-C_q), 130.2 (Ar-CH), 123.5 (Ar-CH), 123.4 (Ar-C_q), 123.0 (Ar-CH), 122.5 (Ar-CH), 113.1 (Ar-CH), 75.4 (*i*Pr-CH), 51.7 (CH₂), 24.4 (CH₃), 22.7 (CH₃), 21.2 (*i*Pr-CH₃), 19.2 (CH₃).

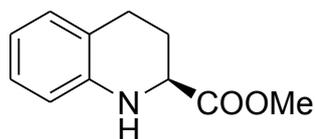
IR (ATR): ν = 2971 (m), 2923 (m), 1700 (s), 1589 (s), 1477 (ss), 1453 (s), 1384 (s), 1376 (m), 1297 (m), 1271 (ss), 1262 (ss), 1217 (m), 1113 (s) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) 628 (40) [M⁺], 550 (46), 514 (28), 444 (26), 408 (48), 307 (100), 121 (80).

HRMS ber. für C₂₉H₃₆Cl₂N₄ORu (M⁺): 628.1303, gef.: 628.1345.

4. Verbindungen aus Kapitel 3: Entwicklung von Rutheniumkatalysatoren für die asymmetrische Olefinmetathese

(*S*)-1,2,3,4-Tetrahydro-quinoline-2-carboxylic acid methyl ester (**63**)¹⁰²



Tetrahydrochinolin-2-carbonsäuremethylester (*rac*-**63**, 3.78 g, 19.8 mmol) wurde zusammen mit 378 mg α -Chymotrypsin (*Fluka*, 63.6 U, entspricht 0.10 mg Enzym pro mg Substanz) in 380 ml Sörensen-Puffer (pH 7.4 – 7.5, 0.1 M) bei 30 °C für 23 h gerührt. Das Rohprodukt wurde mit MTBE extrahiert und die vereinten organischen Phasen getrocknet (Na_2SO_4) und eingengt. Säulenchromatographie (SiO_2 , Hexan/EtOAc) lieferte das Produkt als farbloses Öl in einer Ausbeute von 40 % (1.52 g, 7.9 mmol). Die korrespondierende und ebenfalls enantiomerenangereicherte Säure konnte aus der acidifizierten wässrigen Phase mit MTBE extrahiert werden.

¹H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.04 – 6.95 (m, 2H, Ar-H), 6.66 (dt, 1H, J = 7.5, 1.0, Ar-H), 6.60 (dd, 1H, J = 8.0, 1.0, Ar-H), 4.37 (bs, 1H, NH), 4.05 (dd, 1H, J = 9.0, 4.0, CH), 3.78 (s, 3H, CH_3), 2.90 – 2.71 (m, 2H, CH_2), 2.29 (dtd, 1H, J = 13.0, 5.5, 4.0, CH_2), 2.02 (dtd, 1H, J = 13.0, 9.0, 5.0, CH_2).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 173.7 (C=O), 143.0 (Ar- C_q), 129.1 (Ar-CH), 127.1 (Ar-CH), 120.5 (Ar- C_q), 117.7 (Ar-CH), 114.6 (Ar-CH), 53.9 (CH_3 oder CH), 52.4 (CH_3 oder CH), 25.8 (CH_2), 24.7 (CH_2).

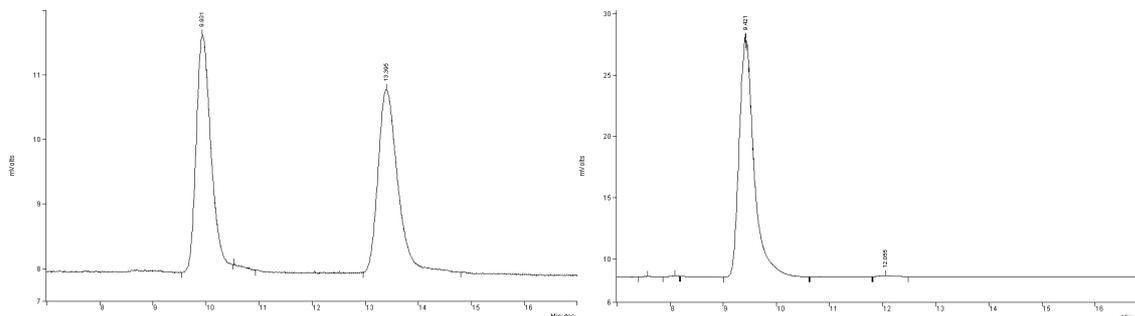
IR (ATR): ν = 3398 (br), 2950 (m), 2931 (m), 2843 (m), 1737 (ss), 1608 (m), 1496 (s), 1213 (ss) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) 191 (88) [M^+], 132 (100) [$\text{M}-\text{COOMe}^+$].

HRMS ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ (M^+): 191.0946, gef.: 191.0945.

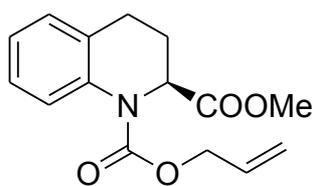
Drehwert: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +43.2^\circ$ ($c = 0.88$, CHCl_3).

ee: 99 % (Chiralcel[®] OD-H, Hexan/*i*PrOH 80:20, 0.7 ml/Min, 254 nm):



Zeit [Min]	Fläche	Fläche [%]	Zeit [Min]	Fläche	Fläche [%]
9.93	72115	49.8 %	9.42	375682	99.2 %
13.40	72694	50.2 %	12.06	1807	0.48 %

(S)-3,4-Dihydro-2H-quinoline-1,2-dicarboxylic acid 1-allyl ester 2-methyl ester (66)



13.5 g Na₂CO₃ (127.0 mmol, 10 eq.) in 20 ml dest. Wasser wurden zu einer Lösung von **63** (12.7 mmol, 2.4 g) in 40 ml CH₂Cl₂ gegeben. Die resultierende Mischung wurde auf 0 °C gekühlt und 1.6 ml Chlorameisensäureallylester (15.2 mmol, 1.2 eq.) wurden tropfenweise zugegeben. Nach Rühren bei RT über Nacht wurde das Rohprodukt mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit 5 %iger NaHCO₃-Lösung gewaschen, getrocknet (Na₂SO₄) und am Rotationsverdampfer eingengt. Das Rohprodukt (3.5 g, 12.7 mmol, quantitativer Umsatz), ein leicht bräunliches Öl, wurde ohne weitere Aufreinigung weiterverwendet.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.74 (bs, 1H, Ar-H), 7.24 – 7.18 (m, 1H, Ar-H), 7.10 – 7.00 (m, 2H, Ar-H), 5.94 (tdd, 1H, *J* = 5.5, 10.5, 17.0, CH-DB), 5.32 (qd, 1H, *J* = 1.5, 17.0, CH₂-DB), 5.23 (qd, 1H, *J* = 1.5, 10.5, CH₂-DB), 4.95 (t, 1H, *J* = 8.0, CH), 4.75 – 4.64 (m, 2H, CH₂), 3.70 (s, 3H, OCH₃), 2.74 – 2.58 (m, 2H, CH₂), 2.49 – 2.36 (m, 1H, CH₂), 1.95 – 1.85 (m, 1H, CH₂).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 172.5 (C=O), 136.6 (Ar-C_q), 132.2 (Ar-CH oder CH), 127.5 (Ar-CH), 126.7 (Ar-CH), 124.0 (Ar-CH), 118.0 (CH₂), 66.8 (CH₂), 57.1 (CH), 52.3 (CH₃), 27.7 (CH₂), 26.0 (CH₂) – 3 C-Atome konnten trotz guter Auflösung des Spektrums nicht detektiert werden bzw. liegen unter anderen Signalen.

IR (ATR): ν = 2952 (w), 1749 (s), 1715 (s), 1698 (ss), 1492 (s), 1377 (s), 1320 (s), 1276

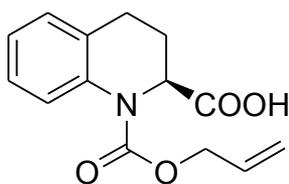
(s), 1198 (s), 1176 (s) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) 275 (100) [M^+], 216 (66) [M-COOMe^+], 172 (100), 130 (94).

HRMS ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NO}_4$ (M^+): 275.1158, gef.: 275.1157.

Drehwert: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -90.2^\circ$ ($c = 0.66$, CHCl_3).

(S)-3,4-Dihydro-2H-quinoline-1,2-dicarboxylic acid 1-allyl ester (67)



Das Startmaterial **66** (3.5 g, 12.7 mmol) wurde in 65 ml THF gelöst und eine Lösung aus 1.17 g NaOH (29.2 mmol, 2.3 eq.) in 85 ml dest. Wasser wurde zugegeben. Nach 4 h Rühren bei RT wurde der pH mit einer 1 M HCl-Lösung auf den Wert 3 eingestellt und das Produkt (3.3 g, 12.7 mmol, quantitativer Umsatz) mit MTBE extrahiert. Eine weitere Aufreinigung des gelblichen Öls war nicht notwendig.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.70$ (bs, 1H, Ar-H), 7.24 – 7.18 (m, 1H, Ar-H), 7.10 – 7.00 (m, 2H, Ar-H), 5.93 (tdd, 1H, $J = 5.5, 11.0, 17.0$, CH-DB), 5.32 (qd, 1H, $J = 1.5, 17.0$, CH_2 -DB), 5.24 – 5.19 (m, 1H, CH_2 -DB), 4.96 (t, 1H, $J = 8.0$, CH), 4.75 – 4.63 (m, 2H, CH_2), 2.77 – 2.58 (m, 2H, CH_2), 2.51 – 2.41 (m, 1H, CH_2), 1.98 – 1.88 (m, 1H, CH_2).

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 177.8$ (C=O), 136.4 (Ar- C_q), 132.0 (Ar-CH oder CH), 127.5 (Ar-CH), 126.7 (Ar-CH), 124.2 (Ar-CH), 118.2 (CH_2), 67.0 (CH_2), 56.8 (CH_3), 27.6 (CH_2), 26.0 (CH_2) – 3 C-Atome konnten trotz guter Auflösung des Spektrums nicht detektiert werden bzw. liegen unter anderen Signalen.

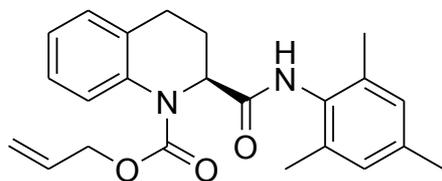
IR (ATR): $\nu = 2953$ (m), 1714 (ss), 1701 (ss), 1493 (s), 1389 (ss), 1322 (ss), 1279 (s), 1240 (s), 1202 (m), 1174 (m), 1146 (m), 1120 (m), 1051 (m), 1026 (m) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) 261 (40) [M^+], 172 (50), 132 (100).

HRMS ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NO}_4$ (M^+): 261.1001, gef.: 261.1000.

Drehwert: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -53.7^\circ$ ($c = 1.00$, CHCl_3).

(S)-2-(2,4,6-Trimethyl-phenylcarbamoyl)-3,4-dihydro-2H-quinoline-1-carboxylic acid allyl ester (68)



3.3 g (12.7 mmol) **67** wurden zusammen mit 0.51 ml (6.4 mmol, 0.5 eq.) Pyridin und 1.76 ml (12.7 mmol, 1.0 eq.) NEt_3 in 50 ml abs. CH_2Cl_2 gelöst und auf -5°C gekühlt. Nach vorsichtiger Zugabe von 1.72 ml (14.0 mmol, 1.1 eq.) Pivalinsäurechlorid wurde 15 Min gerührt. Auf die Zugabe von 1.76 ml (12.7 mmol, 1.0 eq.) NEt_3 sowie 1.97 ml (14.0 mmol, 1.1 eq.) Mesidin folgte Rühren bei RT über Nacht. Anschließend wurden die flüchtigen Bestandteile am Rotationsverdampfer abdestilliert, das Reaktionsgemisch in CH_2Cl_2 aufgenommen und mit 5 %iger Na_2CO_3 -Lösung, 5 %iger Zitronensäurelösung, Wasser und gesättigter NaCl -Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde getrocknet (Na_2SO_4), filtriert und eingengt. Waschen des Rückstands mit MTBE lieferte das Produkt als weißen Feststoff in einer Ausbeute von 68 % (3.3 g, 8.7 mmol).

Schmelzpunkt: 193°C

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.67$ (d, 1H, $J = 8.0$, Ar-H), 7.32 – 7.05 (m, 4H, Ar-H und NH), 6.82 (s, 2H, Ar-H), 6.04 – 5.92 (m, 1H, CH-DB), 5.40 – 5.22 (m, 3H, CH_2 -DB und CH), 4.83 – 4.66 (m, 2H, CH_2), 2.94 – 2.83 (m, 1H, CH_2), 2.80 – 2.70 (m, 1H, CH_2), 2.45 – 2.30 (m, 2H, CH_2), 2.22 (s, 3H, CH_3), 1.92 (s, 6H, CH_3).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 169.3$ (C=O), 155.0 (C=O), 137.1 (Ar- C_q), 136.0 (Ar- C_q), 135.1 (Ar- C_q), 131.9 (CH), 130.9 (Ar- C_q), 130.5 (Ar- C_q), 128.9 (2 Signale, Ar-CH), 126.6 (Ar-CH), 124.9 (Ar-CH), 124.5 (Ar-CH), 118.7 (CH_2), 67.3 (CH_2), 57.9 (CH), 26.2 (CH_2), 25.0 (CH_2), 20.9 (Mes- CH_3), 17.9 (Mes- CH_3).

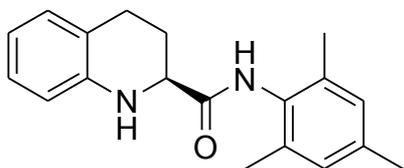
IR (ATR): $\nu = 3257$ (br), 2946 (m), 2920 (m), 1716 (ss), 1662 (ss), 1528 (s), 1491 (s), 1374 (s), 1323 (s), 1313 (s), 1244 (m), 1140 (m), 1054 (m), 1026 (m) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) 378 (46) [M^+], 216 (100), 172 (96), 132 (64).

HRMS ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_3$ (M^+): 378.1943, gef.: 378.1940.

Drehwert: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -108.5^\circ$ ($c = 1.00$, CHCl_3).

(S)-1,2,3,4-Tetrahydro-quinoline-2-carboxylic acid (2,4,6-trimethyl-phenyl)-amide (69)



Zu einer Lösung von 3.41 g (9.0 mmol) **68** in 200 ml abs. THF wurde unter N₂-Atmosphäre Pd₂(dba)₃ (206 mg, 0.23 mmol, 5 Mol% Pd), PPh₃ (708 mg, 2.7 mmol, 30 Mol%) und Dimedon (2.52 g, 18.0 mmol, 2 eq.) gegeben.

Nach Rühren bei RT über Nacht wurden die flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck abdestilliert und das Rohprodukt säulenchromatographisch (SiO₂, 7 x 14 cm, 1 % MeOH in CH₂Cl₂) gereinigt. Das Produkt wurde als weißer Feststoff in quantitativer Ausbeute (2.65 g, 9.0 mmol) erhalten.

R_f: 0.06 (CH₂Cl₂)

Schmelzpunkt: 172 °C

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.18 (bs, 1H, NH), 7.10 – 7.02 (m, 2H, Ar-H), 6.87 (s, 2H, Ar-H), 6.76 (dt, 1H, *J* = 1.0, 7.5, Ar-H), 6.69 (dd, 1H, *J* = 1.0, 8.0, Ar-H), 4.37 (bs, 1H, NH), 4.17 (t, 1H, *J* = 5.0, CH), 2.83 – 2.69 (m, 2H, CH₂), 2.52 – 2.43 (m, 1H, CH₂), 2.25 (s, 3H, CH₃), 2.12 (s, 6H, CH₃), 2.04 – 1.94 (m, 1H, CH₂).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 172.1 (C=O), 141.7 (Ar-C_q), 136.8 (Ar-C_q), 134.7 (Ar-C_q), 130.9 (Ar-C_q), 129.4 (Ar-CH), 128.9 (Ar-CH), 127.2 (Ar-CH), 122.4 (Ar-C_q), 118.9 (Ar-CH), 115.2 (Ar-CH), 55.7 (CH), 24.8 (CH₂), 24.3 (CH₂), 20.9 (Mes-CH₃), 18.4 (Mes-CH₃).

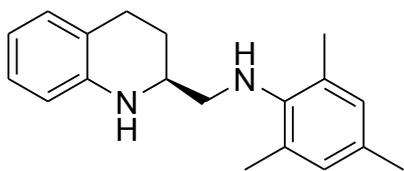
IR (ATR): ν = 3326 (br), 2921 (s), 1661 (ss), 1608 (m), 1490 (ss), 1312 (m), 1267 (s) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) 294 (12) [M⁺], 132 (100).

HRMS ber. für C₁₉H₂₂N₂O (M⁺): 294.1732, gef.: 294.1733.

Drehwert: [α]_D²⁰ = -51.1° (c = 0.83, CHCl₃).

(S)-(1,2,3,4-Tetrahydro-quinolin-2-ylmethyl)-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-amine (70)



Zu einer Lösung von Amid **69** (2.36 g, 8.0 mmol) in 200 ml abs. THF wurde unter Rückfluss langsam BH₃ x SMe₂ (7.6 ml, 80 mmol, 10 eq.) zugetropft. Nach Rühren bei Rückfluss über Nacht wurden die flüchtigen Bestandteile

am Vakuum entfernt. Die Mischung wurde mit 25 ml einer gesättigten, methanolischen

HCl-Lösung versetzt und 30 Min unter Rückfluss erhitzt. Nach erneutem Entfernen der flüchtigen Bestandteile wurde mit gesättigter, wässriger K_2CO_3 -Lösung neutralisiert und das Rohprodukt mit CH_2Cl_2 extrahiert. Säulenchromatographie (SiO_2 , 7 x 9 cm, Cyclohexan/EtOAc) lieferte das Produkt als weißen Feststoff (1.98 g, 7.8 mmol, 98 %). Die Enantiomerenüberschüsse der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Reaktionen lagen zwischen 90 % und 97 %.

Schmelzpunkt: 56 °C

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.04 – 6.97 (m, 2H, Ar-H), 6.87 (s, 2H, Ar-H), 6.65 (dt, 1H, J = 1.0, 7.5, Ar-H), 6.55 (dd, 1H, J = 1.0, 8.0, Ar-H), 3.55 – 3.47 (m, 1H, CH), 3.07 (dd, 1H, J = 4.0, 12.0, CH_2), 2.97 (dd, 1H, J = 8.5, 12.0, CH_2), 2.89 (ddd, 1H, J = 5.5, 11.0, 16.5, CH_2), 2.78 (dt, 1H, J = 5.0, 16.5, CH_2), 2.31 (s, 6H, CH_3), 2.26 (s, 3H, CH_3), 2.04 – 1.96 (m, 1H, CH_2), 1.83 – 1.71 (m, 1H, CH_2).

^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 144.4 (Ar- C_q), 143.1 (Ar- C_q), 131.9 (Ar- C_q), 130.2 (Ar- C_q), 129.6 (Ar-CH), 129.3 (Ar-CH), 126.9 (Ar-CH), 121.3 (Ar- C_q), 117.2 (Ar-CH), 114.3 (Ar-CH), 54.1 (CH_2), 52.2 (CH), 26.2 (2 Signale, 2 x CH_2), 20.6 (Mes- CH_3), 18.4 (Mes- CH_3).

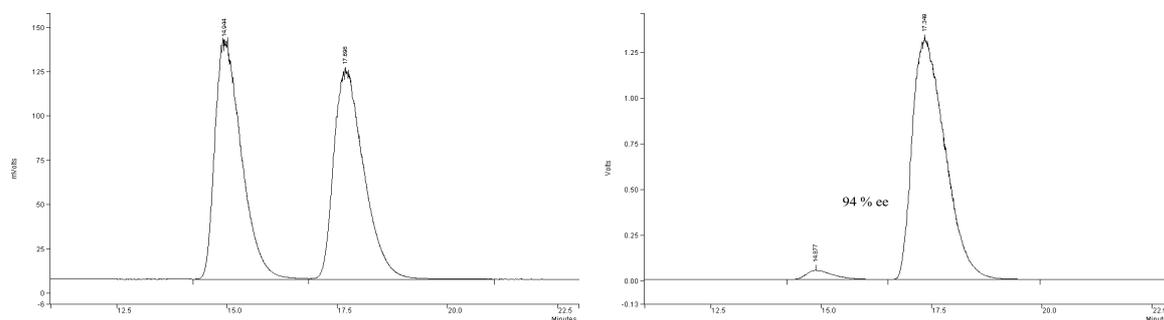
IR (ATR): ν = 3399 (br), 2918 (br), 1607 (m), 1482 (ss), 1350 (m), 1308 (m), 1230 (m) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) 280 (12) [M^+], 149 (44), 132 (100).

HRMS ber. für $C_{19}H_{24}N_2$ (M^+): 280.1939, gef.: 280.1941.

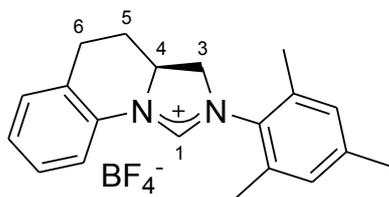
Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = -23.3^\circ$ ($c = 0.82$, $CHCl_3$) für eine Probe von 92 % ee.

ee: 90 % bis 97 % (Chiralcel® OJ, Hexan/*i*PrOH 80:20, 0.7 ml/Min, 254 nm):



Zeit [Min]	Fläche	Fläche [%]	Zeit [Min]	Fläche	Fläche [%]
14.94	5647505	47.52 %	14.88	2086677	2.98 %
17.70	5597632	47.10 %	17.35	67709360	96.82 %

(S)-2-(2,4,6-Trimethyl-phenyl)-3,3a,4,5-tetrahydro-2H-imidazo[1,5-a]quinolin-10-ylum tetrafluoroborate (71)



Diamin **70** (0.99 g, 3.9 mmol) wurde vorgelegt und abs. Toluol (4.7 ml), Triethylorthoformiat (6.5 ml, 39.0 mmol, 10 eq.) und Ameisensäure (5 Tropfen) nacheinander unter N₂-Atmosphäre zugegeben. Nach der Zugabe von festem NH₄BF₄ (1.65 g, 15.7 mmol, 4 eq.) wurde bei 130 °C über Nacht gerührt. Die überstehende Lösung wurde abgenommen und der Rückstand 2 x mit 10 ml Toluol gewaschen. Anschließend wurde der Rückstand in reichlich CH₂Cl₂ aufgenommen und erneut filtriert. Das Filtrat wurde eingeeengt und das Produkt aus Aceton/MTBE umkristallisiert. Die Reaktion lieferte 0.91 g Produkt (2.4 mmol, 61 %) als weißen Feststoff.

Schmelzpunkt: 250 °C

¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8.68 (s, 1H, H-1), 7.56 (d, 1H, *J* = 8.0, Ar-H), 7.39 – 7.27 (m, 3H, Ar-H), 7.06 (s, 2H, Ar-H), 4.93 – 4.83 (m, 1H, H-4), 4.61 – 4.53 (m, 1H, H-3), 3.99 (dd, 1H, *J* = 10.0, 12.0, H-3), 3.24 – 3.06 (m, 2H, H-6), 2.57 – 2.49 (m, 1H, H-5), 2.39 – 2.18 (m, 10H, H-5 und 3 x CH₃).

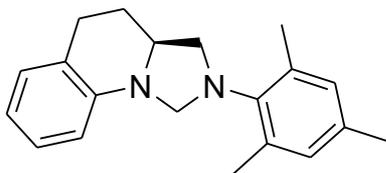
¹³C NMR (100 MHz, CD₂Cl₂): δ = 153.1 (CH, C-1), 141.1 (Ar-C_q), 131.5 (Ar-C_q), 130.4 (Ar-CH), 130.1 (Ar-C_q), 130.0 (Ar-C_q), 130.0 (Ar-CH), 128.1 (Ar-CH), 127.6 (Ar-CH), 126.9 (Ar-C_q), 117.4 (Ar-CH), 59.6 (CH, C-4), 56.8 (CH₂, C-3), 27.8 (CH₂, C-5), 25.8 (CH₂, C-6), 20.8 (CH₃), 17.4 (CH₃).

IR (ATR): ν = 2923 (br), 1622 (ss), 1603 (s), 1280 (m), 1258 (s), 1055 (ss) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) 289 (100) [M-BF₄-2H⁺], 159 (90), 144 (46), 132 (88) [Tetrahydrochinolin-H⁺].

HRMS ber. für C₂₀H₂₃N₂ (M-BF₄⁺): 291.1861, gef.: 291.1866.

Drehwert: [α]_D²⁰ = -25.4° (c = 0.73, MeOH) für eine Probe von 92 % ee (Enantiomerenüberschuss der entsprechenden Diamin-Vorstufe).

(S)-2-(2,4,6-Trimethyl-phenyl)-1,2,3,3a,4,5-hexahydro-imidazo[1,5-a]quinoline (72)

Zur **Kontrolle des Enantiomerenüberschusses** der Verbindung **71** (Probe hergestellt aus Diamin mit 94 % ee) wurden in einem Schnappdeckelgläschen 19 mg (0.05 mmol) des Imidazoliumsalzes mit 1 ml MeOH und 1

Spatelspitze (Überschuss) NaBH₄ versetzt und die Mischung wurde bei RT für 15 Min gerührt. Nachdem mit 3 Tropfen Wasser versetzt wurde, konnte das Produkt (wenige mg) mittels Säulenchromatographie (SiO₂, Cyclohexan/EtOAc) erhalten werden.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.10 – 7.02 (m, 2H, Ar-H), 6.89 (s, 2H, Ar-H), 6.63 (t, 1H, *J* = 7.5, Ar-H), 6.27 (d, 1H, *J* = 8.0, Ar-H), 4.53 (d, 1H, *J* = 3.5, CH₂), 4.46 (d, 1H, *J* = 3.5, CH₂), 3.83 (dddd, 1H, *J* = 3.0, 6.0, 9.0, 11.5, CH), 3.46 (dd, 1H, *J* = 6.0, 8.0, CH₂), 3.25 (dd, 1H, *J* = 8.0, 9.0, CH₂), 2.99 – 2.90 (m, 1H, CH₂), 2.85 (ddd, 1H, *J* = 2.0, 4.5, 16.0, CH₂), 2.28 (s, 6H, CH₃), 2.27 (s, 3H, CH₃), 2.17 (tdd, 1H, *J* = 2.5, 5.0, 7.5, CH₂), 1.68 (dtd, 1H, *J* = 5.0, 11.5, 12.5, CH₂).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 143.2 (Ar-C_q), 140.4 (Ar-C_q), 138.4 (Ar-C_q), 135.6 (Ar-C_q), 129.6 (Ar-CH), 128.7 (Ar-CH), 127.3 (Ar-CH), 121.5 (Ar-C_q), 116.1 (Ar-CH), 110.6 (Ar-CH), 66.9 (CH₂), 57.1 (CH), 56.8 (CH₂), 27.4 (CH₂), 25.5 (CH₂), 20.9 (CH₃), 18.7 (CH₃).

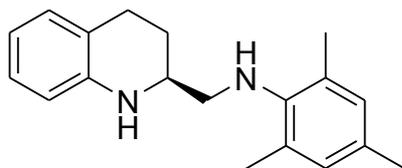
IR (ATR): ν = 2918 (s), 2844 (s), 1604 (s), 1510 (m), 1500 (s), 1494 (s), 1460 (s), 1381 (s), 1313 (m), 1221 (m) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) 292 (100) [M⁺], 161 (80), 145 (84).

HRMS ber. für C₂₀H₂₄N₂ (M⁺): 292.1940, gef.: 292.1940.

Drehwert: [α]_D²⁰ = +69.3° (c = 0.54, CHCl₃).

Die beiden Enantiomere konnten jedoch nicht wie gewünscht mittels chiraler HPLC (Chiralcel[®] OJ und Chiralcel[®] OD-H) getrennt werden. Aus diesem Grund wurde die Verbindung wie im Folgenden beschrieben weiter zum Amin **70** umgesetzt:

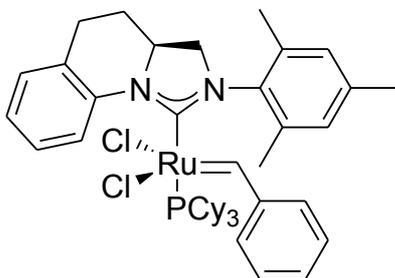


Die Verbindung **72** wurde zusammen mit 100 µl Pyridin und 100 mg Malonsäure in 1 ml EtOH für 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Vakuum konnten wenige mg des Produkts mittels

Säulenchromatographie (SiO₂, Cyclohexan/EtOAc) erhalten werden.

ee: 93 % (Chiralcel[®] OJ, Hexan/*i*PrOH 80:20, 0.7 ml/Min, 254 nm).

[RuCl₂((S)-2-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-1,2,3,3a,4,5-hexahydro-imidazo[1,5-a]quinoline-ylidene)(PCy₃)(=CH-C₆H₅)] ([Ru-21])



Im Schlenkrohr unter N₂-Atmosphäre wurde das Imidazoliumsalz **71** (78 mg, 0.207 mmol, 2 eq.) vorgelegt und 2 x azeotrop mit CH₂Cl₂ getrocknet. Nach der Zugabe von Kalium-*tert*-amylat (26 mg, 0.207 mmol, 2 eq.) und abs. Hexan (11 ml) wurde 2.5 h bei RT gerührt, wobei die zuerst trübe Mischung langsam aufklarte. **[Ru-1]** (85 mg, 0.104 mmol) wurde nun als Feststoff in einer Portion zugegeben und die Reaktionsmischung für 3 h bei 45 °C gerührt. Der entstandene grüne Niederschlag wurde unter N₂-Atmosphäre abfiltriert und mit abs. Hexan (2 x 4 ml) gefolgt von abs. MeOH (3 x 2 ml) gewaschen, bis die jeweiligen Waschlösungen farblos waren. Auf der Fritte blieb das Rohprodukt als grünlicher Feststoff übrig. Dieser wurde in CH₂Cl₂ aufgenommen und von den unlöslichen Bestandteilen abfiltriert. Einengen und Trocknen des Filtrats lieferte das Produkt als hellgrünen Feststoff (65 mg, 0.078 mmol, 75 %).

Schmelzpunkt: 155 °C (Zersetzung)

¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 278 K): δ = 19.06 und 18.96 (2s, 1H, Ru-CH), 9.10 – 8.68 (m, 2H, Ar-H), 7.40 – 6.62 (m, 8H, Ar-H), 5.82 und 5.66 (2s, 1H, Ar-H), 4.15 – 4.06 (m, 1H, CH), 4.06 – 3.90 (m, 1H, CH₂), 3.51 – 3.26 (m, 1H, CH₂), 3.10 – 2.86 (m, 2H, CH₂), 2.50 – 0.75 (m, 44 H).

¹³C NMR (125 MHz, CD₂Cl₂, 278 K): δ = 300.0 (Ru-CH), 217.4 (d, ²J_{CP} = 81 Hz, C_q), 151.7 und 151.3 (Ar-C_q), 141.0 und 140.9 (Ar-C_q), 138.5 (Ar-C_q), 138.0 und 137.3 und 137.2 und 136.7 (2 x Ar-C_q), 136.5 (Ar-C_q), 132.5 (Ar-CH), 130.8 (Ar-CH), 130.3 (Ar-CH), 129.7 und 129.5 und 129.3 und 129.2 und 129.0 und 128.9 (5 x Ar-CH), 129.1 (Ar-C_q), 127.6 (Ar-CH), 125.0 (Ar-CH), 120.9 und 120.7 (Ar-CH), 59.1 (CH), 57.5 (CH₂), 57.4 (CH₂), 33.1 und 32.8 (2 x d, ¹J_{CP} = 14 Hz für 3 x Cy-CH), 29.5 und 29.3 und 29.2 und 28.8 und 28.0 und 27.9 und 27.8 und 26.8 und 26.8 und 26.7 und 26.5 (15 x Cy-CH₂ und CH₂), 21.1 und 18.8 und 18.5 und 18.4 (3 x CH₃).

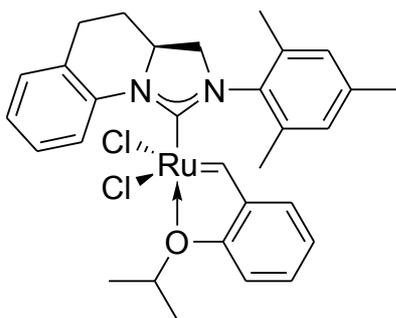
³¹P NMR (202 MHz, CD₂Cl₂, 278 K): δ = 22.0, 20.2.

IR (ATR): ν = 2925 (ss), 2849 (s), 1703 (w), 1580 (w), 1486 (s), 1447 (s), 1417 (m), 1389 (s), 1276 (s), 1251 (s), 1245 (s) cm⁻¹.

MS (FAB): m/z (%) 795 (2) [M-Cl-H₂⁺], 758 (2) [M-2Cl-2H₂⁺], 726 (4), 630 (40), 370 (72), 281 (100) [PCy₃].

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = +424.0^\circ$ ($c = 0.0125$, CHCl_3) für eine Probe von 97 % ee (Enantiomerenüberschuss der entsprechenden Diamin-Vorstufe).

[RuCl₂((S)-2-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-1,2,3,3a,4,5-hexahydro-imidazo[1,5-a]quinoline-ylidene)(=CH-*o*-OiPr-C₆H₄)] ([Ru-24])



Zu 125 mg (0.15 mmol) [Ru-21] und 15 mg (0.15 mmol, 1 eq.) CuCl in 6 ml abs. CH_2Cl_2 wurden unter N_2 -Atmosphäre 48 mg (0.30 mmol, 2 eq.) Isopropoxystyrol gegeben und die Mischung wurde 60 Min unter Rückfluss erhitzt. Das LM wurde bis auf 0.5 ml entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (SiO_2 , 1.5 x 5 cm, Hexan \rightarrow Hexan/ CH_2Cl_2 2:1) aufgereinigt.

Umkristallisation aus CH_2Cl_2 /Hexan ergab das Produkt als grünen, kristallinen Feststoff in einer Ausbeute von 34 % (31 mg, 0.05 mmol).

R_f: 0.32 (CH_2Cl_2)

Schmelzpunkt: > 230 °C

¹H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 16.62$ (s, 1H, Ru-CH), 9.32 (d, 1H, $J = 7.5$, Ar-H), 7.48 – 7.43 (m, 1H, Ar-H), 7.39 (dt, 1H, $J = 1.5, 7.5$, Ar-H), 7.22 – 7.18 (m, 1H, Ar-H), 7.14 (dt, 1H, $J = 1.0, 7.5$, Ar-H), 7.04 (bs, 1H, Ar-H), 7.01 (bs, 1H, Ar-H), 6.86 (d, 1H, $J = 8.5$, Ar-H), 6.83 (t, 1H, $J = 7.5$, Ar-H), 6.77 (dd, 1H, $J = 1.5, 7.5$, Ar-H), 5.03 (sept, 1H, $J = 6.0$, CH), 4.35 (t, 1H, $J = 10.0$, CH), 4.31 – 4.23 (m, 1H, CH_2), 3.61 (dd, 1H, $J = 3.0, 10.0$, CH_2), 3.05 – 2.94 (m, 2H, CH_2), 2.40 (s, 3H, CH_3), 2.30 (s, 3H, CH_3), 2.30 – 2.22 (m, 1H, CH_2), 2.23 (s, 3H, CH_3), 2.02 – 1.95 (m, 1H, CH_2), 1.70 (d, 3H, $J = 6.0$, CH_3), 1.50 (d, 3H, $J = 6.0$, CH_3).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 302.6$ (Ru-CH), 210.5 (C_q), 152.5 (Ar- C_q), 144.7 (Ar- C_q), 141.4 (Ar- C_q), 139.0 (Ar- C_q), 137.9 (Ar- C_q), 137.9 (Ar- C_q), 137.8 (Ar- C_q), 130.5 (Ar-CH), 130.3 (Ar-CH), 130.2 (Ar-CH), 129.4 (Ar-CH), 128.7 (Ar-CH), 128.1 (Ar- C_q), 125.2 (Ar-CH), 123.0 (Ar-CH), 122.5 (Ar-CH), 120.7 (Ar-CH), 113.2 (Ar-CH), 74.6 (CH), 58.3 (CH_2 und CH), 29.8 (CH_2), 26.4 (CH_2), 22.7 (CH_3), 22.2 (CH_3), 21.2 (CH_3), 18.3 (CH_3), 18.2 (CH_3).

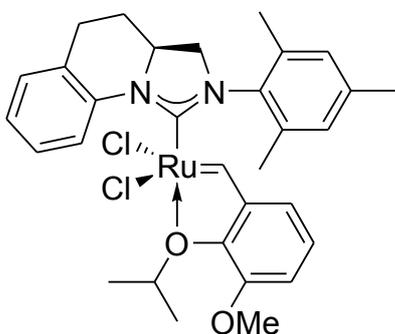
IR (ATR): $\nu = 3380$ (br), 2923 (s), 1579 (ss), 1486 (w), 1429 (m), 1418 (m), 1375 (w), 1365 (m), 1282 (m), 1251 (s), 1208 (w), 1157 (w), 1113 (m), 1097 (w) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) 610 (44) $[M^+]$, 494 (64), 461 (44) $[C_{20}H_{21}Cl_2N_2Ru^+]$, 436 (94), 393 (100) $[C_{20}H_{23}N_2Ru^+]$, 377 (36), 299 (32), 204 (32), 158 (60), 144 (32).

HRMS ber. für $C_{30}H_{34}Cl_2N_2ORu$ (M^+): 610.1085, gef.: 610.1097.

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = +88.0^\circ$ ($c = 0.0125$, $CHCl_3$) für eine Probe von 90 % ee (Enantiomerenüberschuss der entsprechenden Diamin-Vorstufe).

[RuCl₂((S)-2-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-1,2,3,3a,4,5-hexahydro-imidazo[1,5-*a*]quinoline-ylidene)(=CH-*o*-OiPr-*m*-OMe-C₆H₄)] ([Ru-25])



Zu 76 mg (0.09 mmol) **[Ru-21]** und 9 mg (0.09 mmol, 1 eq.) CuCl in 3.5 ml abs. CH_2Cl_2 wurden unter N_2 -Atmosphäre 35 mg (0.18 mmol, 2 eq.) 2-Isopropoxy-1-methoxy-3-vinylbenzol gegeben und die Mischung wurde 60 Min unter Rückfluss erhitzt. Das LM wurde bis auf 0.5 ml entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (SiO_2 , 1.5 x 5 cm, Hexan \rightarrow Hexan/ CH_2Cl_2 2:1)

aufgereinigt. Umkristallisation aus CH_2Cl_2 /Cyclohexan ergab das Produkt als grünen, kristallinen Feststoff in einer Ausbeute von 36 % (21 mg, 0.03 mmol).

Schmelzpunkt: $> 200^\circ C$ (Zersetzung)

¹H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 16.68$ (s, 1H, Ru-CH), 9.39 (d, 1H, $J = 7.5$, Ar-H), 7.44 (dt, 1H, $J = 1.5, 7.5$, Ar-H), 7.28 – 7.24 (m, 1H, Ar-H), 7.20 (dt, 1H, $J = 1.0, 7.5$, Ar-H), 7.14 – 7.04 (m, 3H, Ar-H), 6.87 (t, 1H, $J = 8.0$, Ar-H), 6.42 (dd, 1H, $J = 1.0, 7.5$, Ar-H), 5.94 (sept., 1H, $J = 6.0$, CH), 4.40 (t, 1H, $J = 10.0$, CH_2), 4.37 – 4.30 (m, 1H, CH), 3.81 (s, 3H, CH_3), 3.68 (dd, 1H, $J = 3.0, 10.0$, CH_2), 3.12 – 3.00 (m, 2H, CH_2), 2.46 (s, 3H, CH_3), 2.40 – 2.30 (m, 1H, CH_2), 2.34 (s, 3H, CH_3), 2.31 (s, 3H, CH_3), 2.09 – 2.00 (m, 1H, CH_2), 1.58 (d, 3H, $J = 6.0$, CH_3), 1.41 (d, 3H, $J = 6.0$, CH_3).

¹³C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 304.8$ (Ru-CH), 210.3 (C_q), 150.3 (Ar- C_q), 147.9 (Ar- C_q), 141.3 (Ar- C_q), 140.6 (Ar- C_q), 139.0 (Ar- C_q), 138.0 (Ar- C_q), 137.7 (Ar- C_q), 137.7 (Ar- C_q), 130.5 (Ar-CH), 130.1 (Ar-CH), 129.4 (Ar-CH), 128.9 (Ar-CH), 128.0 (Ar- C_q), 125.2 (Ar-CH), 123.8 (Ar-CH), 120.5 (Ar-CH), 115.8 (Ar-CH), 115.2 (Ar-CH), 79.3 (CH), 58.3 (CH), 58.2 (CH_2), 56.6 (CH_3), 29.8 (CH_2), 26.5 (CH_2), 23.2 (CH_3), 22.6 (CH_3), 21.2 (CH_3), 18.3 (CH_3).

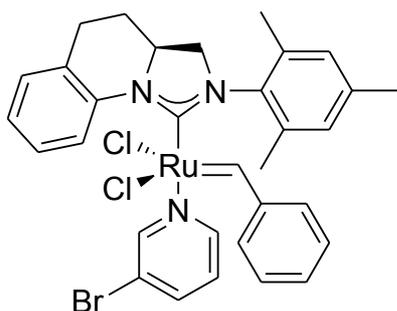
IR (ATR): $\nu = 3484$ (br), 2970 (m), 2926 (br), 1701 (m), 1574 (m), 1487 (s), 1475 (s),

1448 (m), 1383 (m), 1276 (ss), 1250 (ss), 1209 (m), 1106 (m), 1079 (w) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) 652 (12), 640 (4) $[\text{M}^+]$, 560 (12), 524 (100), 509 (32), 495 (16).

Drehwert: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +230.0^\circ$ ($c = 0.08$, CHCl_3).

[RuCl₂((S)-2-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-1,2,3,3a,4,5-hexahydro-imidazo[1,5-a]quinoline-ylidene)(3-bromopyridyl)(=CH-C₆H₅)] ([Ru-26])



3-Bromopyridin (96 μl , 1.00 mmol, 10 eq.) wurde zu 83 mg (0.100 mmol) **[Ru-21]** gegeben und die Lösung wurde 5 Min bei RT gerührt. Nach der Zugabe von 3 ml Pentan wurde die Mischung 3 h auf 5 $^\circ\text{C}$ gekühlt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und mit wenig Pentan gewaschen. Das Produkt konnte als hellgrüner

Feststoff in einer Ausbeute von 76 % (54 mg, 0.076 mmol) erhalten werden.

Schmelzpunkt: > 165 $^\circ\text{C}$ (Zersetzung)

¹H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 18.76$ (s, 1H, Ru-CH), 9.64 (d, 1H, $J = 7.5$, Ar-H), 8.45 (s, 1H, Ar-H), 8.19 (d, 1H, $J = 5.5$, Ar-H), 7.70 (d, 1H, $J = 8.0$, Ar-H), 7.46 – 7.40 (m, 3H, Ar-H), 7.28 (d, 1H, $J = 7.5$, Ar-H), 7.24 (t, 1H, $J = 7.5$, Ar-H), 7.15 (t, 1H, $J = 7.5$, Ar-H), 7.02 (t, 2H, $J = 7.5$, Ar-H), 6.96 (dd, 1H, $J = 6.0, 7.5$, Ar-H), 6.87 (s, 1H, Ar-H), 6.60 (s, 1H, Ar-H), 4.45 – 4.35 (m, 1H, CH oder CH_2), 4.30 (t, 1H, $J = 10.5$, CH oder CH_2), 3.48 (dd, 1H, $J = 3.5, 10.5$, CH oder CH_2), 3.07 – 2.90 (m, 2H, CH_2), 2.39 (s, 3H, CH_3), 2.24 (s, 3H, CH_3), 2.10 – 1.99 (m, 1H, CH_2), 1.98 – 1.90 (m, 1H, CH_2), 1.79 (s, 3H, CH_3).

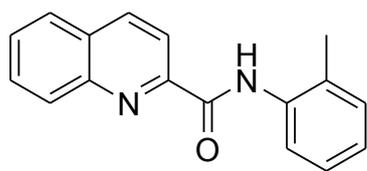
¹³C NMR (125 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 320.2$ (Ru-CH), 217.1 (C_q), 154.5 (Ar-CH), 152.2 (Ar-CH), 151.1 (Ar- C_q), 143.1 (Ar- C_q), 139.9 (Ar-CH), 138.7 (Ar- C_q), 137.6 (Ar- C_q), 136.9 (Ar- C_q), 135.9 (Ar- C_q), 131.4 (Ar-CH), 130.8 (Ar-CH), 130.1 (Ar-CH), 129.8 (Ar-CH), 129.7 (Ar-CH), 129.6 (Ar-CH), 128.1 (Ar-CH), 128.0 (Ar- C_q), 125.1 (Ar-CH), 124.9 (Ar-CH), 119.8 (Ar- C_q), 116.2 (Ar-CH), 58.0 (CH_2), 57.8 (CH), 29.1 (CH_2), 26.6 (CH_2), 20.8 (CH_3), 18.2 (CH_3), 17.6 (CH_3).

IR (ATR): $\nu = 3450$ (br), 2920 (br), 1701 (m), 1581 (m), 1487 (ss), 1458 (s), 1447 (s), 1382 (s), 1280 (s), 1247 (ss), 1216 (m), 1093 (m), 1032 (s) cm^{-1} .

MS (FAB): m/z (%) 711 (1) $[\text{M}^+]$, 497 (10), 479 (100) $[\text{M}-\text{BrPy}-2\text{Cl}-\text{H}_2^+]$, 465 (22), 185 (48), 93 (46).

Drehwert: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -104.0^\circ$ ($c = 0.05$, CHCl_3) für eine Probe von 94 % ee (Enantiomerenüberschuss der entsprechenden Diamin-Vorstufe).

Quinoline-2-carboxylic acid *o*-tolylamide (80)



6.06 g (35.0 mmol) Chinaldinsäure wurden zusammen mit 1.41 ml (17.5 mmol, 0.5 eq.) Pyridin und 4.85 ml (35 mmol, 1.0 eq.) NEt_3 in 140 ml abs. CH_2Cl_2 gelöst und auf -5°C gekühlt. Nach vorsichtiger Zugabe von 4.74 ml (38.5 mmol,

1.1 eq.) Pivalinsäurechlorid wurde 15 Min gerührt. Auf die Zugabe von 4.85 ml (35 mmol, 1.0 eq.) NEt_3 sowie 4.13 ml (38.5 mmol, 1.1 eq.) Toluidin folgte Rühren bei RT für 24 h. Anschließend wurden die flüchtigen Bestandteile am Rotationsverdampfer abdestilliert, das Reaktionsgemisch in CH_2Cl_2 aufgenommen und mit 5 %iger Na_2CO_3 -Lösung, 5 %iger Zitronensäurelösung, Wasser und gesättigter NaCl -Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde getrocknet (Na_2SO_4), filtriert und einrotiert. Waschen des Rückstands mit MTBE lieferte das Rohprodukt (10.41 g, quant. Umsatz) als weißen Feststoff, welcher trotz leichter Verunreinigung direkt weiter umgesetzt wurde.

Schmelzpunkt: 103°C

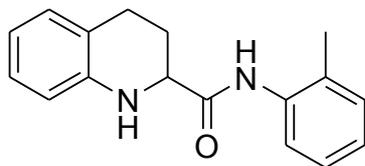
$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 10.36$ (bs, 1H, NH), 8.42 (d, 1H, $J = 8.5$, Ar-H), 8.38 (d, 1H, $J = 8.5$, Ar-H), 8.34 (d, 1H, $J = 8.0$, Ar-H), 8.17 (d, 1H, $J = 8.5$, Ar-H), 7.92 (d, 1H, $J = 8.0$, Ar-H), 7.81 (t, 1H, $J = 8.0$, Ar-H), 7.66 (t, 1H, $J = 7.5$, Ar-H), 7.31 (t, 1H, $J = 7.5$, Ar-H), 7.28 – 7.26 (m, 1H, Ar-H), 7.11 (t, 1H, $J = 7.5$, Ar-H), 2.51 (s, 3H, CH_3).

$^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 162.1$ (C=O), 150.0 (Ar- C_q), 146.3 (Ar- C_q), 137.9 (Ar-CH), 136.1 (Ar- C_q), 130.5 (Ar-CH), 130.3 (Ar-CH), 129.9 (Ar-CH), 129.5 (Ar- C_q), 128.2 (Ar-CH), 128.1 (Ar- C_q), 127.9 (Ar-CH), 127.0 (Ar-CH), 124.6 (Ar-CH), 121.3 (Ar-CH), 118.9 (Ar-CH), 17.8 (CH_3).

IR (ATR): $\nu = 3343$ (br), 3060 (w), 2927 (w), 1689 (ss), 1588 (s), 1532 (ss), 1505 (s), 1457 (s), 1428 (m), 1310 (w), 1135 (m) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) 262 (32) [M^+], 234 (100), 219 (36), 129 (86), 106 (24), 77 (20).

HRMS ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ (M^+): 262.1106, gef.: 262.1109.

1,2,3,4-Tetrahydro-quinoline-2-carboxylic acid *o*-tolylamide (*rac*-82)

NaCNBH₃ (4.8 g, 76.6 mmol, 2 eq.) wurde vorsichtig zu einer Suspension aus **80** (10.0 g, 38.3 mmol) in 200 ml Essigsäure gegeben und die entstandene Mischung wurde bei RT über Nacht gerührt. Anschließend wurde mit 160 g NaOH in 750 ml dest. Wasser basifiziert und das Produkt mit MTBE (2 x) und CH₂Cl₂ (1 x) extrahiert. Das Rohprodukt (10.07 g, 37.8 mmol, 99 %) wurde ohne weitere Aufarbeitung weiter umgesetzt.

Schmelzpunkt: 138 °C

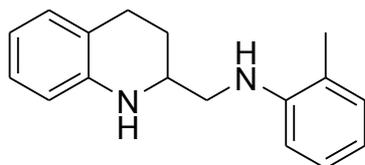
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.76 (bs, 1H, NH), 8.01 (dd, 1H, *J* = 1.0, 8.0, Ar-H), 7.21 (dt, 1H, *J* = 1.5, 8.0, Ar-H), 7.14 (dd, 1H, *J* = 1.5, 7.5, Ar-H), 7.11 – 7.00 (m, 3H, Ar-H), 6.77 (dt, 1H, *J* = 1.0, 7.5, Ar-H), 6.73 (dd, 1H, *J* = 1.0, 8.0, Ar-H), 4.38 (d, 1H, *J* = 5.5, NH), 4.13 (ddd, 1H, *J* = 1.0, 5.5, 10.5, CH), 2.77 (td, 1H, *J* = 4.5, 9.5, CH₂), 2.70 – 2.61 (m, 1H, CH₂), 2.49 (qd, 1H, *J* = 4.5, 13.0, CH₂), 2.08 (s, 3H, CH₃), 1.95 (tdd, 1H, *J* = 5.0, 11.0, 13.0, CH₂).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 171.8 (C=O), 141.4 (Ar-C_q), 135.5 (Ar-C_q), 130.5 (Ar-CH), 129.6 (Ar-CH), 128.1 (Ar-C_q), 127.3 (Ar-CH), 126.9 (Ar-CH), 124.9 (Ar-CH), 122.6 (Ar-C_q), 121.7 (Ar-CH), 119.2 (Ar-CH), 115.4 (Ar-CH), 56.1 (CH), 24.5 (CH₂), 24.2 (CH₂), 17.4 (CH₃).

IR (ATR): ν = 3336 (br), 2928 (m), 1670 (ss), 1606 (m), 1588 (s), 1526 (ss), 1492 (ss), 1455 (s), 1311 (m), 1260 (s) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) 266 (8) [M⁺], 132 (100).

HRMS ber. für C₁₇H₁₈N₂O (M⁺): 266.1419, gef.: 266.1422.

(1,2,3,4-Tetrahydro-quinolin-2-ylmethyl)-*o*-tolyl-amine (*rac*-84)

Zu einer Lösung von Amid *rac*-**82** (541 mg, 2.03 mmol) in 50 ml abs. THF wurde unter Rückfluss langsam BH₃ x SMe₂ (1.9 ml, 20 mmol, 10 eq.) zugetropft. Nach Rühren unter Rückfluss über Nacht wurden die flüchtigen Bestandteile am Vakuum entfernt. Die Mischung wurde mit 6 ml einer gesättigten, methanolischen HCl-Lösung versetzt und 30 Min unter Rückfluss erhitzt. Nach erneutem Entfernen der flüchtigen Bestandteile wurde mit gesättigter, wässriger K₂CO₃-Lösung neutralisiert und

das Rohprodukt mit CH_2Cl_2 extrahiert. Säulenchromatographie (SiO_2 , 4.5 x 10 cm, Cyclohexan/EtOAc) lieferte das Produkt als gelbliches Öl (416 mg, 1.65 mmol, 81 %).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.14 (dt, 1H, J = 1.5, 7.5, Ar-H), 7.09 (d, 1H, J = 7.5, Ar-H), 7.02 – 6.96 (m, 2H, Ar-H), 6.72 – 6.67 (m, 2H, Ar-H), 6.65 (dt, 1H, J = 1.0, 7.5, Ar-H), 6.52 (dd, 1H, J = 1.0, 8.5, Ar-H), 4.07 (bs, 1H, NH), 3.78 (bs, 1H, NH), 3.66 – 3.59 (m, 1H, CH), 3.34 (dd, 1H, J = 4.5, 12.5, CH_2), 3.27 (dd, 1H, J = 7.5, 12.5, CH_2), 2.89 (ddd, 1H, J = 5.5, 10.5, 16.5, CH_2), 2.80 (dt, 1H, J = 5.0, 16.5, CH_2), 2.18 (s, 3H, CH_3), 2.09 – 2.01 (m, 1H, CH_2), 1.87 – 1.76 (m, 1H, CH_2).

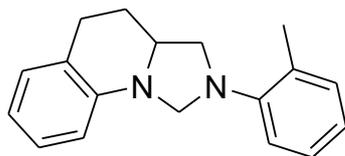
^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 146.1 (Ar- C_q), 144.2 (Ar- C_q), 130.3 (Ar-CH), 129.3 (Ar-CH), 127.2 (Ar-CH), 126.9 (Ar-CH), 122.3 (Ar- C_q), 121.4 (Ar- C_q), 117.4 (2 x Ar-CH), 114.4 (Ar-CH), 110.0 (Ar-CH), 50.7 (CH), 49.7 (CH_2), 26.2 (CH_2), 26.1 (CH_2), 17.6 (CH_3).

IR (ATR): ν = 3399 (br), 2925 (br), 2847 (s), 1605 (ss), 1585 (s), 1502 (ss), 1496 (s), 1480 (ss), 1447 (m), 1309 (s), 1259 (s) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) 252 (4) [M^+], 132 (100), 121 (38).

HRMS ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2$ (M^+): 252.1626, gef.: 252.1633.

2-*o*-Tolyl-1,2,3,3a,4,5-hexahydro-imidazo[1,5-*a*]quinoline (*rac*-89)



Diamin *rac*-84 (969 mg, 3.84 mmol) wurde in 80 ml Toluol vorgelegt. Nach der Zugabe von Orthoameisensäuremethylester (3.16 ml, 19.20 mmol, 5 eq.) und Ameisensäure (430 μl , 11.52 mmol, 3 eq.) wurde unter vermindertem Druck

(180 mbar) bei 90 °C über Nacht gerührt. Nach dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile am Rotationsverdampfer konnte das Produkt mittels Säulenchromatographie (SiO_2 , Cyclohexan/EtOAc) in einer Ausbeute von 57 % (578 mg, 2.18 mmol) als weißer Feststoff isoliert werden.

Schmelzpunkt: 56 °C

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.23 – 7.02 (m, 5H, Ar-H), 6.98 (t, 1H, J = 7.5, Ar-H), 6.65 (t, 1H, J = 7.5, Ar-H), 6.39 (d, 1H, J = 8.0, Ar-H), 4.83 (d, 1H, J = 5.5, CH_2), 4.29 (d, 1H, J = 5.5, CH_2), 3.84 – 3.74 (m, 1H, CH), 3.58 (dd, 1H, J = 5.5, 9.5, CH_2), 3.08 (d, 1H, J = 9.5, CH_2), 2.94 – 2.78 (m, 2H, CH_2), 2.41 (s, 3H, CH_3), 2.18 – 2.10 (m, 1H, CH_2), 1.53 – 1.42 (m, 1H, CH_2).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 148.1 (Ar- C_q), 143.1 (Ar- C_q), 131.5 (Ar-CH), 131.3 (Ar- C_q), 128.6 (Ar-CH), 127.4 (Ar-CH), 126.6 (Ar-CH), 122.9 (Ar-CH), 121.9 (Ar- C_q), 118.3 (Ar-CH), 116.2 (Ar-CH), 110.8 (Ar-CH), 68.7 (CH_2), 58.1 (CH_2), 55.4 (CH), 27.6 (CH_2), 24.8 (CH_2), 19.3 (CH_3).

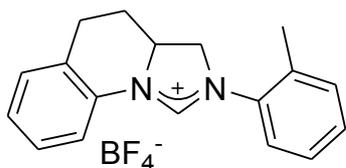
IR (ATR): ν = 2925 (br), 2843 (br), 1603 (s), 1600 (s), 1577 (m), 1506 (m), 1493 (ss), 1458 (s), 1446 (m), 1380 (s), 1362 (m), 1331 (m), 1315 (s), 1281 (m), 1226 (m) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) 264 (84) [M^+], 145 (96), 132 (100) [$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}^+$], 117 (36), 91 (26) [C_7H_7^+], 84 (32), 56 (34).

HRMS ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2$ (M^+): 264.1627, gef.: 264.1652.

2-*o*-Tolyl-3,3a,4,5-tetrahydro-imidazo[1,5-*a*]quinolin-2-ium tetrafluoroborate

(*rac*-86)



Diamin *rac*-84 (363 mg, 1.44 mmol) wurde vorgelegt und abs. Toluol (1.7 ml), Triethylorthoformiat (2.4 ml, 14.4 mmol, 10 eq.) und Ameisensäure (4 Tropfen) nacheinander unter N_2 -Atmosphäre zugegeben. Nach der Zugabe von festem NH_4BF_4

(604 mg, 5.76 mmol, 4 eq.) wurde bei 130 °C über Nacht gerührt. Die überstehende Lösung wurde abgenommen und der Rückstand 2 x mit 5 ml Toluol gewaschen. Anschließend wurde der Rückstand in reichlich CH_2Cl_2 aufgenommen und erneut filtriert. Das Filtrat wurde eingengt und das Rohprodukt aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MTBE}$ umkristallisiert. Die Umkristallisation lieferte 267 mg Produkt (0.76 mmol, 53 %) als beigefarbenen Feststoff.

Schmelzpunkt: 210 °C

^1H NMR (500 MHz, Aceton- d_6): δ = 9.36 (s, 1H, CH), 7.66 – 7.62 (m, 2H, Ar-H), 7.46 – 7.43 (m, 2H, Ar-H), 7.41 – 7.29 (m, 3H, Ar-H), 7.26 (dt, 1H, J = 1.0, 7.5, Ar-H), 5.07 (ddd, 1H, J = 11.0, 3.0, 13.5, CH), 4.90 (t, 1H, J = 11.0, CH_2), 4.43 (t, 1H, J = 11.0, CH_2), 3.16 (ddd, 1H, J = 6.0, 12.5, 18.0, CH_2), 3.08 (ddd, 1H, J = 1.5, 5.0, 18.0, CH_2), 2.59 – 2.51 (m, 1H, CH_2), 2.50 (s, 3H, CH_3), 2.38 (ddd, 1H, J = 5.5, 12.5, 25.5, CH_2).

^{13}C NMR (125 MHz, Aceton- d_6): δ = 154.4 (CH), 136.1 (Ar- C_q), 135.4 (Ar- C_q), 133.3 (Ar- C_q), 132.7 (Ar-CH), 131.3 (Ar-CH), 131.0 (Ar-CH), 128.4 (Ar-CH), 128.3 (Ar-CH), 128.3 (Ar- C_q), 127.7 (Ar-CH), 127.3 (Ar-CH), 117.9 (Ar-CH), 60.7 (CH), 58.5 (CH_2), 27.3 (CH_2), 26.6 (CH_2), 17.7 (CH_3).

IR (ATR): ν = 3073 (br), 1622 (ss), 1602 (s), 1581 (s), 1495 (m), 1277 (m), 1263 (s),

1100 (s), 1056 (ss), 1037 (s) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) 261 (68) $[\text{M}-\text{BF}_4-2\text{H}^+]$, 132 (100).

HRMS ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_2$ ($\text{M}-\text{BF}_4-2\text{H}^+$): 261.1392, gef.: 261.1398.

2-*o*-Tolyl-3,3a,4,5-tetrahydro-imidazo[1,5-*a*]quinolin-2-ium trifluormethansulfonate (*rac*-88)



Diamin *rac*-**84** (298 mg, 1.18 mmol) wurde vorgelegt und abs. Toluol (1.5 ml), Triethylorthoformiat (1.9 ml, 11.8 mmol, 10 eq.) und Ameisensäure (10 Tropfen) nacheinander unter N_2 -Atmosphäre zugegeben. Nach der Zugabe von festem

NH_4OTf (788 mg, 4.72 mmol, 4 eq.) wurde bei 130 °C über Nacht gerührt. Die überstehende Lösung wurde abgenommen und der Rückstand 2 x mit 5 ml Toluol gewaschen. Anschließend wurde der Rückstand in reichlich CH_2Cl_2 aufgenommen und erneut filtriert. Das Filtrat wurde eingeeengt und das Rohprodukt aus Aceton/MTBE umkristallisiert. Die Umkristallisation ergab 322 mg Produkt (0.78 mmol, 66 %) als beigefarbenen Feststoff.

Schmelzpunkt: 168 °C

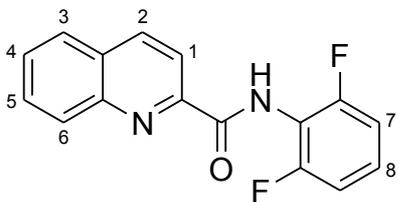
^1H NMR (400 MHz, Aceton- d_6): δ = 9.39 (s, 1H, CH), 7.73 – 7.66 (m, 2H, Ar-H), 7.47 – 7.44 (m, 2H, Ar-H), 7.44 – 7.25 (m, 3H, Ar-H), 7.28 (dt, 1H, J = 1.0, 7.5, Ar-H), 5.10 (ddd, 1H, J = 3.0, 11.5, 14.0, CH), 4.93 (t, 1H, J = 11.0, CH_2), 4.45 (t, 1H, J = 11.0, CH_2), 3.25 – 3.05 (m, 2H, CH_2), 2.62 – 2.54 (m, 1H, CH_2), 2.52 (s, 3H, CH_3), 2.41 (ddd, 1H, J = 5.5, 12.5, 25.5, CH_2).

^{13}C NMR (100 MHz, Aceton- d_6): δ = 154.4 (CH), 136.1 (Ar- C_q), 135.4 (Ar- C_q), 133.3 (Ar- C_q), 132.7 (Ar-CH), 131.3 (Ar-CH), 131.0 (Ar-CH), 128.4 (Ar-CH), 128.3 (Ar-CH), 128.3 (Ar- C_q), 127.7 (Ar-CH), 127.4 (Ar-CH), 122.4 (d, $^1J_{\text{CF}}$ = 322 Hz, CF_3) 118.1 (Ar-CH), 60.7 (CH), 58.6 (CH_2), 27.3 (CH_2), 26.6 (CH_2), 17.8 (CH_3).

IR (ATR): ν = 3049 (br), 1622 (s), 1602 (m), 1581 (m), 1495 (w), 1276 (s), 1263 (ss), 1224 (m), 1156 (s), 1030 (s) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) 263 (100) $[\text{M}-\text{OTf}^+]$, 132 (22).

HRMS ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_2$ ($\text{M}-\text{OTf}^+$): 263.1548, gef.: 263.1554.

Quinoline-2-carboxylic acid (2,6-difluoro-phenyl)-amide (81)

6.06 g (35.0 mmol) Chinaldinsäure wurden zusammen mit 1.41 ml (17.5 mmol, 0.5 eq.) Pyridin und 4.85 ml (35 mmol, 1.0 eq.) NEt_3 in 140 ml abs. CH_2Cl_2 gelöst und auf -5°C gekühlt. Nach vorsichtiger Zugabe von 4.74 ml (38.5 mmol, 1.1 eq.) Pivalinsäurechlorid wurde 15 Min gerührt. Auf die Zugabe von 4.85 ml (35 mmol, 1.0 eq.) NEt_3 sowie 3.90 ml (38.5 mmol, 1.1 eq.) 2,6-Difluoranilin folgte Rühren bei RT über Nacht. Anschließend wurden die flüchtigen Bestandteile am Rotationsverdampfer abdestilliert, das Reaktionsgemisch in CH_2Cl_2 aufgenommen und mit 5 %iger Na_2CO_3 -Lösung, 5 %iger Zitronensäurelösung, Wasser und gesättigter NaCl -Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde getrocknet (Na_2SO_4), filtriert und einrotiert. Waschen des Rückstands mit MTBE und Cyclohexan lieferte das Produkt als weißen Feststoff in einer Ausbeute von 28 % (2.76 g, 9.7 mmol).

Schmelzpunkt: 183°C

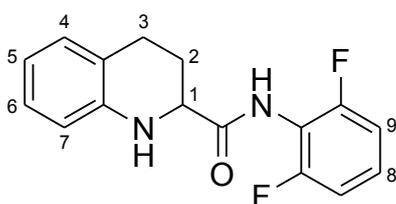
$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.74$ (bs, 1H, NH), 8.37 (d, 1H, $J = 8.5$, Ar-H-2), 8.33 (d, 1H, $J = 8.5$, Ar-H-1), 8.16 (dd, 1H, $J = 1.0, 8.5$, Ar-H-6), 7.89 (dd, 1H, $J = 1.5, 8.0$, Ar-H-3), 7.79 (ddd, 1H, $J = 1.5, 7.0, 8.5$, Ar-H-5), 7.64 (ddd, 1H, $J = 1.0, 7.0, 8.0$, Ar-H-4), 7.29 – 7.21 (m, 1H, Ar-H-8), 7.06 – 6.99 (m, 2H, Ar-H-7).

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 162.7$ (s, C=O), 158.0 (dd, $^1J_{\text{CF}} = 251$ Hz, $^3J_{\text{CF}} = 5$ Hz, Ar-CF), 148.8 (s, Ar- C_q), 146.5 (s, Ar- C_q), 137.8 (s, Ar-CH), 130.4 (s, Ar-CH), 129.8 (s, Ar-CH), 129.6 (s, Ar- C_q), 128.4 (s, Ar-CH), 127.8 (s, Ar-CH), 127.5 (t, $^3J_{\text{CF}} = 10$ Hz, Ar-CH), 119.0 (s, Ar-CH), 114.0 (t, $^2J_{\text{CF}} = 16$ Hz, Ar- C_q), 111.9 (dd, $^2J_{\text{CF}} = 18$ Hz, $^4J_{\text{CF}} = 5$ Hz, Ar-CH).

IR (ATR): $\nu = 3350$ (br), 1700 (ss), 1595 (m), 1519 (ss), 1507 (s), 1467 (s), 1427 (m), 1243 (m), 1013 (s) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) 284 (52) [M^+], 128 (100), 101 (24).

HRMS ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{F}_2\text{N}_2\text{O}$ (M^+): 284.0761, gef.: 284.0760.

1,2,3,4-Tetrahydro-quinoline-2-carboxylic acid (2,6-difluoro-phenyl)-amide (*rac*-83)

NaCNBH₃ (440 mg, 7.0 mmol, 2 eq.) wurde vorsichtig zu einer Suspension aus **81** (995 mg, 3.5 mmol) in 20 ml Essigsäure gegeben und die entstandene Mischung wurde bei RT über Nacht gerührt. Anschließend wurde mit 15 g NaOH in 70 ml dest. Wasser basifiziert und das

Rohprodukt mit MTBE (2 x) und CH₂Cl₂ (1 x) extrahiert. Säulenchromatographie (SiO₂, 4.5 x 20 cm, Cyclohexan/EtOAc) lieferte das Produkt als weißen Feststoff (871 mg, 3.0 mmol, 86 %).

Schmelzpunkt: 114 °C

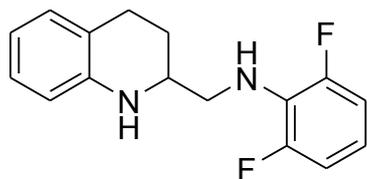
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.31 (bs, 1H, NH), 7.24 – 7.15 (m, 1H, Ar-H-8), 7.08 (dt, 1H, *J* = 1.5, 7.5, Ar-H-6), 7.04 (d, 1H, *J* = 7.5, Ar-H-4), 6.97 – 6.90 (m, 2H, Ar-H-9), 6.76 (dt, 1H, *J* = 1.0, 7.5, Ar-H-5), 6.70 (dd, 1H, *J* = 1.0, 8.0, Ar-H-7), 4.40 (d, 1H, *J* = 6.0, NH), 4.20 (dd, 1H, *J* = 5.0, 10.0, H-1), 2.83 – 2.68 (m, 2H, H-2), 2.52 – 2.44 (m, 1H, H-3), 1.99 – 1.90 (m, 1H, H-3).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 172.8 (s, C=O), 157.9 (dd, ¹*J*_{CF} = 251 Hz, ³*J*_{CF} = 5 Hz, Ar-CF), 141.4 (s, Ar-C_q), 129.4 (s, Ar-CH), 127.8 (t, ³*J*_{CF} = 10 Hz, Ar-CH), 127.2 (s, Ar-CH), 122.6 (s, Ar-C_q), 118.9 (s, Ar-CH), 115.1 (s, Ar-CH), 113.7 (t, ²*J*_{CF} = 17 Hz, Ar-C_q), 111.7 (dd, ²*J*_{CF} = 18 Hz, ⁴*J*_{CF} = 5 Hz, Ar-CH), 55.7 (s, CH), 24.5 (s, CH₂), 24.3 (s, CH₂).

IR (ATR): ν = 3341 (br), 2929 (m), 1682 (ss), 1514 (ss), 1500 (s), 1480 (s), 1467 (ss), 1311 (m), 1243 (m), 1009 (s) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) 288 (16) [M⁺], 132 (100).

HRMS ber. für C₁₆H₁₄F₂N₂O (M⁺): 288.1074, gef.: 288.1080.

(2,6-Difluoro-phenyl)-(1,2,3,4-tetrahydro-quinolin-2-ylmethyl)-amine (*rac*-85)

Zu einer Lösung von Amid *rac*-**83** (826 mg, 2.86 mmol) in 70 ml abs. THF wurde unter Rückfluss langsam BH₃ x SMe₂ (2.7 ml, 28.6 mmol, 10 eq.) zugetropft. Nach Rühren bei Rückfluss über Nacht wurden die flüchtigen Bestandteile am

Vakuum entfernt. Die Mischung wurde mit 10 ml einer gesättigten, methanolischen HCl-Lösung versetzt und 30 Min unter Rückfluss erhitzt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile wurde mit gesättigter, wässriger K₂CO₃-Lösung neutralisiert und das

Rohprodukt mit CH_2Cl_2 extrahiert. Säulenchromatographie (SiO_2 , 5 x 12 cm, Cyclohexan/MTBE 50:1) lieferte das Produkt als farbloses Öl (691 mg, 2.52 mmol, 88 %).

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.04 – 6.97 (m, 2H, Ar-H), 6.90 – 6.79 (m, 2H, Ar-H), 6.74 – 6.64 (m, 2H, Ar-H), 6.56 (dd, 1H, J = 1.0, 8.0, Ar-H), 3.96 (bs, 2H, NH), 3.58 – 3.32 (m, 3H, CH und CH_2), 2.92 – 2.74 (m, 2H, CH_2), 2.00 (dddd, 1H, J = 3.0, 5.0, 5.5, 13.5, CH_2) 1.79 (dddd, 1H, J = 5.5, 9.0, 10.5, 13.0, CH_2).

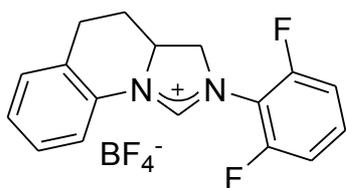
$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 153.6 (dd, $^1J_{\text{CF}}$ = 241 Hz, $^3J_{\text{CF}}$ = 7 Hz, Ar-CF), 144.2 (s, Ar- C_q), 129.3 (s, Ar-CH), 126.9 (s, Ar-CH), 125.8 (t, $^3J_{\text{CF}}$ = 14 Hz, Ar-CH), 121.4 (s, Ar- C_q), 117.9 (t, $^2J_{\text{CF}}$ = 10 Hz, Ar- C_q), 117.4 (s, Ar-CH), 114.5 (s, Ar-CH), 111.7 (dd, $^2J_{\text{CF}}$ = 17 Hz, $^4J_{\text{CF}}$ = 7 Hz, Ar-CH), 51.8 (t, $^4J_{\text{CF}}$ = 3 Hz, CH_2), 51.5 (s, CH), 25.9 (s, CH_2), 25.6 (s, CH_2).

IR (ATR): ν = 3401 (br), 2929 (br), 2845 (m), 1606 (s), 1586 (m), 1495 (ss), 1485 (ss), 1455 (s), 1308 (m), 1274 (s), 1226 (m), 990 (s) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) 274 (8) [M^+], 132 (100).

HRMS ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{F}_2\text{N}_2$ (M^+): 274.1282, gef.: 274.1289.

2-(2,6-Difluorophenyl)-3,3a,4,5-tetrahydroimidazo[1,5-a]quinolin-2-ium tetrafluoroborate (*rac*-87)



Diamin *rac*-85 (1.38 g, 5.06 mmol) wurde vorgelegt und abs. Toluol (6.0 ml), Triethylorthoformiat (8.3 ml, 50.6 mmol, 10 eq.) und Ameisensäure (15 Tropfen) nacheinander unter N_2 -Atmosphäre zugegeben. Nach der Zugabe von festem NH_4BF_4 (2.1 g, 20.2 mmol, 4 eq.) wurde bei 130 °C über Nacht gerührt. Die überstehende Lösung wurde abgenommen und der Rückstand 2 x mit 10 ml Toluol gewaschen. Anschließend wurde der Rückstand in reichlich CH_2Cl_2 aufgenommen und erneut filtriert. Das Filtrat wurde eingeeengt und das Rohprodukt aus Aceton/MTBE umkristallisiert. Die Umkristallisation ergab 986 mg Produkt (2.65 mmol, 52 %) als beigefarbenen Feststoff.

Schmelzpunkt: 220 °C

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, Aceton- d_6): δ = 9.60 (s, 1H, CH), 7.73 (dd, 1H, J = 1.0, 7.5, Ar-H), 7.67 – 7.60 (m, 1H, Ar-H), 7.30 – 7.42 (m, 5H, Ar-H), 5.17 (dq, 1H, J = 3.0, 11.0, CH), 5.01 (t, 1H, J = 11.0, CH_2), 4.52 (t, 1H, J = 11.0, CH_2), 3.26 – 3.09 (m, 2H, CH_2), 2.68 – 2.60 (m, 1H, CH_2), 2.41 (dq, 1H, J = 5.5, 12.5, CH_2).

¹³C NMR (125 MHz, Aceton-d₆): δ = 158.2 (dd, $^1J_{CF}$ = 253 Hz, $^3J_{CF}$ = 4 Hz, Ar-CF), 154.9 (d, $^4J_{CF}$ = 3 Hz, CH), 132.7 (s, Ar-C_q), 132.4 (t, $^3J_{CF}$ = 11 Hz, Ar-CH), 131.5 (s, Ar-CH), 129.0 (s, Ar-C_q), 128.6 (s, Ar-CH), 128.5 (s, Ar-CH), 118.3 (s, Ar-CH), 113.8 (dd, $^2J_{CF}$ = 20 Hz, $^4J_{CF}$ = 4 Hz, Ar-CH), 61.2 (s, CH), 57.8 (t, $^4J_{CF}$ = 3 Hz, CH₂), 27.4 (s, CH₂), 26.5 (s, CH₂) – 1 C-Atom konnte nicht detektiert werden.

IR (ATR): ν = 3078 (br), 2926 (br), 1621 (ss), 1604 (s), 1482 (m), 1291 (m), 1276 (m), 1266 (s), 1244 (m), 1054 (ss), 1035 (s), 1018 (s) cm⁻¹.

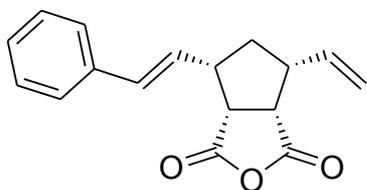
MS (EI, 70 eV): m/z (%) 284 (60) [M-BF₄-H⁺], 243 (100), 153 (60), 132 (24).

HRMS ber. für C₁₇H₁₄F₂N₂ (M-BF₄-H⁺): 284.1125, gef.: 284.1133.

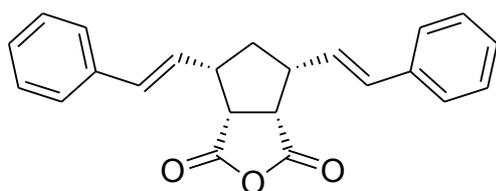
5. Verbindungen aus Kapitel 4: Untersuchungen zur asymmetrischen Ringöffnungskreuzmetathese

Das käuflich erhältliche Startmaterial **90** wurde für die hier verwendeten Reaktionen vor Gebrauch aus CH₂Cl₂/Hexan umkristallisiert.

4-Styryl-6-vinyl-tetrahydro-cyclopenta[*c*]furan-1,3-dione (**91**)¹⁰³

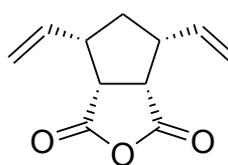


In einem Schlenkrohr wurde unter N₂-Atmosphäre **90** (24.6 mg, 0.15 mmol) vorgelegt und 4 ml CH₂Cl₂ gefolgt von Styrol (52 µl, 0.45 mmol, 3 eq.) wurden zugegeben. Der Katalysator [**Ru-21**] (aus Diamin mit 97 % ee, 10.0 mg, 0.012 mmol, 8 Mol%) wurde als Feststoff hinzugefügt und die Lösung bei 40 °C für 18 h gerührt. Die Reaktion wurde mit Ethylvinylether gestoppt und die flüchtigen Bestandteile am Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (SiO₂, 2.5 x 12 cm, Cyclohexan/EtOAc 5:1) aufgereinigt, wobei 21 mg einer Mischung aus Produkt und Nebenprodukten isoliert wurde. ¹H NMR-Analyse der Spektren verschiedener Säulenfraktionen mit unterschiedlichen Verhältnissen der einzelnen Verbindungen deutet darauf hin, dass es sich bei den Nebenprodukten um das disubstituierte Produkt sowie um das Ringöffnungsprodukt handelt:



disubstituiertes Produkt

C₂₃H₂₀O₃
Exact Mass: 344.1412



Ringöffnungsprodukt

C₁₁H₁₂O₃
Exact Mass: 192.0786

In keinem der durchgeführten Experimente konnte das Produkt analysenrein isoliert werden. Die NMR spektroskopische Berechnung der Ausbeuten ergab folgende Werte: 39 % Produkt (16 mg, *E*-Isomer), 5 % disubstituiertes Produkt (3 mg, *E,E*-Isomer) und 8 % Ringöffnungsprodukt (2 mg).

R_f: 0.14 (Cyclohexan/EtOAc 5:1)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.39 (d, 2H, *J* = 7.5, Ar-H), 7.32 (t, 2H, *J* = 7.5, Ar-H),

7.27 – 7.22 (m, 1H, Ar-H), 6.52 (d, 1H, $J = 15.5$, CH-DB), 6.30 (dd, 1H, $J = 15.5$, 8.0, CH-DB), 6.02 – 5.91 (m, 1H, CH-DB), 5.23 (d, 1H, $J = 1.0$, CH₂-DB), 5.22 – 5.16 (m, 1H, CH₂-DB), 3.62 – 3.48 (m, 2H, CH), 3.22 – 2.92 (m, 2H, CH), 2.14 (dt, 1H, $J = 5.5$, 13.0, CH₂), 1.57 (q, 1H, $J = 13.0$, CH₂).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 170.6$ (C=O), 170.6 (C=O), 136.6 (CH-DB), 134.8 (Ar-C_q), 132.3 (Ar-CH oder CH-DB), 128.6 (Ar-CH), 127.8 (Ar-CH oder CH-DB), 126.5 (Ar-CH), 126.4 (Ar-CH oder CH-DB), 117.5 (CH₂-DB), 49.9 (CH), 49.4 (CH), 46.8 (CH), 46.2 (CH), 36.6 (CH₂).

IR (ATR): $\nu = 3081$ (w), 3026 (w), 2983 (w), 2961 (w), 2923 (w), 2853 (w), 1854 (m), 1775 (ss), 1642 (w), 1598 (w), 1494 (m), 1449 (m), 1324 (w), 1257 (m), 1205 (s), 1085 (m), 1003 (s), 969 (m), 920 (ss) cm⁻¹.

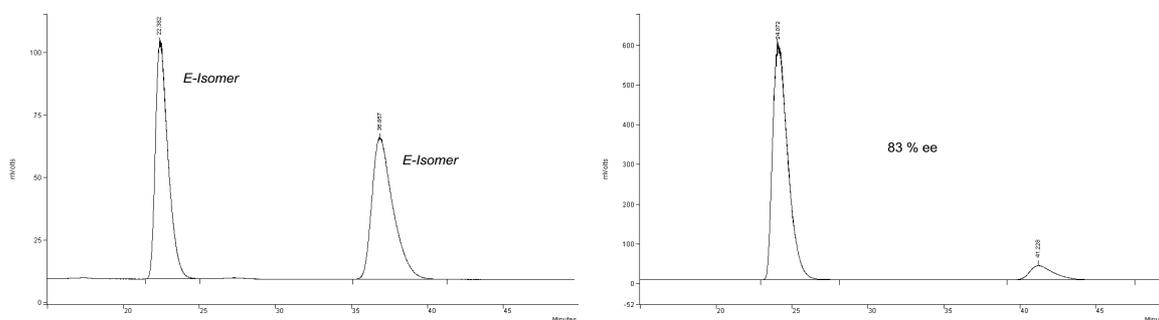
MS (EI, 70 eV): m/z (%) 268 (24) [M⁺], 105 (82), 91 (100), 79 (46), 66 (86).

HRMS ber. für C₁₇H₁₆O₃ (M⁺): 268.1099, gef.: 268.1104.

HRMS ber. für C₂₃H₂₀O₃ (M⁺): 344.1412, gef.: 344.1399 (disubstituiertes Produkt).

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = +124.4^\circ$ ($c = 0.57$, CHCl₃) für eine Probe von 83 % ee (Produktmischung mit korrigierter Konzentration).

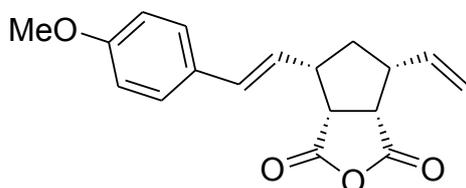
ee: 83 % (Chiralcel[®] OJ, Hexan/*i*PrOH 70:30, 0.75 ml/Min, 254 nm):



Zeit [Min]	Fläche	Fläche [%]	Zeit [Min]	Fläche	Fläche [%]
22.38	5486111	49.88 %	24.07	40966532	91.40 %
36.86	5454142	49.59 %	41.23	3854647	8.60 %

Die abgebildete absolute Konfiguration des Produkts wurde durch direkten Vergleich mit einer Probe, welche durch ein literaturbekanntes System synthetisiert wurde, ermittelt.⁸⁷

4-[2-(4-Methoxy-phenyl)-vinyl]-6-vinyl-tetrahydro-cyclopenta[c]furan-1,3-dione
(96)¹⁰⁴



In einem Schlenkrohr wurde unter N₂-Atmosphäre **90** (24.6 mg, 0.15 mmol) vorgelegt und 4 ml CH₂Cl₂ gefolgt von *p*-OMe-Styrol (60 µl, 0.45 mmol, 3 eq.) wurden zugegeben. Der Katalysator [**Ru-21**] (aus

Diamin mit 97 % ee, 10.0 mg, 0.012 mmol, 8 Mol%) wurde als Feststoff hinzugefügt und die Lösung bei 40 °C für 18 h gerührt. Die Reaktion wurde mit Ethylvinylether gestoppt und die flüchtigen Bestandteile am Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (SiO₂, 2.5 x 15 cm, Cyclohexan/EtOAc) aufgereinigt, wobei 19 mg (0.06 mmol, 42 %, *E*-Isomer) Produkt als farbloses Öl isoliert werden konnten.

R_f: 0.08 (15 % EtOAc in Cyclohexan)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.32 (d, 2H, *J* = 8.5, Ar-H), 6.85 (d, 2H, *J* = 8.5, Ar-H), 6.46 (d, 1H, *J* = 15.5, CH-DB), 6.14 (dd, 1H, *J* = 15.5, 8.0, CH-DB), 5.97 (ddd, 1H, *J* = 7.5, 11.0, 16.5, CH-DB), 5.24 – 5.18 (m, 2H, CH₂-DB), 3.80 (s, 3H, CH₃), 3.55 – 3.50 (m, 2H, CH), 3.20 – 3.00 (m, 2H, CH), 2.12 (td, 1H, *J* = 5.5, 12.5, CH₂), 1.55 (q, 1H, *J* = 13.0, CH₂).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 170.7 (C=O), 170.7 (C=O), 159.4 (Ar-C_q), 134.9 (CH-DB), 131.7 (CH-DB), 129.5 (Ar-C_q), 127.7 (Ar-CH), 124.2 (CH-DB), 117.4 (CH₂-DB), 114.1 (Ar-CH), 55.4 (CH₃), 49.9 (CH), 49.5 (CH), 46.8 (CH), 46.4 (CH), 36.8 (CH₂).

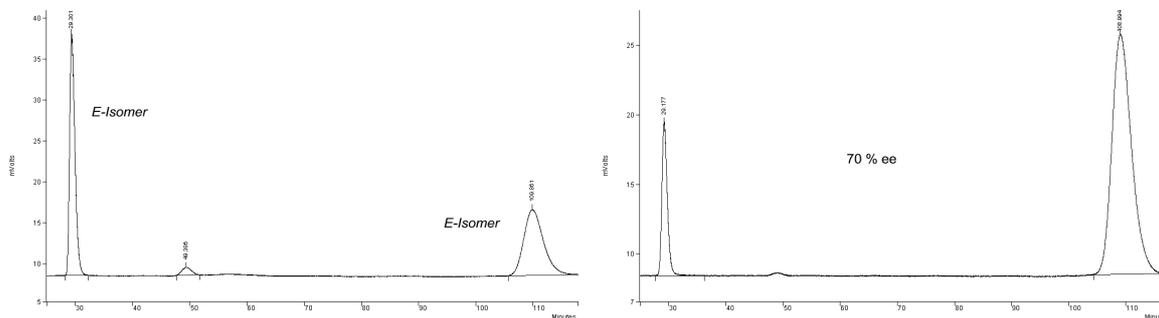
IR (ATR): ν = 3077 (w), 3034 (w), 3004 (w), 2960 (m), 2932 (w), 2848 (w), 2837 (w), 1853 (m), 1772 (ss), 1606 (m), 1511 (s), 1464 (m), 1456 (m), 1301 (m), 1278 (m), 1248 (s), 1204 (s), 1175 (m), 1107 (w), 1087 (m), 1030 (m), 1002 (s), 969 (m), 918 (ss) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) 298 (62) [M⁺], 159 (28), 134 (78), 121 (100), 91 (42).

HRMS ber. für C₁₈H₁₈O₄ (M⁺): 298.1205, gef.: 298.1192.

Drehwert: [α]_D²⁰ = +135.4° (c = 0.65, CHCl₃) für eine Probe von 70 % ee.

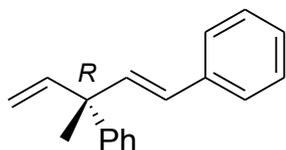
ee: 70 % (Chiralcel® OD-H, Hexan/*i*PrOH 65:35, 0.75 ml/Min, 254 nm):



Zeit [Min]	Fläche	Fläche [%]	Zeit [Min]	Fläche	Fläche [%]
29.30	1919141	47.84 %	29.18	731408	15.06 %
109.86	1928848	48.09 %	108.99	4124877	84.94 %

Die abgebildete absolute Konfiguration des Produkts wurde durch Vergleich des Drehwerts sowie der HPCL-Spektren mit der Verbindung **91** ermittelt.

(*R*)-1,3-Diphenyl-3-methylpenta-1,4-diene (**97**)¹⁰⁵



In einem Schlenkrohr wurde unter N₂-Atmosphäre **94** (19.5 mg, 0.15 mmol) vorgelegt und 0.5 ml CH₂Cl₂ gefolgt von Styrol (69 µl, 0.60 mmol, 4 eq.) wurden zugegeben. Der Katalysator [**Ru-21**] (aus Diamin mit 97 % ee, 10.0 mg, 0.012 mmol, 8 Mol%) wurde

als Feststoff hinzugefügt und die Lösung bei 22 °C für 18 h gerührt. Die Reaktion wurde mit Ethylvinylether gestoppt und die flüchtigen Bestandteile am Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (SiO₂, 1.5 x 12 cm, Cyclohexan) aufgereinigt, wobei 19.2 mg einer Mischung aus Produkt und dem Dimer von Styrol als farbloses Öl isoliert werden konnten. Eine weitere Aufreinigung dieser Mischung war nicht möglich. Die mittels ¹H NMR-Integration korrigierte Ausbeute an Produkt betrug 43 % bei einem *E/Z*-Verhältnis von 3.6:1.0.

R_f: 0.24 (0.25 % Et₂O in Cyclohexan)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) des *E*-Isomers: δ = 7.40 – 7.28 (m, 8H, Ar-H), 7.25 – 7.20 (m, 2H, Ar-H), 6.48 (d, 1H, *J* = 16.0, CH), 6.39 (d, 1H, *J* = 16.0, CH), 6.18 (dd, 1H, *J* = 10.5, 17.5, CH), 5.21 (dd, 1H, *J* = 1.0, 10.5, CH₂), 5.09 (dd, 1H, *J* = 1.0, 17.5, CH₂), 1.63 (s, 3H, CH₃).

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) des *E*-Isomers: $\delta = 146.4$ (Ar- C_q), 145.1, 137.2, 128.8, 128.6, 128.3, 127.7, 127.4, 127.3, 126.6, 126.3, 113.2 (CH_2), 47.9 (C_q), 25.6 (CH_3).

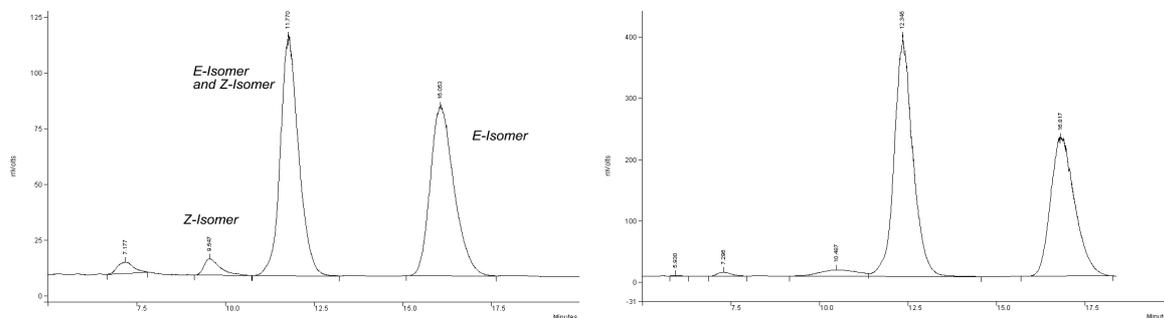
IR (ATR) der Produktmischung: $\nu = 3080$ (m), 3056 (m), 3024 (s), 2972 (m), 1598 (m), 1494 (ss), 1452 (ss), 1445 (s) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV) der Produktmischung: m/z (%) 234 (40) [M^+], 219 (70), 143 (100), 129 (64), 115 (60), 91 (92).

HRMS ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{18}$ (M^+): 234.1409, gef.: 234.1407.

Drehwert: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +2.3^\circ$ ($c = 0.75$, CHCl_3) für eine Probe von ca. 12 % ee (*E*) (Produktmischung mit korrigierter Konzentration).

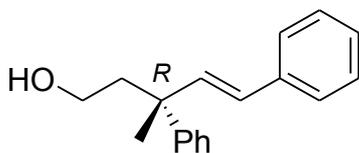
ee: ca. 12 % (*E*-Isomer) (Chiralcel[®] OJ, Hexan/*i*PrOH 90:10, 1.0 ml/Min, 254 nm):



Zeit [Min]	Fläche	Fläche [%]	Zeit [Min]	Fläche	Fläche [%]
9.54	232489	2.98 %	10.48	754785	2.91 %
11.77	3847178	49.37 %	12.35	14219958	54.78 %
16.05	3555702	45.63 %	16.82	10769878	41.49 %

Der angegebene Enantiomerenüberschuss wurde über die HPLC-Analyse der entsprechenden Hydroborierungsprodukte **121** ermittelt. Aufgrund der mäßigen Trennung kann der Enantiomerenüberschuss des *E*-Isomers nur als Anhaltspunkt angesehen werden. Die Bestimmung des Enantiomerenüberschusses des *Z*-Isomers war nicht möglich.

Die abgebildete absolute Konfiguration des *E*-Produkts wurde über Vergleich der HPLC-Spektren (Chiralcel[®] OD-H) sowie des Drehwerts mit der Literatur ermittelt.¹⁰⁵

(R)-3-Methyl-3,5-diphenyl-pent-4-en-1-ol (121)¹⁰⁵

97 (9 mg, 0.038 mmol) in 1 ml abs. THF wurde mit 46 mg 9-BBN-Dimer (0.38 mmol, 10 eq.) versetzt und die Mischung 2 h bei RT gerührt. Nach der Zugabe von 150 μ l EtOH, 150 μ l 3.8 M KOH-Lösung und 100 μ l 30%iger H₂O₂-Lösung wurde bei RT über Nacht gerührt. Die Mischung wurde über ein Kissen aus SiO₂ (Lösungsmittel: MTBE) filtriert und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (SiO₂, Cyclohexan/EtOAc) aufgereinigt, um wenige mg an Produkt (*E/Z* = 4.3:1.0) als farbloses Öl zu erhalten.

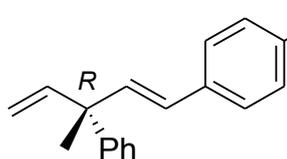
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) des *E*-Isomers: δ = 7.40 – 7.36 (m, 4H, Ar-H), 7.35 – 7.29 (m, 4H, Ar-H), 7.25 – 7.20 (m, 2H, Ar-H), 6.44 (s, 2H, CH), 3.72 – 3.60 (m, 2H, CH₂), 2.21 – 2.14 (m, 2H, CH₂), 1.53 (s, 3H, CH₃).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) des *E*-Isomers: δ = 147.2 (Ar-C_q), 138.7 (CH-DB), 137.5 (Ar-C_q), 128.6 (Ar-CH), 128.4 (Ar-CH), 127.3 (Ar-CH), 127.3 (CH-DB), 126.6 (Ar-CH), 126.3 (Ar-CH), 60.1 (CH₂-OH), 43.9 (CH₂), 43.0 (C_q), 26.0 (CH₃) – 1 C-Atom konnte nicht detektiert werden.

IR (ATR) der *E/Z*-Mischung: ν = 3352 (br), 2961 (s), 2925 (ss), 2853 (s), 1599 (m), 1494 (s), 1445 (s), 1376 (m), 1073 (w), 1050 (m), 1030 (m), 1021 (w), 972 (w) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) 252 (16) [M⁺], 207 (100), 129 (96), 91 (72).

HRMS ber. für C₁₈H₂₀O (M⁺): 252.1514, gef.: 252.1526.

(R)-1-Methoxy-4-(3-methyl-3-phenyl-penta-1,4-dienyl)-benzene (98)

In einem Schlenkrohr wurde unter N₂-Atmosphäre **94** (19.5 mg, 0.15 mmol) vorgelegt und 0.5 ml CH₂Cl₂ gefolgt von *p*-OMe-Styrol (80 μ l, 0.60 mmol, 4 eq.) wurden zugegeben.

Der Katalysator [**Ru-21**] (aus Diamin mit 97 % ee, 10.0 mg, 0.012 mmol, 8 Mol%) wurde als Feststoff hinzugefügt und die Lösung bei 0 °C bzw. 22 °C für 18 h gerührt. Die Reaktion wurde mit Ethylvinylether gestoppt und die flüchtigen Bestandteile am Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (SiO₂, 1.5 x 14 cm, Cyclohexan \rightarrow 0.25 % Et₂O in Cyclohexan) aufgereinigt, wobei das Produkt als farbloses Öl erhalten wurde.

0 °C: 27.2 mg Produkt (0.10 mmol, 69 %) mit *E/Z* = 3.6:1.0

22 °C: 22.0 mg Produkt (0.06 mmol, 40 %) mit $E/Z = 3.0:1.0$

R_f: 0.23 (2 % Et₂O in Cyclohexan)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) des *E*-Isomers: $\delta = 7.40 - 7.30$ (m, 6H, Ar-H), 7.25 – 7.20 (m, 1H, Ar-H), 6.88 – 6.84 (m, 2H, Ar-H), 6.33 (s, 2H, CH-DB), 6.17 (dd, 1H, $J = 10.5, 17.5$, CH-DB), 5.19 (dd, 1H, $J = 1.5, 10.5$, CH₂-DB), 5.08 (dd, 1H, $J = 1.5, 17.5$, CH₂-DB), 3.81 (s, 3H, CH₃), 1.61 (s, 3H, CH₃).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) des *E*-Isomers: $\delta = 159.0$ (Ar-C_q), 146.6 (Ar-C_q), 145.3 (CH-DB), 135.1 (CH-DB), 130.3 (Ar-C_q), 128.2 (Ar-CH), 127.5 (Ar-CH), 127.4 (CH-DB), 127.3 (Ar-CH), 126.2 (Ar-CH), 114.0 (Ar-CH), 112.9 (CH₂-DB), 55.3 (CH₃), 47.8 (C_q), 25.7 (CH₃).

IR (ATR) der *E/Z*-Mischung: $\nu = 2970$ (m), 1607 (s), 1511 (ss), 1491 (w), 1463 (w), 1444 (w), 1303 (w), 1280 (m), 1246 (ss), 1174 (s), 1034 (s) cm⁻¹.

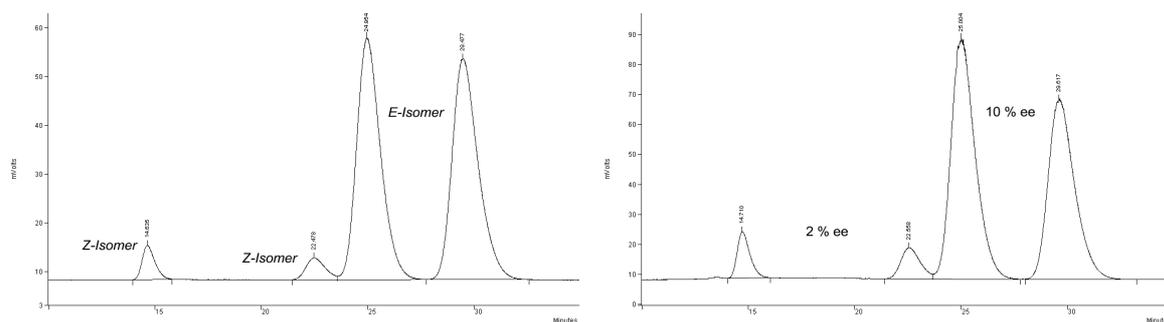
MS (EI, 70 eV): m/z (%) 264 (100) [M⁺], 249 (82), 173 (30), 143 (44), 128 (30), 121 (68), 115 (38), 91 (60).

HRMS ber. für C₁₉H₂₀O (M⁺): 264.1514, gef.: 264.1512.

Drehwert für das Reaktionsprodukt der Reaktion bei 0 °C (10 % ee des *E*-Isomers): $[\alpha]_D^{20} = +3.3^\circ$ (c = 1.25, CHCl₃).

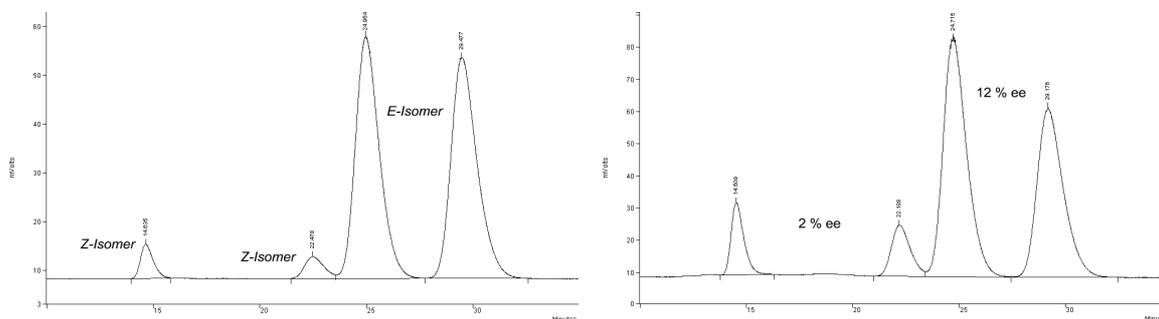
Drehwert für das Reaktionsprodukt der Reaktion bei 22 °C (12 % ee des *E*-Isomers): $[\alpha]_D^{20} = +4.1^\circ$ (c = 1.10, CHCl₃).

ee: 10 % (*E*-Isomer) und ca. 2 % (*Z*-Isomer) für die Reaktion bei 0 °C (Chiralcel® OJ, Hexan/*i*PrOH 90:10, 1.0 ml/Min, 254 nm):



Zeit [Min]	Fläche	Fläche [%]	Zeit [Min]	Fläche	Fläche [%]
14.64	290305	3.46 %	14.71	640574	4.98 %
22.48	284364	3.39 %	22.56	662227	5.15 %
24.95	3908756	46.63 %	25.00	6348546	49.37 %
29.48	3890449	46.41 %	29.62	5207706	40.50 %

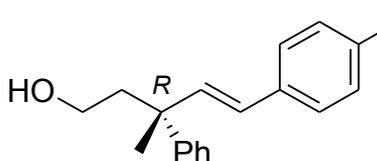
ee: 12 % (*E*-Isomer) und ca. 2 % (*Z*-Isomer) für die Reaktion bei 22 °C (Chiralcel® OJ, Hexan/*i*PrOH 90:10, 1.0 ml/Min, 254 nm):



Zeit [Min]	Fläche	Fläche [%]	Zeit [Min]	Fläche	Fläche [%]
14.64	290305	3.46 %	14.51	946082	7.73 %
22.48	284364	3.39 %	22.19	991089	8.10 %
24.95	3908756	46.63 %	24.72	5743439	46.93 %
29.48	3890449	46.41 %	29.18	4506570	36.82 %

Die angegebenen Enantiomerenüberschüsse wurden über die HPLC-Analyse der entsprechenden Hydroborierungsprodukte **122** ermittelt. Die angegebene absolute Konfiguration des *E*-Produkts wurde über Vergleich der HPLC-Spektren sowie des Drehwerts mit der Verbindung **97** ermittelt.

(*R*)-5-(4-Methoxy-phenyl)-3-methyl-3-phenyl-pent-4-en-1-ol (**122**)



98 (25 mg, 0.095 mmol) in 4 ml abs. THF wurde mit 92 mg 9-BBN-Dimer (0.76 mmol, 8 eq.) versetzt und die Mischung 2 h bei RT gerührt. Nach der Zugabe von 300 µl EtOH, 300 µl 3.8 M KOH-Lösung und 225 µl 30%iger H₂O₂-Lösung wurde bei RT über Nacht gerührt. Die Mischung wurde über ein Kissen aus SiO₂ (Lösungsmittel: MTBE) filtriert und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (SiO₂, 2.5 x 10 cm, Cyclohexan/EtOAc) aufgereinigt, um wenige mg an Produkt (*E/Z*-Gemisch) als farbloses Öl zu erhalten.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) des *E*-Isomers: δ = 7.40 – 7.35 (m, 2H, Ar-H), 7.35 – 7.30 (m, 4H, Ar-H), 7.24 – 7.18 (m, 1H, Ar-H), 6.87 – 6.83 (m, 2H, Ar-H), 6.38 (d, 1H, *J* = 16.5, CH-DB), 6.29 (d, 1H, *J* = 16.5, CH-DB), 3.80 (s, 3H, CH₃), 3.71 – 3.55 (m, 2H, CH₂OH), 2.27 – 2.12 (m, 2H, CH₂), 1.51 (s, 3H, CH₃).

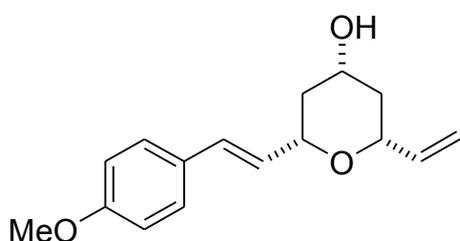
^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) des *E*-Isomers: $\delta = 159.0$ (Ar- C_q), 147.4 (Ar- C_q), 136.5 (CH-DB), 130.2 (Ar- C_q), 128.4 (Ar-CH), 127.3 (Ar-CH), 126.6 (CH-DB), 126.5 (Ar-CH), 126.2 (Ar-CH), 114.0 (Ar-CH), 60.1 (CH_2OH), 55.4 (CH_3), 43.9 (CH_2), 42.8 (C_q), 26.0 (CH_3).

IR (ATR): $\nu = 3358$ (br), 2960 (m), 2932 (m), 1607 (m), 1511 (s), 1248 (s), 1175 (m), 1032 (m) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) 282 (16) [M^+], 237 (48), 154 (34), 58 (100).

HRMS ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (M^+): 282.1620, gef.: 282.1601.

2-[2-(4-Methoxy-phenyl)-vinyl]-6-vinyl-tetrahydro-pyran-4-ol (**99**)



In einem Schlenkrohr wurde unter N_2 -Atmosphäre **95** (12.6 mg, 0.10 mmol) vorgelegt und 1.0 ml CH_2Cl_2 gefolgt von *p*-OMe-Styrol (40 μl , 0.30 mmol, 3 eq.) zugegeben. Der Katalysator [**Ru-21**] (aus Diamin mit 97 % ee, 6.66 mg, 0.008 mmol, 8 Mol%) wurde als

Feststoff hinzugefügt und die Lösung bei RT für 18 h gerührt. Die Reaktion wurde mit Ethylvinylether gestoppt und die flüchtigen Bestandteile am Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (SiO_2 , 2.5 x 15 cm, Cyclohexan/EtOAc) aufgereinigt, wobei das Produkt (als *E*-Isomer) als farbloses Öl in einer Ausbeute von 27 % (7 mg, 0.03 mmol) erhalten wurde.

R_f : 0.23 (Cyclohexan/EtOAc 1:1)

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.32$ (d, 2H, $J = 9.0$, Ar-H), 6.84 (d, 2H, $J = 9.0$, Ar-H), 6.57 (d, 1H, $J = 16.0$, CH-DB), 6.11 (dd, 1H, $J = 6.0, 16.0$, CH-DB), 5.93 (ddd, 1H, $J = 5.5, 10.5, 17.5$, CH-DB), 5.31 (dt, 1H, $J = 1.5, 17.5$, CH_2 -DB), 5.16 (dt, 1H, $J = 1.5, 10.5$, CH_2 -DB), 4.09 – 4.03 (m, 1H, CH), 3.99 – 3.89 (m, 2H, CH), 3.80 (s, 3H, CH_3), 2.14 – 2.03 (m, 2H, CH_2), 1.45 – 1.28 (m, 2H, CH_2).

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 159.3$ (Ar- C_q), 138.2 (CH-DB), 130.4 (CH-DB), 129.5 (Ar- C_q), 127.8 (Ar-CH), 127.2 (CH-DB), 115.6 (CH_2 -DB), 114.0 (Ar-CH), 76.3 (CH), 76.3 (CH), 68.2 (CHOH), 55.3 (CH_3), 41.3 (CH_2), 40.7 (CH_2).

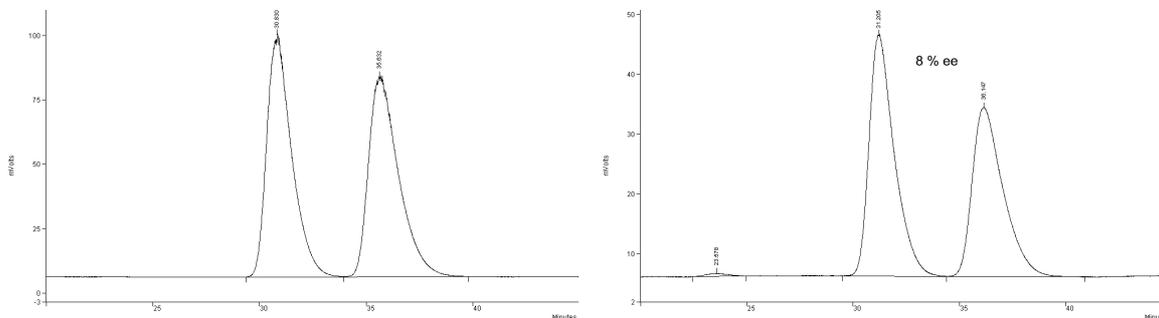
IR (ATR): $\nu = 3392$ (br), 2936 (m), 2922 (m), 2839 (w), 1717 (m), 1606 (s), 1512 (ss), 1303 (m), 1250 (ss), 1174 (s), 1062 (m), 1033 (s) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) 260 (10) [M^+], 134 (100).

HRMS ber. für C₁₆H₂₀O₃ (M⁺): 260.1412, gef.: 260.1434.

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = +0.5^\circ$ (c = 0.20, CHCl₃).

ee: 8 % (Chiralcel[®] OJ, Hexan/*i*PrOH 92:8, 1.0 ml/Min, 254 nm):



Zeit [Min]	Fläche	Fläche [%]	Zeit [Min]	Fläche	Fläche [%]
30.83	7611525	49.97 %	31.21	3332370	51.37 %
35.63	7586141	49.80 %	36.15	2857492	44.05 %

Die absolute Konfiguration des Produkts wurde nicht ermittelt.

2,3,3a,4,7,7a-Hexahydro-1H-4,7-methano-indene (101)⁹¹



Zu einer Suspension aus Lithiumaluminiumhydrid (940 mg, 24.7 mmol, 1.3 eq.) in 100 ml abs. Et₂O wurde das Mesityl geschützte 2,3,3a,4,7,7a-Hexahydro-1H-4,7-methano-inden-1-ol (2.55 g, 19 mmol) langsam bei 0 °C zugegeben. Nach 3 h Rühren bei RT wurde die Mischung bei 0 °C vorsichtig mit Wasser versetzt. Anschließend wurde so lange 2 M H₂SO₄ zugegeben, bis sich der entstandene Niederschlag auflöste. Extraktion mit MTBE lieferte das Rohprodukt, welches nach einer kurzen Filtersäule (SiO₂, 4.5 x 10 cm, Cyclohexan) mittels Kugrohrdestillation (75 – 100 °C, 40 mbar) gereinigt werden konnte. Das Produkt, ein farbloses Öl, wurde in einer Ausbeute von 64 % (1.62 g, 12 mmol) erhalten.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 6.11 (t, 2H, *J* = 2.0, CH-DB), 2.75 – 2.71 (m, 2H, CH), 2.62 – 2.55 (m, 2H, CH), 1.67 – 1.52 (m, 4H, CH₂), 1.48 – 1.39 (m, 2H, CH₂), 1.02 – 0.91 (m, 2H, CH₂).

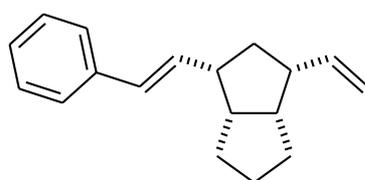
¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 136.4 (CH-DB), 53.8 (CH₂), 47.4 (CH), 46.1 (CH), 30.5 (CH₂), 28.9 (CH₂).

IR (ATR): ν = 3058 (m), 2945 (br), 2863 (s), 1465 (w), 1444 (m), 1348 (s), 1322 (m), 1252 (m), 1239 (m), 1144 (w), 1012 (w) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) 134 (8) [M^+], 66 (100).

HRMS ber. für $C_{10}H_{14}$ (M^+): 134.1096, gef.: 134.1093.

1-Styryl-3-vinyl-octahydro-pentalene (**109**)



In einem Schlenkrohr wurde unter N_2 -Atmosphäre **101** (20.1 mg, 0.15 mmol) vorgelegt und 1.0 ml CH_2Cl_2 gefolgt von Styrol (35 μ l, 0.30 mmol, 2 eq.) zugegeben. Der Katalysator [**Ru-21**] (aus Diamin mit 94 % ee, 10.0 mg, 0.012 mmol, 8 Mol%) wurde als Feststoff hinzugefügt und die Lösung bei RT für 2 h gerührt. Die Reaktion wurde mit Ethylvinylether gestoppt und die flüchtigen Bestandteile am Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (SiO_2 , 2.5 x 14 cm, Cyclohexan) aufgereinigt, wobei das Produkt als farbloses Öl in einer Ausbeute von 17 % (6 mg, 0.025 mmol, $E/Z = 7:1$) erhalten wurde.

R_f: 0.43 (Cyclohexan)

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) des *E*-Isomers: $\delta = 7.38 - 7.33$ (m, 2H, Ar-H), 7.32 - 7.27 (m, 2H, Ar-H), 7.22 - 7.16 (m, 1H, Ar-H), 6.40 (d, 1H, $J = 16.0$, CH-DB), 6.30 (dd, 1H, $J = 6.5, 16.0$, CH-DB), 5.91 (ddd, 1H, $J = 6.5, 10.5, 17.0$, CH-DB), 5.07 - 4.93 (m, 2H, CH_2 -DB), 2.80 - 2.70 (m, 1H, CH), 2.69 - 2.46 (m, 3H, CH), 1.74 - 1.55 (m, 4H, CH_2), 1.50 (q, 1H, $J = 12.0$, CH_2) 1.30 - 1.10 (m, 3H, CH_2).

^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) des *E*-Isomers: $\delta = 140.0$ (CH-DB), 138.0 (Ar- C_q), 132.3 (CH-DB), 129.2 (CH-DB), 128.5 (Ar-CH), 126.8 (Ar-CH), 126.0 (Ar-CH), 113.9 (CH_2 -DB), 47.4 (CH), 46.8 (CH), 46.2 (CH), 45.5 (CH), 34.1 (CH_2), 29.5 (CH_2), 29.3 (CH_2), 27.6 (CH_2).

IR (ATR): $\nu = 3377$ (br), 2948 (ss), 2863 (s), 1704 (m), 1639 (m), 1495 (m), 1449 (s), 1329 (w), 1299 (w), 997 (m), 967 (s) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) 238 (32) [M^+], 147 (46), 133 (68), 129 (48), 105 (60), 91 (100), 77 (62), 67 (56).

HRMS ber. für $C_{18}H_{22}$ (M^+): 238.1722, gef.: 238.1722.

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = +68.0^\circ$ ($c = 0.30$, $CHCl_3$).

Der Enantiomerenüberschuss der Verbindung **109** konnte mittels chiraler HPLC (Chiralcel[®] OJ und Chiralcel[®] OD-H) nicht ermittelt werden.

4-(Toluene-4-sulfonyl)-4-aza-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-8-ene (**102**)¹⁰⁶



Eine Lösung aus 500 mg 4-Aza-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-8-ene (3.69 mmol) in 20 ml CH₂Cl₂ wurde auf 0 °C gekühlt, mit 3.08 g NaOH (77.12 mmol, 20.9 eq.) versetzt und 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach der Zugabe von TsCl (917 mg, 4.81 mmol, 1.3 eq.) wurde 3 h bei RT gerührt. Die Reaktion wurde mit NaCl-Lösung (20 ml) versetzt und das Rohprodukt mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden getrocknet (Na₂SO₄) und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Das Produkt konnte nach Säulenchromatographie (SiO₂, 3 x 25 cm, Hexan/EtOAc 10:1) als weißer Feststoff in einer Ausbeute von 81 % (861 mg, 2.98 mmol) isoliert werden.

Schmelzpunkt: 114 °C

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.63 (d, 2H, *J* = 8.0, Ar-H), 7.30 (d, 2H, *J* = 8.0, Ar-H), 6.00 (s, 2H, CH-DB), 3.15 – 3.08 (m, 2H, CH oder CH₂), 2.84 – 2.79 (m, 5H, CH und CH₂), 2.78 – 2.76 (m, 1H, CH), 2.43 (s, 3H, CH₃), 1.52 (d, 1H, *J* = 8.5, CH), 1.37 (d, 1H, *J* = 8.5, CH).

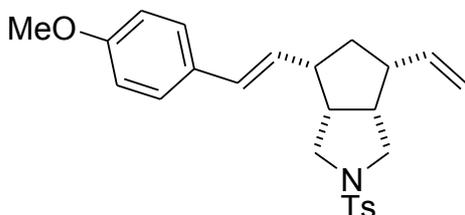
¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 143.2 (Ar-C_q), 135.6 (CH-DB), 133.2 (Ar-C_q), 129.4 (Ar-CH), 127.7 (Ar-CH), 52.3 (CH₂), 50.2 (CH₂), 46.0 (CH), 45.6 (CH), 21.6 (CH₃).

IR (ATR): ν = 2966 (br), 1598 (w), 1475 (w), 1343 (s), 1333 (m), 1164 (ss), 1092 (m), 1041 (m) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) 289 (30) [M⁺], 222 (54), 155 (58) [Ts⁺], 134 (56) [M-Ts⁺], 91 (100) [C₇H₇⁺].

HRMS ber. für C₁₆H₁₉NO₂S (M⁺): 289.1137, gef.: 289.1129.

4-[2-(4-Methoxy-phenyl)-vinyl]-2-(toluene-4-sulfonyl)-6-vinyl-octahydro-cyclopenta[*c*]pyrrole (**114**)



In einem Schlenkrohr wurde unter N₂-Atmosphäre **102** (29 mg, 0.10 mmol) vorgelegt und 1.0 ml CH₂Cl₂ gefolgt von *p*-OMe-Styrol (54 μl, 0.40 mmol, 4 eq.) zugegeben. Der Katalysator [**Ru-21**] (aus Diamin mit 94 % ee, 6.66 mg, 0.008 mmol, 8 Mol%) wurde als Feststoff zugegeben und die Lösung bei RT für 2 h gerührt. Die Reaktion wurde mit Ethylvinylether gestoppt und die flüchtigen Bestandteile am Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (SiO₂, 2.5 x 16 cm,

Cyclohexan/EtOAc 10:1) aufgereinigt, wobei das Produkt als farbloses Öl in einer Ausbeute von 50 % (21 mg, 0.50 mmol, *E/Z* = 14:1) erhalten wurde. Neben dem Produkt konnten in einer weiteren Säulenfraktion 10 mg (0.19 mmol, 19 %) der disubstituierten Verbindung **113** als weißer Feststoff isoliert werden.

R_f: 0.07 (Cyclohexan/EtOAc 10:1)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) des *E*-Isomers: δ = 7.67 (d, 2H, *J* = 8.5, Ar-H), 7.32 – 7.25 (m, 4H, Ar-H), 6.85 (d, 2H, *J* = 8.5, Ar-H), 6.31 (d, 1H, *J* = 16.0, CH-DB), 6.05 (dd, 1H, *J* = 7.0, 16.0, CH-DB), 5.82 (ddd, 1H, *J* = 6.5, 10.5, 17.0, CH-DB), 5.07 (td, 1H, *J* = 1.5, 10.5, CH₂-DB), 5.04 (td, 1H, *J* = 1.5, 17.0, CH₂-DB), 3.82 (s, 3H, CH₃), 3.17 – 3.09 (m, 2H, CH₂), 2.96 – 2.89 (m, 2H, CH₂), 2.83 – 2.64 (m, 4H, CH), 2.43 (s, 3H, CH₃), 1.85 – 1.76 (m, 1H, CH₂), 1.58 (q, 1H, *J* = 12.0, CH₂).

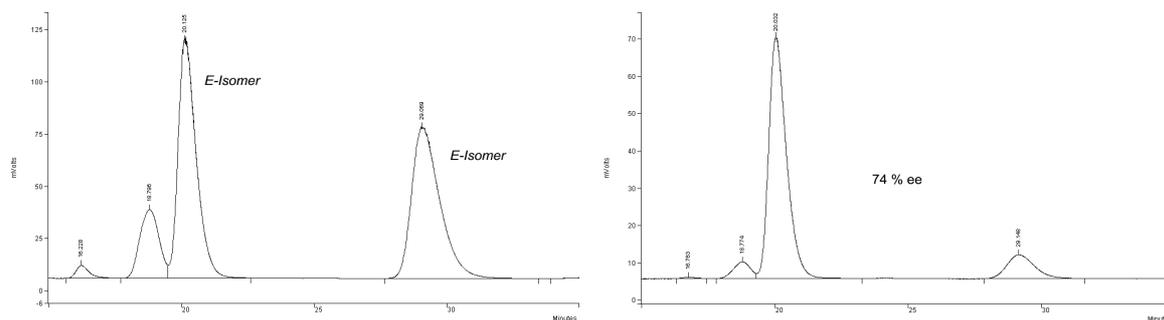
¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) des *E*-Isomers: δ = 159.0 (Ar-C_q), 143.5 (Ar-C_q), 138.0 (CH-DB), 132.0 (Ar-C_q), 130.5 (CH-DB), 130.1 (Ar-C_q), 129.5 (Ar-CH), 128.1 (Ar-CH), 127.6 (CH-DB), 127.3 (Ar-CH), 116.0 (CH₂-DB), 114.0 (Ar-CH), 55.3 (OCH₃), 50.0 (CH₂), 49.8 (CH₂), 46.7 (CH), 46.1 (CH), 45.9 (CH), 45.2 (CH), 35.5 (CH₂), 21.6 (CH₃).

IR (ATR): ν = 2949 (br), 1607 (m), 1511 (s), 1344 (s), 1249 (s), 1175 (m), 1163 (ss), 1107 (w), 1095 (m), 1032 (s), 1007 (w), 972 (w), 918 (w) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) 423 (2) [M⁺], 289 (24), 268 (42) [M-Ts⁺], 222 (60), 155 (48), 135 (32), 121 (34), 91 (100).

HRMS ber. für C₂₅H₂₉NO₃S (M⁺): 423.1868, gef.: 423.1863.

Drehwert: [α]_D²⁰ = -0.2° (c = 0.50, CHCl₃) für eine Probe von 74 % ee (*E*-Isomer).

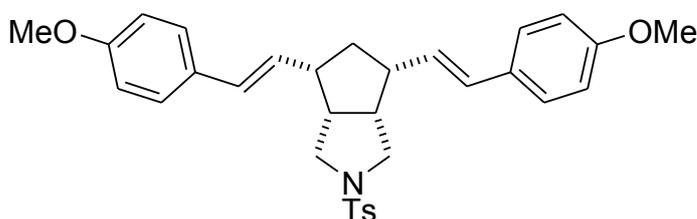


ee: 74 % (*E*-Isomer) (Chiralcel[®] OD-H, Hexan/*i*PrOH 92:8, 0.7 ml/Min, 254 nm):

Zeit [Min]	Fläche	Fläche [%]	Zeit [Min]	Fläche	Fläche [%]
20.13	5413736	40.68 %	20.03	2994820	80.53 %
29.07	5365668	40.31 %	29.15	461023	12.40 %

Die absolute Konfiguration des Produkts wurde nicht ermittelt.

4,6-Bis-[2-(4-methoxy-phenyl)-vinyl]-2-(toluene-4-sulfonyl)-octahydro-cyclopenta[*c*]pyrrole (113)



Nebenprodukt der Reaktion zu Verbindung **114** (siehe dort) als *E,E*-Isomer.

R_f: 0.03 (Cyclohexan/EtOAc 10:1)

Schmelzpunkt: 162 °C

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.67 (d, 2H, *J* = 8.5, Ar-H), 7.33 – 7.25 (m, 6H, Ar-H), 6.86 (d, 4H, *J* = 8.5, Ar-H), 6.34 (d, 2H, *J* = 16.0, CH-DB), 6.09 (dd, 2H, *J* = 7.0, 16.0, CH-DB), 3.82 (s, 6H, OCH₃), 3.25 (dd, 2H, *J* = 3.0, 10.0, CH₂), 2.95 – 2.75 (m, 6H, CH und CH₂), 2.43 (s, 3H, CH₃), 1.93 – 1.84 (m, 1H, CH₂), 1.58 (q, 1H, *J* = 12.0, CH₂).

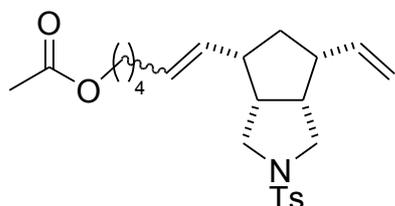
¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 159.0 (Ar-C_q), 143.5 (Ar-C_q), 132.1 (Ar-C_q), 130.5 (CH-DB), 130.1 (Ar-C_q), 129.5 (Ar-CH), 128.1 (Ar-CH), 127.7 (CH-DB), 127.3 (Ar-CH), 114.0 (Ar-CH), 55.3 (OCH₃), 50.0 (CH₂), 46.8 (CH), 45.5 (CH), 36.5 (CH₂), 21.6 (CH₃).

IR (ATR): ν = 3065 (w), 3030 (w), 2998 (w), 2951 (m), 2933 (m), 2854 (w), 2838 (w), 1607 (s), 1511 (ss), 1464 (w), 1344 (s), 1303 (m), 1249 (ss), 1175 (m), 1163 (ss), 1107 (w), 1094 (m), 1032 (s), 972 (w), 918 (w) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) 529 (4) [M⁺], 374 (100) [M-Ts⁺], 121 (96).

HRMS ber. für C₃₂H₃₅NO₄S (M⁺): 529.2287, gef.: 529.2282.

Acetic acid 6-[2-(toluene-4-sulfonyl)-6-vinyl-octahydro-cyclopenta[*c*]pyrrol-4-yl]-hex-5-enyl ester (115)



In einem Schlenkrohr wurde unter N₂-Atmosphäre **102** (29 mg, 0.10 mmol) vorgelegt und 1.0 ml CH₂Cl₂ gefolgt von Essigsäurehex-5-enylester (14 mg, 0.10 mmol, 1 eq.) zugegeben. Der Katalysator [**Ru-21**] (aus Diamin mit 94 % ee, 6.66 mg, 0.008 mmol, 8 Mol%) wurde als

Feststoff hinzugefügt und die Lösung bei RT für 2 h gerührt. Die Reaktion wurde mit Ethylvinylether gestoppt und die flüchtigen Bestandteile am Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (SiO₂, 2.5 x 14 cm, Cyclohexan/EtOAc

10:1) aufgereinigt, wobei das Produkt als farbloses Öl in einer Ausbeute von 32 % (14 mg, 0.032 mmol) erhalten wurde. Die NMR-Spektren zeigen das Produkt als Mischung zweier Isomere, nach momentanen Erkenntnisstand *E* und *Z* im Verhältnis von 3:2.

R_f: 0.34 (Cyclohexan/EtOAc 3:1)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) der Mischung: δ = 7.69 – 7.65 (m, 2H, Ar-H), 7.32 (d, 2H, *J* = 8.0, Ar-H), 5.82 – 5.71 (m, 1H, CH-DB), 5.46 – 5.28 (m, 2H, CH-DB), 5.06 – 4.96 (m, 2H, CH₂-DB), 4.09 – 4.02 (m, 2H, CH₂-OAc), 3.10 (dd, 0.34H, *J* = 4.0, 10.0, CH₂), 3.04 – 2.98 (m, 1.64H, CH₂), 2.96 – 2.80 (m, 2.36H, CH und CH₂), 2.76 – 2.52 (m, 3.64H, CH und CH₂), 2.44 (s, 3H, CH₃-Ts), 2.07 – 1.98 (m, 5H, CH₃ und CH₂), 1.74 – 1.57 (m, 4H, CH₂), 1.47 – 1.35 (m, 2H, CH₂).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) der Mischung: δ = 171.3 und 171.2 (C=O), 143.5 und 143.5 (Ar-C_q), 138.0 und 137.9 (CH-DB), 132.0 und 131.9 (Ar-C_q), 131.3 und 131.2 (CH-DB), 130.1 und 130.0 (CH-DB), 129.5 und 129.5 (Ar-CH), 128.1 (Ar-CH), 115.9 und 115.8 (CH₂-DB), 64.4 und 64.3 (CH₂-OAc), 49.9 und 49.9 und 49.8 (2 x CH₂), 46.5 und 46.3 und 46.1 und 46.0 und 45.9 und 45.7 und 44.6 und 39.3 (4 x CH), 36.6 und 35.1 und 32.2 und 28.2 und 28.1 und 27.3 und 25.9 und 25.8 (4 x CH₂), 21.6 (CH₃-Ts), 21.1 und 21.0 (CH₃).

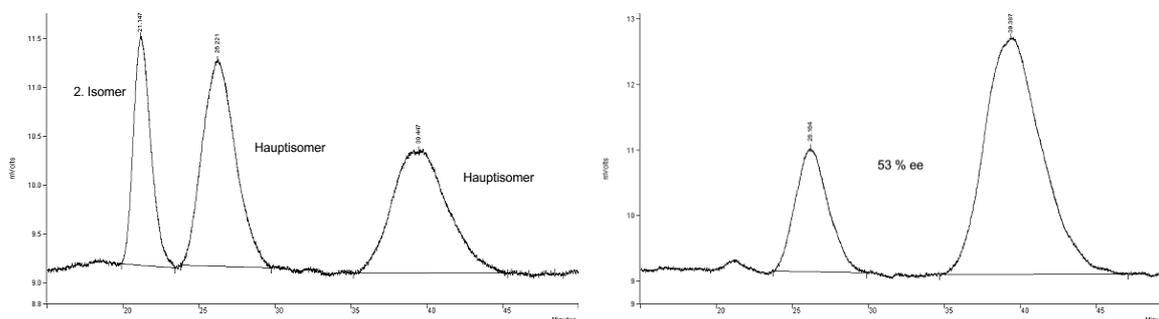
IR (ATR): ν = 2940 (s), 2858 (m), 1737 (ss), 1346 (s), 1241 (s), 1163 (ss), 1095 (m), 1034 (m) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) 431 (2) [M⁺], 276 (84) [M-Ts⁺], 222 (100), 155 (40) [Ts⁺], 91 (52).

HRMS ber. für C₂₄H₃₃NO₄S (M⁺): 431.2130, gef.: 431.2121.

Drehwert: [α]_D²⁰ = +5.5° (c = 0.40, CHCl₃) der Mischung.

ee: 53 % (Hauptisomer) (Chiralcel® OJ, Hexan/*i*PrOH 90:10, 1.0 ml/Min, 254 nm):

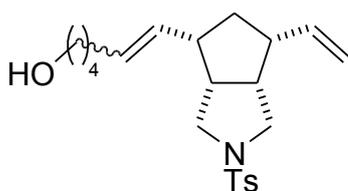


Zeit [Min]	Fläche	Fläche [%]	Zeit [Min]	Fläche	Fläche [%]
26.22	321593	38.66 %	26.10	280826	23.71
39.45	321401	38.63 %	39.46	903356	76.29

Der angegebene Enantiomerenüberschuss wurde über die HPLC-Analyse des geschützten Alkohols **123** ermittelt. Die Bestimmung des Enantiomerenüberschusses des 2. Isomers war nicht möglich.

Die absolute Konfiguration des Produkts wurde nicht ermittelt.

6-[2-(Toluene-4-sulfonyl)-6-vinyl-octahydro-cyclopenta[*c*]pyrrol-4-yl]-hex-5-en-1-ol (123)



115 (6 mg, 0.014 mmol) wurde in 500 μ l EtOH gelöst und mit 28 μ l (0.056 mmol, 4 eq.) einer 2 M NaOH-Lösung versetzt. Nach Rühren bei RT für 2 h wurde die Lösung mit Trockeneis neutralisiert und mit 10 ml CH_2Cl_2 versetzt. Die organische Phase wurde mit Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und am Vakuum eingengt. Säulenchromatographie (SiO_2 , 2.5 x 8 cm, Cyclohexan/EtOAc) lieferte wenige mg des Produkts als farbloses Öl. Während bei der racemischen Referenzprobe die beiden Isomere zusammen erhalten wurden, konnte bei der hier beschriebenen Reaktion ein Hauptisomer isoliert werden. Eine Zuordnung (*E* oder *Z*) war jedoch auf Basis des ^1H NMR-Spektrums nicht möglich.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) des Hauptisomers: δ = 7.67 (d, 2H, J = 8.0, Ar-H), 7.32 (d, 2H, J = 8.0, Ar-H), 5.78 (ddd, 1H, J = 6.5, 10.5, 17.0, CH-DB), 5.46 – 5.35 (m, 2H, CH-DB), 5.06 – 4.98 (m, 2H, CH_2 -DB), 3.66 (dt, 2H, J = 1.0, 6.5, CH_2 -OH), 3.12 – 3.04 (m,

2H, CH₂), 2.92 – 2.85 (m, 2H, CH₂), 2.72 – 2.55 (m, 4H, CH), 2.44 (s, 3H, CH₃), 2.08 – 2.00 (m, 2H, CH₂), 1.74 – 1.40 (m, 6H, CH₂).

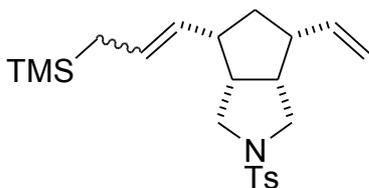
¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) der Hauptisomers: δ = 143.5 (Ar-C_q), 138.1 (CH-DB), 131.9 (Ar-C_q), 131.5 (CH-DB), 129.9 (CH-DB), 129.5 (Ar-CH), 128.1 (Ar-CH), 115.8 (CH₂-DB), 62.9 (CH₂-OH), 50.0 (CH₂), 49.9 (CH₂), 46.2 (CH), 46.0 (CH), 45.8 (CH), 44.6 (CH), 35.1 (CH₂), 32.3 (CH₂), 32.2 (CH₂), 25.5 (CH₂), 21.6 (CH₃).

IR (ATR): ν = 2934 (ss), 2859 (s), 1345 (s), 1162 (ss), 1095 (m) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) 389 (1) [M⁺], 234 (100) [M-Ts⁺], 222 (84), 155 (30) [Ts⁺], 91 (58).

HRMS ber. für C₂₂H₃₁NO₃S (M⁺): 389.2025, gef.: 389.2018.

2-(Toluene-4-sulfonyl)-4-(3-trimethylsilanyl-propenyl)-6-vinyl-octahydro-cyclopenta[*c*]pyrrole (116)



In einem Schlenkrohr wurde unter N₂-Atmosphäre **102** (29 mg, 0.10 mmol) vorgelegt und 1.0 ml CH₂Cl₂ gefolgt von Allyltrimethylsilan (23 mg, 0.20 mmol, 2 eq.) zugegeben. Der Katalysator [**Ru-21**] (aus Diamin mit 94 % ee, 6.66 mg, 0.008 mmol, 8 Mol%) wurde als Feststoff hinzugefügt und die Lösung bei RT für 2 h gerührt. Die Reaktion wurde mit Ethylvinylether gestoppt und die flüchtigen Bestandteile am Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (SiO₂, 2.5 x 14 cm, Cyclohexan/EtOAc 25:1) aufgereinigt, wobei das Produkt als farbloses Öl in einer Ausbeute von 89 % (36 mg, 0.089 mmol) erhalten wurde. Die NMR-Spektren zeigen das Produkt als Mischung zweier Isomere, nach momentanen Erkenntnisstand *E* und *Z* im Verhältnis von 3:2.

R_f: 0.50 (Cyclohexan/EtOAc 3:1)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) der Mischung: δ = 7.69 – 7.65 (m, 2H, Ar-H), 7.35 – 7.29 (m, 2H, Ar-H), 5.82 – 5.70 (m, 1H, CH-DB), 5.49 – 5.33 (m, 1H, CH-DB), 5.21 – 5.13 (m, 1H, CH-DB), 5.05 – 4.95 (m, 2H, CH₂-DB), 3.13 (dd, 0.38H, *J* = 4.5, 10.0, CH₂), 3.04 – 2.50 (m, 7.62H, CH and CH₂), 2.43 (s, 3H, CH₃-Ts), 1.71 – 1.61 (m, 1H, CH₂), 1.47 – 1.33 (m, 3H, CH₂), -0.2 (s, 9H, CH₃-TMS).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) der Mischung: δ = 143.5 und 143.4 (Ar-C_q), 138.1 und 138.1 (CH-DB), 132.1 und 132.0 (Ar-C_q), 129.5 (Ar-CH), 128.1 (Ar-CH), 127.9 und

127.7 und 127.5 und 127.0 (2 x CH-DB), 115.8 und 115.7 (CH₂-DB), 50.0 und 49.9 und 49.8 (2 x CH₂), 46.5 und 46.4 und 46.1 und 46.0 und 45.9 und 45.6 und 44.9 und 39.0 (4 x CH), 36.6 und 35.3 (CH₂), 22.9 und 19.1 (CH₂), 21.6 (CH₃-Ts), -1.8 und -1.9 (CH₃-TMS).

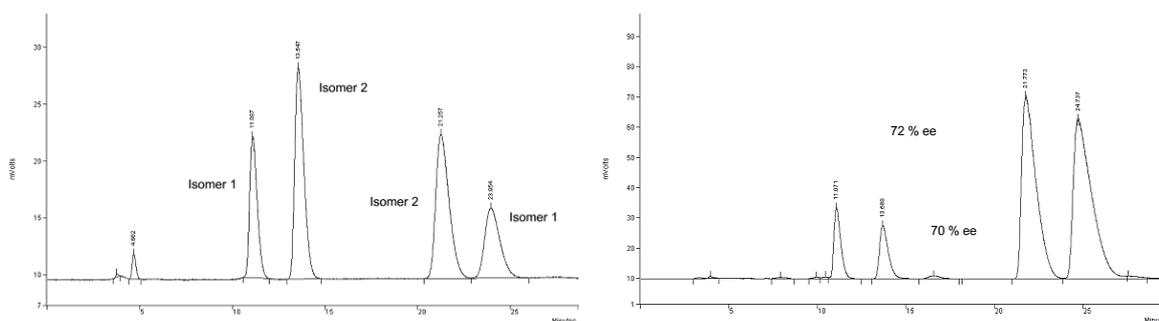
IR (ATR): $\nu = 2951$ (s), 1640 (w), 1598 (w), 1479 (m), 1348 (s), 1247 (s), 1163 (ss), 1095 (s), 1033 (w), 1009 (m) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) 403 (6) [M⁺], 388 (42), 248 (56) [M-Ts⁺], 222 (32), 180 (60), 91 (52), 73 (100).

HRMS ber. für C₂₂H₃₃NO₂SSi (M⁺): 403.2001, gef.: 403.1993.

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = +227.5^\circ$ (c = 0.12, CHCl₃) der Mischung.

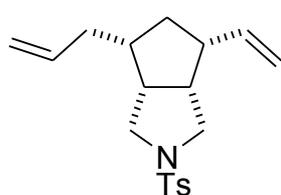
ee: 72 % (Isomer 1) und 70 % (Isomer 2) (Chiralcel® OJ, Hexan/*i*PrOH 90:10, 1.0 ml/Min, 254 nm):



Zeit [Min]	Fläche	Fläche [%]	Zeit [Min]	Fläche	Fläche [%]
11.09	353352	17.61	11.07	639678	7.43
13.55	635281	31.65	13.69	615616	7.15
21.26	632346	31.51	21.77	3459179	40.17
23.95	354849	17.68	24.74	3897379	45.26

Die absolute Konfiguration des Produkts wurde nicht ermittelt.

4-Allyl-2-(toluene-4-sulfonyl)-6-vinyl-octahydro-cyclopenta[*c*]pyrrole (117)



116 (18 mg, 0.0446 mmol) wurde in 2 ml CH₂Cl₂ gelöst und Trifluoressigsäure (51 mg, 0.446 mmol, 10 eq.) zugegeben. Nach 2 h Rühren bei RT wurden die flüchtigen Bestandteile am Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (SiO₂, 2.5 x 10 cm, Cyclohexan/EtOAc 15:1) gereinigt. Auf diesem Weg konnten 9 mg (0.0272 mmol,

61 %) Produkt als farbloses Öl erhalten werden.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.68 (d, 2H, *J* = 8.0, Ar-H), 7.33 (d, 2H, *J* = 8.0, Ar-H), 5.80 – 5.67 (m, 2H, CH-DB), 5.05 – 4.94 (m, 4H, CH₂-DB), 3.06 – 2.89 (m, 4H, CH₂), 2.75 – 2.53 (m, 3H, CH), 2.44 (s, 3H, CH₃), 2.13 – 1.95 (m, 3H, CH und CH₂), 1.72 (td, 1H, *J* = 5.5, 12.0, CH₂), 1.21 (dd, 1H, *J* = 12.0, 24.5, CH₂).

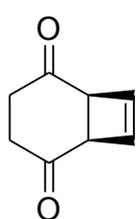
¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 143.5 (Ar-C_q), 138.2 (CH-DB), 137.4 (CH-DB), 132.0 (Ar-C_q), 129.5 (Ar-CH), 128.1 (Ar-CH), 115.7 (CH₂-DB), 115.5 (CH₂-DB), 49.8 (CH₂), 49.0 (CH₂), 45.9 (CH), 45.6 (CH), 44.9 (CH), 41.6 (CH), 35.7 (CH₂), 34.9 (CH₂), 21.6 (CH₃).

IR (ATR): ν = 2943 (m), 2926 (m), 2854 (m), 1640 (w), 1597 (w), 1480 (w), 1345 (s), 1305 (w), 1163 (ss), 1095 (m) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) 331 (18) [M⁺], 222 (76), 176 (100) [M-Ts⁺], 155 (52) [Ts⁺], 91 (76).

HRMS ber. für C₁₉H₂₅NO₂S (M⁺): 331.1606, gef.: 331.1604.

Bicyclo[4.2.0]oct-7-ene-2,5-dione (103)¹⁰⁷



5,6-Dichloro-cyclohex-2-ene-1,4-dion (466 mg, 2.6 mmol) wurde in einem Fotoreaktor in 300 ml CH₂Cl₂ gelöst, die Lösung mit Acetylgas gesättigt und im Eisbad auf 0 °C gekühlt. Nach 45 Min Bestrahlung mit einer 500 W Quecksilberdampfampe bei 0 °C wurde die Lösung am Vakuum auf 30 ml reduziert und mit Zinkstaub (1.7 g, 26 mmol, 10 eq.) sowie tropfenweise mit 2.5 ml (Überschuss) Essigsäure versetzt. Nach Rühren bei RT über Nacht wurde der Feststoff über Celite abfiltriert und mit CH₂Cl₂ nachgewaschen. Das Lösungsmittel und die Essigsäure wurden durch mehrmalige azeotrope Destillation mit Toluol entfernt. Nach Vorreinigung über eine Filtersäule (SiO₂, 2.5 x 10 cm) konnte das Produkt (263 mg, 1.93 mmol) über eine Kugelrohrdestillation (0.8 mbar, 115 °C) als farbloses Öl erhalten werden. Eine Ausbeute kann hier nicht angegeben werden, da sowohl die Filtersäule als auch die Kugelrohrdestillation zusammen mit Rohprodukten aus anderen Versuchen durchgeführt wurden.

Siedepunkt: 115 °C bei 0.8 mbar

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 6.33 (s, 2H, CH-DB), 3.80 (s, 2H, CH), 3.05 – 2.94 (m, 2H, CH₂), 2.69 – 2.58 (m, 2H, CH₂).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 207.0$ (C=O), 139.3 (CH-DB), 54.5 (CH), 37.3 (CH_2).

IR (ATR): $\nu = 1700$ (ss), 1424 (s), 1304 (m), 1262 (s), 1169 (s), 1145 (m), 1122 (w), 1073 (w) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) 136 (32) [M^+], 108 (44), 94 (40), 79 (50), 66 (32), 52 (100).

HRMS ber. für $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ (M^+): 136.0524, gef.: 136.0524.

IV. Anhang

1. Abkürzungsverzeichnis

abs.	absolut
Ac	Acetyl
Ar	Aromat
ARCM	asymmetrische Ringschlussmetathese
AROM/CM	asymmetrische Ringöffnungskreuzmetathese
AROM/RCM	asymmetrische Ringöffnungs-Ringschlussmetathese
ber.	berechnet
br	breit
bs	breites Singulett
Bu	Butyl
CM	Kreuzmetathese
Cy	Cyclohexyl
d	Dublett
DB	Doppelbindung
DC	Dünnschichtchromatographie
DEDAM	Diethyldiallylmalonat
dest.	destilliert
DIBAH	Diisobutylaluminiumhydrid
ee	Enantiomerenüberschuss
eq.	Äquivalente
Et	Ethyl
FG	funktionelle Gruppe
gef.	gefunden
h	Stunde
HRMS	hochauflösende Massenspektrometrie
<i>i</i>	iso
IR	Infrarotspektroskopie
<i>J</i>	Kopplungskonstante
LAH	Lithiumaluminiumhydrid
LM	Lösemittel

m	Multiplett / mittel
M	Molar
Me	Methyl
Mes	Mesityl
Min	Minute
MS	Massenspektrometrie
MTBE	Methyl- <i>tert</i> -butylether
NHC	<i>N</i> -heterocyclisches Carben
NMR	Kernspinresonanz
nOe	Kern-Overhauser-Effekt
P	Produkt
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
Pr	Propyl
Py, py	Pyridin
q	Quartett
quant.	quantitativ
R	Rest
RCM	Ringschlussmetathese
R _f	Retentionsfaktor
ROM/CM	Ringöffnungskreuzmetathese
RT	Raumtemperatur
s	Singulett / stark
sep	Septett
SM	Startmaterial
ss	sehr stark
t	Triplett
<i>tert</i>	tertiär
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl
Ts	Tosyl

2. Kristallographische Daten

2.1 Verbindung [Ru-19]

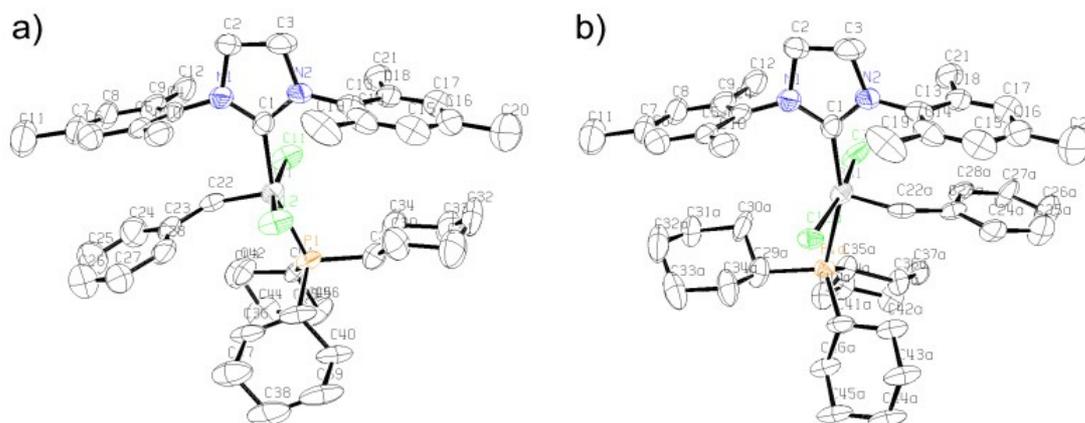


Table 1. Crystal data and structure refinement for eibauer1.

Identification code	eibauer1
Empirical formula	C ₄₄ H ₆₃ Cl ₂ N ₄ P Ru
Formula weight	850.92
Temperature	150(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	Pbca
Unit cell dimensions	a = 15.2089(4) Å α = 90°. b = 23.1044(11) Å β = 90°. c = 24.6192(7) Å γ = 90°.
Volume	8651.0(5) Å ³
Z	8
Density (calculated)	1.307 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.558 mm ⁻¹
F(000)	3584
Crystal size	0.32 x 0.24 x 0.16 mm ³

Theta range for data collection	2.94 to 25.00°.
Index ranges	-18<=h<=17, -27<=k<=26, -29<=l<=28
Reflections collected	47562
Independent reflections	7494 [R(int) = 0.1251]
Completeness to theta = 25.00°	98.4 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.925 and 0.895
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7494 / 582 / 730
Goodness-of-fit on F ²	0.929
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0531, wR2 = 0.0831
R indices (all data)	R1 = 0.1526, wR2 = 0.0966
Largest diff. peak and hole	0.664 and -0.358 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for eibauer1. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
N(1)	416(2)	2248(3)	2661(2)	49(1)
N(2)	3754(3)	3131(3)	2872(2)	48(1)
C(1)	3845(3)	2575(3)	3033(2)	40(2)
C(2)	3078(4)	2590(3)	2186(2)	66(2)
C(3)	3205(3)	3204(3)	2387(2)	63(2)
C(4)	3219(4)	1647(3)	2660(2)	48(2)
C(5)	2439(4)	1455(3)	2926(2)	47(2)
C(6)	2211(3)	879(3)	2870(2)	63(2)
N(6)	2211(3)	879(3)	2870(2)	63(2)
C(7)	2737(4)	520(3)	2558(3)	65(2)
C(8)	3471(3)	702(3)	2302(2)	57(2)
N(8)	3471(3)	702(3)	2302(2)	57(2)
C(9)	3716(4)	1258(4)	2356(2)	58(2)

C(10)	1890(3)	1860(3)	3245(2)	55(2)
C(11)	2453(4)	-98(3)	2488(3)	98(3)
C(12)	4530(3)	1442(3)	2051(2)	67(2)
C(13)	4019(4)	3641(3)	3169(2)	42(2)
C(14)	3439(4)	3866(3)	3547(3)	57(2)
C(15)	3642(4)	4358(3)	3808(2)	65(2)
N(15)	3642(4)	4358(3)	3808(2)	65(2)
C(16)	4371(5)	4655(3)	3688(3)	72(2)
C(17)	4954(4)	4459(3)	3280(2)	70(2)
N(17)	4954(4)	4459(3)	3280(2)	70(2)
C(18)	4774(4)	3943(3)	3025(2)	48(2)
C(19)	2572(3)	3586(3)	3683(2)	81(2)
C(20)	4562(5)	5209(3)	3976(2)	111(3)
C(21)	5382(3)	3739(3)	2592(2)	64(2)
Ru(1)	4587(1)	2281(1)	3673(1)	40(1)
Cl(1)	5770(5)	2239(7)	3022(5)	54(4)
Cl(2)	3515(3)	2530(2)	4282(2)	56(1)
P(1)	5715(1)	2218(2)	4359(1)	39(1)
C(22)	4517(5)	1504(4)	3544(3)	41(2)
C(23)	4042(6)	1020(5)	3774(4)	58(3)
C(24)	4273(7)	462(6)	3605(5)	86(4)
C(25)	3852(11)	-18(9)	3832(6)	114(5)
C(26)	3200(9)	51(6)	4222(6)	121(5)
C(27)	2983(7)	607(6)	4392(4)	101(4)
C(28)	3393(6)	1104(5)	4177(4)	70(3)
C(29)	6218(6)	2930(4)	4473(4)	53(3)
C(30)	5531(8)	3396(5)	4557(5)	71(4)
C(31)	5958(9)	3961(6)	4754(6)	96(5)
C(32)	6623(10)	4164(7)	4331(8)	100(5)
C(33)	7306(8)	3697(6)	4215(6)	86(4)
C(34)	6883(6)	3122(5)	4043(4)	62(3)
C(35)	5240(9)	2049(6)	5034(4)	57(4)
C(36)	5016(9)	1425(6)	5097(4)	65(4)

C(37)	4462(6)	1289(6)	5587(4)	88(4)
C(38)	4812(12)	1530(9)	6102(7)	84(5)
C(39)	5107(11)	2143(8)	6036(4)	78(4)
C(40)	5674(6)	2265(6)	5546(3)	64(3)
C(41)	6652(6)	1739(5)	4235(6)	34(3)
C(42)	6463(6)	1126(5)	4065(4)	51(3)
C(43)	7277(6)	793(5)	3878(4)	66(3)
C(44)	7947(10)	809(8)	4335(8)	80(5)
C(45)	8178(9)	1428(7)	4484(11)	69(5)
C(46)	7357(6)	1750(6)	4682(4)	60(3)
Cl(1A)	5760(9)	2204(10)	3051(7)	67(5)
Cl(2A)	3272(4)	2212(2)	4295(2)	38(1)
P(1A)	5263(2)	1627(2)	4362(1)	35(1)
C(22A)	4817(6)	2926(5)	4042(4)	32(3)
C(23A)	5568(7)	3352(5)	4102(4)	38(3)
C(24A)	5505(8)	3802(6)	4473(5)	47(3)
C(25A)	6177(8)	4211(7)	4530(6)	60(4)
C(26A)	6974(9)	4151(7)	4229(6)	62(5)
C(27A)	7034(8)	3694(6)	3866(5)	55(4)
C(28A)	6340(6)	3298(5)	3787(4)	41(3)
C(29A)	4842(6)	870(6)	4229(4)	58(4)
C(30A)	4937(9)	738(6)	3615(5)	67(4)
C(31A)	4710(9)	92(6)	3515(6)	83(4)
C(32A)	3749(12)	-6(12)	3713(8)	94(5)
C(33A)	3689(9)	131(7)	4329(7)	78(4)
C(34A)	3915(7)	767(6)	4445(6)	71(4)
C(35A)	6447(8)	1527(6)	4254(9)	43(4)
C(36A)	6972(7)	2024(6)	4531(6)	44(4)
C(37A)	7965(6)	2018(6)	4354(5)	47(3)
C(38A)	8388(12)	1440(8)	4503(13)	53(5)
C(39A)	7880(10)	937(10)	4247(9)	56(5)
C(40A)	6908(7)	955(6)	4434(5)	52(3)
C(41A)	5032(15)	1769(6)	5081(5)	48(4)

C(42A)	5164(9)	2370(6)	5285(5)	55(4)
C(43A)	4839(10)	2478(7)	5857(4)	68(4)
C(44A)	5230(13)	2046(8)	6250(5)	63(4)
C(45A)	5070(14)	1435(10)	6059(7)	59(5)
C(46A)	5363(9)	1331(6)	5478(4)	56(3)

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$] for eibauer1.

N(1)-C(1)	1.356(6)
N(1)-C(4)	1.419(7)
N(1)-C(2)	1.502(6)
N(2)-C(1)	1.353(7)
N(2)-C(13)	1.443(7)
N(2)-C(3)	1.468(6)
C(1)-Ru(1)	2.053(5)
C(2)-C(3)	1.516(8)
C(4)-C(9)	1.394(8)
C(4)-C(5)	1.427(7)
C(5)-C(6)	1.383(8)
C(5)-C(10)	1.479(7)
C(6)-C(7)	1.385(7)
C(7)-C(8)	1.347(7)
C(7)-C(11)	1.503(8)
C(8)-C(9)	1.345(8)
C(9)-C(12)	1.509(6)
C(13)-C(14)	1.383(7)
C(13)-C(18)	1.389(7)
C(14)-C(15)	1.343(8)
C(14)-C(19)	1.507(7)
C(15)-C(16)	1.337(8)
C(16)-C(17)	1.416(8)
C(16)-C(20)	1.490(8)
C(17)-C(18)	1.374(7)

C(18)-C(21)	1.488(6)
Ru(1)-C(22A)	1.781(12)
Ru(1)-C(22)	1.825(10)
Ru(1)-Cl(2)	2.287(5)
Ru(1)-Cl(1A)	2.358(14)
Ru(1)-P(1)	2.411(2)
Ru(1)-Cl(1)	2.412(10)
Ru(1)-P(1A)	2.492(3)
Ru(1)-Cl(2A)	2.525(5)
P(1)-C(41)	1.830(9)
P(1)-C(29)	1.836(10)
P(1)-C(35)	1.854(9)
C(22)-C(23)	1.447(13)
C(23)-C(24)	1.400(11)
C(23)-C(28)	1.412(10)
C(24)-C(25)	1.399(14)
C(25)-C(26)	1.388(12)
C(26)-C(27)	1.391(12)
C(27)-C(28)	1.410(11)
C(29)-C(30)	1.513(11)
C(29)-C(34)	1.530(10)
C(30)-C(31)	1.537(12)
C(31)-C(32)	1.525(13)
C(32)-C(33)	1.524(13)
C(33)-C(34)	1.536(11)
C(35)-C(36)	1.489(12)
C(35)-C(40)	1.508(11)
C(36)-C(37)	1.504(11)
C(37)-C(38)	1.483(13)
C(38)-C(39)	1.494(14)
C(39)-C(40)	1.511(12)
C(41)-C(42)	1.505(11)
C(41)-C(46)	1.536(11)

C(42)-C(43)	1.527(10)
C(43)-C(44)	1.520(13)
C(44)-C(45)	1.516(13)
C(45)-C(46)	1.533(14)
P(1A)-C(35A)	1.835(11)
P(1A)-C(41A)	1.836(12)
P(1A)-C(29A)	1.891(14)
C(22A)-C(23A)	1.514(14)
C(23A)-C(24A)	1.386(12)
C(23A)-C(28A)	1.413(10)
C(24A)-C(25A)	1.400(13)
C(25A)-C(26A)	1.426(12)
C(26A)-C(27A)	1.387(13)
C(27A)-C(28A)	1.409(12)
C(29A)-C(34A)	1.525(11)
C(29A)-C(30A)	1.550(11)
C(30A)-C(31A)	1.550(13)
C(31A)-C(32A)	1.558(14)
C(32A)-C(33A)	1.552(15)
C(33A)-C(34A)	1.537(13)
C(35A)-C(36A)	1.554(13)
C(35A)-C(40A)	1.562(14)
C(36A)-C(37A)	1.571(11)
C(37A)-C(38A)	1.527(15)
C(38A)-C(39A)	1.531(14)
C(39A)-C(40A)	1.549(15)
C(41A)-C(42A)	1.492(13)
C(41A)-C(46A)	1.494(14)
C(42A)-C(43A)	1.511(12)
C(43A)-C(44A)	1.514(13)
C(44A)-C(45A)	1.507(14)
C(45A)-C(46A)	1.516(14)
C(1)-N(1)-C(4)	130.3(5)

C(1)-N(1)-C(2)	113.5(6)
C(4)-N(1)-C(2)	116.2(5)
C(1)-N(2)-C(13)	126.8(5)
C(1)-N(2)-C(3)	113.9(5)
C(13)-N(2)-C(3)	118.5(5)
N(2)-C(1)-N(1)	106.4(5)
N(2)-C(1)-Ru(1)	126.5(4)
N(1)-C(1)-Ru(1)	126.8(5)
N(1)-C(2)-C(3)	101.2(5)
N(2)-C(3)-C(2)	103.4(5)
C(9)-C(4)-N(1)	121.2(6)
C(9)-C(4)-C(5)	119.8(7)
N(1)-C(4)-C(5)	118.6(6)
C(6)-C(5)-C(4)	117.5(6)
C(6)-C(5)-C(10)	121.4(6)
C(4)-C(5)-C(10)	121.1(7)
C(5)-C(6)-C(7)	119.1(6)
C(8)-C(7)-C(6)	123.5(7)
C(8)-C(7)-C(11)	118.7(7)
C(6)-C(7)-C(11)	117.8(6)
C(9)-C(8)-C(7)	118.7(6)
C(8)-C(9)-C(4)	121.3(6)
C(8)-C(9)-C(12)	116.6(6)
C(4)-C(9)-C(12)	122.0(7)
C(14)-C(13)-C(18)	120.6(6)
C(14)-C(13)-N(2)	117.9(6)
C(18)-C(13)-N(2)	120.8(6)
C(15)-C(14)-C(13)	119.6(6)
C(15)-C(14)-C(19)	117.2(6)
C(13)-C(14)-C(19)	123.2(7)
C(16)-C(15)-C(14)	121.3(7)
C(15)-C(16)-C(17)	120.8(7)
C(15)-C(16)-C(20)	119.8(8)

C(17)-C(16)-C(20)	119.4(7)
C(18)-C(17)-C(16)	118.5(6)
C(17)-C(18)-C(13)	119.0(6)
C(17)-C(18)-C(21)	118.5(6)
C(13)-C(18)-C(21)	122.5(6)
C(22A)-Ru(1)-C(22)	157.4(4)
C(22A)-Ru(1)-C(1)	102.9(4)
C(22)-Ru(1)-C(1)	99.2(3)
C(22A)-Ru(1)-Cl(2)	66.1(3)
C(22)-Ru(1)-Cl(2)	108.6(3)
C(1)-Ru(1)-Cl(2)	91.57(18)
C(22A)-Ru(1)-Cl(1A)	104.2(6)
C(22)-Ru(1)-Cl(1A)	81.8(6)
C(1)-Ru(1)-Cl(1A)	86.7(5)
Cl(2)-Ru(1)-Cl(1A)	169.6(6)
C(22A)-Ru(1)-P(1)	63.5(3)
C(22)-Ru(1)-P(1)	96.0(2)
C(1)-Ru(1)-P(1)	161.47(19)
Cl(2)-Ru(1)-P(1)	93.67(13)
Cl(1A)-Ru(1)-P(1)	85.0(4)
C(22A)-Ru(1)-Cl(1)	103.1(5)
C(22)-Ru(1)-Cl(1)	83.6(5)
C(1)-Ru(1)-Cl(1)	85.0(3)
Cl(2)-Ru(1)-Cl(1)	167.7(4)
Cl(1A)-Ru(1)-Cl(1)	2.3(10)
P(1)-Ru(1)-Cl(1)	86.1(3)
C(22A)-Ru(1)-P(1A)	94.6(3)
C(22)-Ru(1)-P(1A)	63.0(2)
C(1)-Ru(1)-P(1A)	161.6(2)
Cl(2)-Ru(1)-P(1A)	90.06(14)
Cl(1A)-Ru(1)-P(1A)	94.8(5)
P(1)-Ru(1)-P(1A)	36.28(10)
Cl(1)-Ru(1)-P(1A)	96.9(4)

C(22A)-Ru(1)-Cl(2A)	84.2(3)
C(22)-Ru(1)-Cl(2A)	89.8(3)
C(1)-Ru(1)-Cl(2A)	92.90(18)
Cl(2)-Ru(1)-Cl(2A)	18.84(16)
Cl(1A)-Ru(1)-Cl(2A)	171.5(5)
P(1)-Ru(1)-Cl(2A)	97.78(14)
Cl(1)-Ru(1)-Cl(2A)	172.7(4)
P(1A)-Ru(1)-Cl(2A)	82.90(15)
C(41)-P(1)-C(29)	104.1(5)
C(41)-P(1)-C(35)	109.0(7)
C(29)-P(1)-C(35)	102.4(5)
C(41)-P(1)-Ru(1)	118.3(4)
C(29)-P(1)-Ru(1)	110.4(3)
C(35)-P(1)-Ru(1)	111.3(4)
C(23)-C(22)-Ru(1)	136.2(8)
C(24)-C(23)-C(28)	120.8(10)
C(24)-C(23)-C(22)	118.0(10)
C(28)-C(23)-C(22)	121.1(10)
C(25)-C(24)-C(23)	119.7(12)
C(26)-C(25)-C(24)	120.8(15)
C(25)-C(26)-C(27)	118.9(13)
C(26)-C(27)-C(28)	122.3(11)
C(27)-C(28)-C(23)	117.4(10)
C(30)-C(29)-C(34)	110.3(9)
C(30)-C(29)-P(1)	111.7(7)
C(34)-C(29)-P(1)	115.4(7)
C(29)-C(30)-C(31)	110.8(10)
C(32)-C(31)-C(30)	109.1(11)
C(33)-C(32)-C(31)	111.2(14)
C(32)-C(33)-C(34)	112.3(11)
C(29)-C(34)-C(33)	109.7(9)
C(36)-C(35)-C(40)	109.4(10)
C(36)-C(35)-P(1)	112.8(8)

C(40)-C(35)-P(1)	120.6(8)
C(35)-C(36)-C(37)	114.5(11)
C(38)-C(37)-C(36)	113.9(11)
C(37)-C(38)-C(39)	111.8(16)
C(38)-C(39)-C(40)	115.7(13)
C(35)-C(40)-C(39)	110.8(9)
C(42)-C(41)-C(46)	110.4(10)
C(42)-C(41)-P(1)	117.8(7)
C(46)-C(41)-P(1)	114.5(8)
C(41)-C(42)-C(43)	113.8(8)
C(44)-C(43)-C(42)	108.0(10)
C(45)-C(44)-C(43)	111.0(16)
C(44)-C(45)-C(46)	110.3(13)
C(45)-C(46)-C(41)	109.5(10)
C(35A)-P(1A)-C(41A)	110.5(10)
C(35A)-P(1A)-C(29A)	101.0(6)
C(41A)-P(1A)-C(29A)	105.4(6)
C(35A)-P(1A)-Ru(1)	112.5(7)
C(41A)-P(1A)-Ru(1)	118.0(5)
C(29A)-P(1A)-Ru(1)	107.7(4)
C(23A)-C(22A)-Ru(1)	137.8(7)
C(24A)-C(23A)-C(28A)	118.9(10)
C(24A)-C(23A)-C(22A)	120.0(10)
C(28A)-C(23A)-C(22A)	121.1(9)
C(23A)-C(24A)-C(25A)	121.5(11)
C(24A)-C(25A)-C(26A)	120.2(11)
C(27A)-C(26A)-C(25A)	117.7(11)
C(26A)-C(27A)-C(28A)	122.2(11)
C(27A)-C(28A)-C(23A)	119.4(10)
C(34A)-C(29A)-C(30A)	113.3(10)
C(34A)-C(29A)-P(1A)	113.5(9)
C(30A)-C(29A)-P(1A)	108.6(8)
C(29A)-C(30A)-C(31A)	108.9(11)

C(30A)-C(31A)-C(32A)	107.4(15)
C(33A)-C(32A)-C(31A)	109.3(15)
C(34A)-C(33A)-C(32A)	111.3(16)
C(29A)-C(34A)-C(33A)	107.0(11)
C(36A)-C(35A)-C(40A)	105.6(13)
C(36A)-C(35A)-P(1A)	110.4(9)
C(40A)-C(35A)-P(1A)	120.4(11)
C(35A)-C(36A)-C(37A)	111.5(10)
C(38A)-C(37A)-C(36A)	110.2(13)
C(37A)-C(38A)-C(39A)	110.6(16)
C(38A)-C(39A)-C(40A)	109.8(16)
C(39A)-C(40A)-C(35A)	111.5(12)
C(42A)-C(41A)-C(46A)	111.4(12)
C(42A)-C(41A)-P(1A)	117.7(11)
C(46A)-C(41A)-P(1A)	116.5(10)
C(41A)-C(42A)-C(43A)	115.1(12)
C(42A)-C(43A)-C(44A)	111.0(12)
C(45A)-C(44A)-C(43A)	110.7(15)
C(44A)-C(45A)-C(46A)	113.4(16)
C(41A)-C(46A)-C(45A)	114.2(13)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for eibauer1. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2[h^2a^*2U^{11} + \dots + 2hk a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
N(1)	39(3)	62(5)	46(3)	10(4)	-8(2)	-15(3)
N(2)	48(3)	47(5)	50(3)	13(3)	-17(2)	-3(3)
C(1)	32(3)	45(6)	44(4)	-2(4)	0(3)	-8(3)
C(2)	70(4)	71(7)	56(4)	27(4)	-24(3)	-29(4)
C(3)	58(4)	74(7)	57(4)	21(4)	-23(3)	0(4)

C(4)	41(4)	71(7)	32(4)	8(4)	-7(3)	-24(4)
C(5)	47(4)	62(6)	32(4)	3(4)	-10(3)	-16(4)
C(6)	67(4)	70(6)	50(4)	3(4)	-1(3)	-22(4)
N(6)	67(4)	70(6)	50(4)	3(4)	-1(3)	-22(4)
C(7)	72(5)	67(7)	56(5)	-10(5)	-4(4)	-30(5)
C(8)	59(4)	65(6)	48(4)	-14(4)	4(3)	-23(4)
N(8)	59(4)	65(6)	48(4)	-14(4)	4(3)	-23(4)
C(9)	45(4)	89(7)	42(4)	-8(4)	2(3)	-21(5)
C(10)	55(4)	70(6)	41(4)	0(4)	-3(3)	-8(4)
C(11)	109(5)	87(8)	99(5)	-19(5)	-5(5)	-35(5)
C(12)	55(4)	93(6)	52(4)	-10(4)	2(3)	-30(4)
C(13)	36(4)	47(6)	43(4)	9(4)	0(3)	15(4)
C(14)	46(4)	56(6)	68(5)	24(4)	4(4)	9(4)
C(15)	58(4)	68(6)	69(5)	12(4)	13(3)	12(4)
N(15)	58(4)	68(6)	69(5)	12(4)	13(3)	12(4)
C(16)	113(6)	46(6)	56(5)	0(5)	-14(5)	3(5)
C(17)	87(5)	63(6)	61(4)	8(4)	-5(4)	-9(4)
N(17)	87(5)	63(6)	61(4)	8(4)	-5(4)	-9(4)
C(18)	53(4)	56(6)	33(4)	3(3)	6(3)	-8(4)
C(19)	57(4)	73(6)	113(5)	36(5)	30(4)	24(4)
C(20)	156(7)	70(7)	105(6)	-20(5)	-15(5)	-1(6)
C(21)	66(4)	76(6)	48(4)	1(3)	-1(4)	-17(4)
Ru(1)	34(1)	46(1)	41(1)	-2(1)	-7(1)	0(1)
Cl(1)	20(3)	93(8)	48(6)	-10(5)	5(3)	15(4)
Cl(2)	38(2)	86(5)	43(2)	-4(3)	2(2)	18(2)
P(1)	30(1)	59(3)	29(1)	-3(2)	-1(1)	1(2)
C(22)	37(5)	56(7)	30(5)	0(5)	-10(4)	4(5)
C(23)	54(6)	69(7)	53(7)	0(6)	-25(4)	-19(5)
C(24)	96(9)	62(7)	100(9)	8(8)	-31(6)	-4(8)
C(25)	144(13)	70(8)	126(13)	22(9)	-38(8)	-19(9)
C(26)	151(11)	98(9)	116(11)	23(9)	-30(8)	-54(10)
C(27)	122(8)	108(10)	72(8)	18(8)	-14(6)	-63(8)
C(28)	69(7)	97(8)	44(6)	2(6)	-11(4)	-47(6)

C(29)	55(6)	53(7)	50(6)	-16(5)	0(4)	1(4)
C(30)	84(8)	45(8)	84(8)	-10(7)	17(6)	12(5)
C(31)	111(10)	59(8)	117(11)	-29(8)	-5(7)	4(7)
C(32)	123(12)	62(9)	116(11)	-32(9)	-15(9)	-34(6)
C(33)	91(9)	78(10)	90(9)	-17(8)	-7(7)	-38(6)
C(34)	63(7)	65(8)	59(7)	-16(6)	4(5)	-18(6)
C(35)	46(8)	99(10)	25(5)	2(6)	2(5)	28(7)
C(36)	44(7)	122(10)	29(5)	17(7)	-11(5)	-9(8)
C(37)	53(7)	161(10)	49(6)	17(6)	3(5)	-16(7)
C(38)	57(10)	161(13)	34(5)	6(8)	19(6)	2(9)
C(39)	80(10)	127(11)	26(6)	-5(8)	2(6)	49(8)
C(40)	75(7)	90(8)	28(5)	7(6)	-8(4)	26(6)
C(41)	22(6)	49(7)	32(6)	-12(7)	-2(5)	-2(5)
C(42)	45(6)	51(8)	57(7)	-25(6)	-13(5)	10(5)
C(43)	56(6)	66(8)	75(7)	-24(6)	4(5)	22(5)
C(44)	53(7)	92(10)	95(10)	-14(9)	-9(6)	35(7)
C(45)	31(7)	102(10)	76(10)	-12(8)	-11(7)	18(7)
C(46)	31(6)	81(9)	69(7)	-24(6)	-29(5)	12(6)
Cl(1A)	77(7)	87(11)	37(7)	-24(7)	-12(5)	-8(7)
Cl(2A)	35(3)	49(5)	30(2)	3(3)	5(2)	2(2)
P(1A)	30(2)	41(3)	35(2)	6(2)	-5(2)	-1(2)
C(22A)	27(6)	50(9)	17(6)	6(5)	11(5)	16(5)
C(23A)	39(6)	54(8)	21(6)	-5(5)	5(5)	9(5)
C(24A)	50(7)	59(10)	30(7)	-7(6)	14(6)	1(6)
C(25A)	54(8)	74(11)	53(10)	-26(8)	29(7)	-13(7)
C(26A)	43(7)	71(11)	73(10)	-41(8)	19(7)	0(7)
C(27A)	49(7)	76(11)	39(8)	-34(7)	14(6)	-18(6)
C(28A)	33(6)	66(9)	23(7)	-9(6)	6(5)	-9(5)
C(29A)	36(6)	62(9)	76(7)	-13(7)	-4(6)	-11(6)
C(30A)	71(7)	57(9)	74(7)	-23(9)	-24(6)	-20(7)
C(31A)	108(9)	51(9)	89(9)	-8(8)	-18(8)	-31(9)
C(32A)	87(8)	50(11)	144(10)	-1(9)	-42(10)	-24(8)
C(33A)	45(8)	49(9)	140(10)	19(10)	-6(8)	-12(7)

C(34A)	34(6)	57(9)	121(9)	2(8)	-4(6)	-18(7)
C(35A)	29(7)	45(10)	56(10)	-12(8)	0(7)	1(5)
C(36A)	17(6)	46(8)	70(9)	4(7)	-19(6)	1(5)
C(37A)	28(5)	61(9)	54(7)	-2(7)	-6(6)	-6(6)
C(38A)	19(6)	69(11)	71(11)	-22(8)	0(9)	15(5)
C(39A)	36(7)	60(9)	70(11)	-15(9)	-2(8)	13(7)
C(40A)	36(6)	49(8)	70(9)	-5(8)	-1(7)	2(6)
C(41A)	47(9)	75(11)	24(7)	6(6)	2(7)	-6(10)
C(42A)	60(9)	77(9)	28(6)	0(7)	-1(7)	6(8)
C(43A)	82(9)	96(10)	26(7)	-4(6)	-2(6)	18(8)
C(44A)	63(9)	105(11)	21(7)	-4(6)	5(8)	26(8)
C(45A)	55(11)	100(10)	22(6)	5(7)	-4(7)	17(9)
C(46A)	61(8)	77(9)	30(6)	-1(6)	-8(7)	5(8)

2.2 Verbindung [Ru-24]

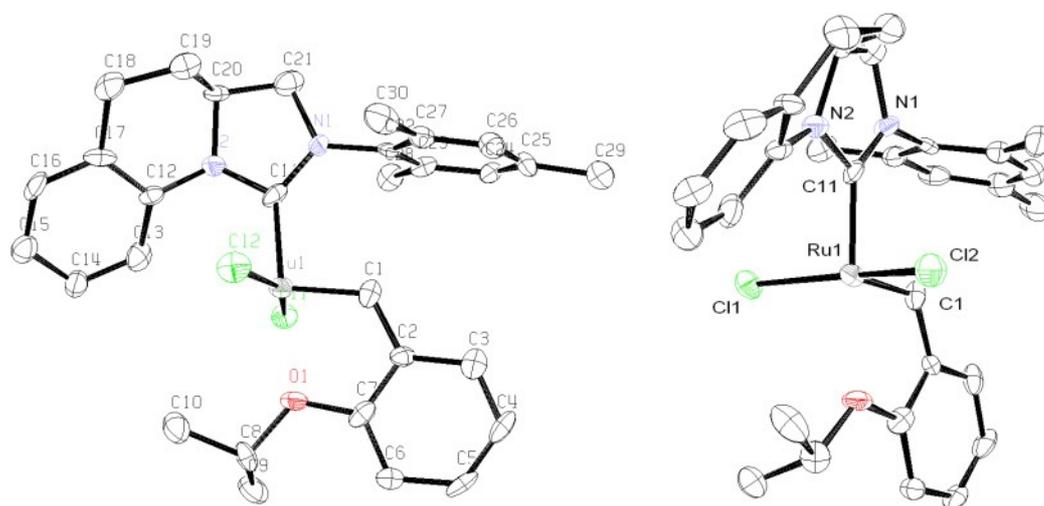


Table 1. Crystal data and structure refinement for eibauer2.

Identification code	eibauer2
Empirical formula	C ₃₀ H ₃₄ Cl ₂ N ₂ O Ru
Formula weight	610.56

Temperature	150(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P21
Unit cell dimensions	a = 8.9101(4) Å $\alpha = 90^\circ$. b = 15.7385(6) Å $\beta = 94.402(4)^\circ$. c = 9.8022(4) Å $\gamma = 90^\circ$.
Volume	1370.52(10) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.480 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.793 mm ⁻¹
F(000)	628
Crystal size	0.29 x 0.08 x 0.06 mm ³
Theta range for data collection	3.22 to 25.00°.
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -18 ≤ k ≤ 18, -11 ≤ l ≤ 6
Reflections collected	7509
Independent reflections	4475 [R(int) = 0.0512]
Completeness to theta = 25.00°	99.7 %
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.959 and 0.854
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4475 / 13 / 330
Goodness-of-fit on F ²	0.802
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0417, wR2 = 0.0475
R indices (all data)	R1 = 0.0715, wR2 = 0.0516
Absolute structure parameter	0.00(3)
Largest diff. peak and hole	0.501 and -0.409 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for eibauer2. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Ru(1)	439(1)	4595(1)	7136(1)	23(1)
Cl(1)	1658(2)	5548(1)	5744(2)	29(1)
Cl(2)	110(2)	3678(1)	8959(2)	35(1)
O(1)	-130(5)	5742(3)	8522(4)	28(1)
N(1)	-42(5)	3212(3)	4966(5)	22(1)
N(2)	2125(5)	3154(3)	6159(5)	23(1)
C(1)	-1497(5)	4828(3)	6572(5)	24(2)
C(2)	-2300(6)	5531(4)	7098(6)	21(1)
C(3)	-3777(6)	5765(4)	6616(6)	28(2)
C(4)	-4453(7)	6447(4)	7160(7)	32(2)
C(5)	-3706(7)	6928(4)	8148(6)	29(2)
C(6)	-2244(7)	6722(4)	8671(5)	25(2)
C(7)	-1558(7)	6023(4)	8124(6)	25(2)
C(8)	810(6)	6225(4)	9533(6)	28(2)
C(9)	1416(6)	7021(4)	8915(5)	40(2)
C(10)	2038(6)	5634(4)	10089(6)	41(2)
C(11)	786(7)	3627(4)	5982(6)	24(2)
C(12)	3228(6)	3255(4)	7267(5)	20(2)
C(13)	3806(6)	4033(4)	7652(6)	32(2)
C(14)	4954(6)	4114(4)	8689(5)	31(2)
C(15)	5538(7)	3401(4)	9324(6)	33(2)
C(16)	4967(7)	2610(4)	8936(5)	33(2)
C(17)	3800(7)	2512(4)	7920(6)	28(2)
C(18)	3251(7)	1635(4)	7520(6)	33(2)
C(19)	1831(7)	1646(4)	6524(5)	33(2)
C(20)	2019(6)	2316(3)	5464(5)	21(2)
C(21)	719(7)	2470(4)	4429(6)	34(2)

C(22)	-1508(6)	3459(4)	4366(6)	23(2)
C(23)	-1603(6)	4030(4)	3263(5)	25(2)
C(24)	-3051(6)	4267(3)	2764(5)	31(2)
C(25)	-4337(6)	3974(4)	3319(6)	35(2)
C(26)	-4161(6)	3393(4)	4377(6)	30(2)
C(27)	-2766(7)	3114(4)	4929(6)	24(2)
C(28)	-231(6)	4377(4)	2672(5)	30(2)
C(29)	-5846(5)	4284(4)	2788(6)	47(2)
C(30)	-2635(7)	2517(4)	6123(5)	40(2)

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$] for eibauer2.

Ru(1)-C(1)	1.808(5)
Ru(1)-C(11)	1.936(6)
Ru(1)-Cl(2)	2.3327(17)
Ru(1)-O(1)	2.338(4)
Ru(1)-Cl(1)	2.3498(17)
O(1)-C(7)	1.375(7)
O(1)-C(8)	1.462(7)
N(1)-C(11)	1.360(7)
N(1)-C(22)	1.444(6)
N(1)-C(21)	1.469(7)
N(2)-C(11)	1.406(7)
N(2)-C(12)	1.417(6)
N(2)-C(20)	1.483(6)
C(1)-C(2)	1.435(7)
C(2)-C(7)	1.396(7)
C(2)-C(3)	1.413(7)
C(3)-C(4)	1.360(7)
C(4)-C(5)	1.362(7)
C(5)-C(6)	1.401(7)
C(6)-C(7)	1.386(7)
C(8)-C(10)	1.506(7)

C(8)-C(9)	1.509(7)
C(12)-C(13)	1.370(7)
C(12)-C(17)	1.409(8)
C(13)-C(14)	1.392(6)
C(14)-C(15)	1.367(7)
C(15)-C(16)	1.387(7)
C(16)-C(17)	1.392(7)
C(17)-C(18)	1.507(7)
C(18)-C(19)	1.538(7)
C(19)-C(20)	1.499(7)
C(20)-C(21)	1.500(7)
C(22)-C(27)	1.396(7)
C(22)-C(23)	1.404(7)
C(23)-C(24)	1.396(6)
C(23)-C(28)	1.495(6)
C(24)-C(25)	1.385(7)
C(25)-C(26)	1.382(7)
C(25)-C(29)	1.486(7)
C(26)-C(27)	1.388(7)
C(27)-C(30)	1.499(7)
C(1)-Ru(1)-C(11)	99.9(3)
C(1)-Ru(1)-Cl(2)	100.76(16)
C(11)-Ru(1)-Cl(2)	89.76(19)
C(1)-Ru(1)-O(1)	77.11(19)
C(11)-Ru(1)-O(1)	176.6(2)
Cl(2)-Ru(1)-O(1)	89.27(11)
C(1)-Ru(1)-Cl(1)	99.54(16)
C(11)-Ru(1)-Cl(1)	93.50(18)
Cl(2)-Ru(1)-Cl(1)	158.57(6)
O(1)-Ru(1)-Cl(1)	88.58(12)
C(7)-O(1)-C(8)	119.6(5)
C(7)-O(1)-Ru(1)	108.8(4)
C(8)-O(1)-Ru(1)	131.1(3)

C(11)-N(1)-C(22)	126.3(5)
C(11)-N(1)-C(21)	113.9(5)
C(22)-N(1)-C(21)	119.7(5)
C(11)-N(2)-C(12)	124.6(5)
C(11)-N(2)-C(20)	113.0(5)
C(12)-N(2)-C(20)	117.9(5)
C(2)-C(1)-Ru(1)	122.5(4)
C(7)-C(2)-C(3)	118.3(6)
C(7)-C(2)-C(1)	117.7(5)
C(3)-C(2)-C(1)	123.9(6)
C(4)-C(3)-C(2)	120.3(6)
C(3)-C(4)-C(5)	120.7(6)
C(4)-C(5)-C(6)	121.5(6)
C(7)-C(6)-C(5)	117.8(6)
O(1)-C(7)-C(6)	124.9(6)
O(1)-C(7)-C(2)	113.7(5)
C(6)-C(7)-C(2)	121.4(6)
O(1)-C(8)-C(10)	106.7(5)
O(1)-C(8)-C(9)	111.3(5)
C(10)-C(8)-C(9)	112.7(5)
N(1)-C(11)-N(2)	104.1(5)
N(1)-C(11)-Ru(1)	134.7(4)
N(2)-C(11)-Ru(1)	121.1(4)
C(13)-C(12)-C(17)	120.1(6)
C(13)-C(12)-N(2)	122.3(5)
C(17)-C(12)-N(2)	117.5(6)
C(12)-C(13)-C(14)	121.5(6)
C(15)-C(14)-C(13)	119.4(6)
C(14)-C(15)-C(16)	119.6(6)
C(15)-C(16)-C(17)	122.2(6)
C(16)-C(17)-C(12)	117.3(6)
C(16)-C(17)-C(18)	119.8(6)
C(12)-C(17)-C(18)	122.9(6)

C(17)-C(18)-C(19)	113.0(5)
C(20)-C(19)-C(18)	108.5(5)
N(2)-C(20)-C(19)	108.3(4)
N(2)-C(20)-C(21)	100.7(5)
C(19)-C(20)-C(21)	117.4(5)
N(1)-C(21)-C(20)	103.8(5)
C(27)-C(22)-C(23)	123.4(6)
C(27)-C(22)-N(1)	117.6(5)
C(23)-C(22)-N(1)	119.0(5)
C(24)-C(23)-C(22)	116.1(5)
C(24)-C(23)-C(28)	121.9(5)
C(22)-C(23)-C(28)	122.0(5)
C(25)-C(24)-C(23)	123.0(6)
C(26)-C(25)-C(24)	117.7(5)
C(26)-C(25)-C(29)	121.8(6)
C(24)-C(25)-C(29)	120.4(6)
C(25)-C(26)-C(27)	123.3(6)
C(26)-C(27)-C(22)	116.4(6)
C(26)-C(27)-C(30)	121.1(5)
C(22)-C(27)-C(30)	122.4(5)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for eibauer2. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Ru(1)	24(1)	18(1)	27(1)	-3(1)	2(1)	-2(1)
Cl(1)	32(1)	21(1)	33(1)	5(1)	1(1)	-4(1)
Cl(2)	42(1)	32(1)	32(1)	4(1)	9(1)	-2(1)
O(1)	31(3)	25(3)	28(3)	-13(2)	2(2)	1(2)
N(1)	17(3)	25(3)	24(3)	-6(3)	2(2)	6(3)

N(2)	24(3)	22(3)	24(3)	-5(3)	2(3)	1(3)
C(1)	18(3)	24(5)	31(3)	9(3)	4(3)	0(3)
C(2)	19(4)	16(4)	28(4)	-4(3)	7(3)	-5(3)
C(3)	24(4)	23(4)	36(4)	13(3)	5(3)	-4(3)
C(4)	21(4)	32(4)	45(4)	8(4)	15(3)	13(4)
C(5)	33(4)	13(4)	42(4)	7(4)	20(3)	10(4)
C(6)	29(4)	21(4)	24(4)	-4(3)	5(3)	-2(3)
C(7)	31(4)	18(4)	26(4)	11(3)	9(3)	8(3)
C(8)	29(4)	40(5)	13(4)	3(3)	-6(3)	-3(4)
C(9)	30(4)	44(5)	44(4)	-14(4)	-2(3)	-11(4)
C(10)	43(5)	28(4)	49(5)	4(4)	-17(4)	-5(4)
C(11)	16(4)	20(4)	39(4)	1(3)	13(3)	5(4)
C(12)	27(4)	17(4)	17(4)	-1(3)	7(3)	3(3)
C(13)	17(4)	35(4)	45(5)	3(4)	6(3)	1(3)
C(14)	25(4)	28(4)	39(4)	3(3)	-4(3)	3(3)
C(15)	35(4)	37(5)	28(4)	-1(4)	4(3)	11(4)
C(16)	41(5)	29(4)	27(4)	8(4)	-2(3)	20(4)
C(17)	38(4)	20(4)	29(4)	-11(4)	12(3)	-4(4)
C(18)	46(5)	24(4)	31(4)	12(3)	4(3)	4(4)
C(19)	37(4)	27(4)	36(4)	0(3)	9(3)	0(3)
C(20)	22(4)	13(4)	30(4)	-7(3)	8(3)	-4(3)
C(21)	27(4)	28(4)	48(4)	-4(4)	12(3)	0(3)
C(22)	22(4)	15(4)	32(4)	-13(3)	3(3)	-5(3)
C(23)	30(4)	19(4)	27(4)	-1(3)	8(3)	3(3)
C(24)	32(4)	24(4)	34(4)	-8(3)	-8(3)	11(3)
C(25)	19(4)	37(4)	48(4)	-18(4)	-8(3)	-1(3)
C(26)	27(2)	29(2)	34(2)	-3(2)	1(2)	-4(2)
C(27)	26(2)	23(2)	24(2)	-5(2)	3(2)	-1(2)
C(28)	38(4)	36(6)	17(3)	5(3)	5(3)	7(4)
C(29)	32(4)	40(5)	67(4)	-14(4)	-8(4)	0(3)
C(30)	31(4)	47(5)	43(4)	-12(4)	13(4)	-11(4)

3. Literaturverzeichnis

- [1] Übersichten zur katalytischen Olefinmetathese: a) R. H. Grubbs, S. J. Miller, G. C. Fu, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 446; b) H.-G. Schmalz, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1981; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1833; c) M. Schuster, S. Blechert, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2124; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2036; d) A. Fürstner, *Top. Catal.* **1997**, *4*, 285; e) S. K. Armstrong, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1998**, 371; f) R. H. Grubbs, S. Chang, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 4413; g) A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3140; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3012; h) T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18; i) *Handbook of Olefin Metathesis*, R. H. Grubbs, Ed., VCH-Wiley, Weinheim, Germany, **2003**; j) R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4740; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4592; k) R. H. Grubbs, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 7117; l) A. H. Hoveyda, A. R. Zhugralin, *Nature* **2007**, *450*, 243.
- [2] Übersichten zur Entwicklung von Metathesekatalysatoren: a) T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18; b) I. Dragutan, V. Dragutan, P. Filip, *ARKIVOC* **2005** (x), 105; c) S. Beligny, S. Blechert in *N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis*, S. P. Nolan, Ed., Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2006**, pp. 1-22; d) P. H. Deshmukh, S. Blechert, *Dalton Trans.* **2007**, 2479.
- [3] **[Ru-1]**: a) P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2179; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2039; b) P. Schwab, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 100; **[Ru-2]**: c) J. S. Kingsbury, J. P. A. Harrity, P. J. Bonetatebus, Jr., A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 791; **[Ru-3]**: d) M. Scholl, T. M. Trnka, J. P. Morgan, R. H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2247; e) M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953; f) A. K. Chatterjee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1751; g) A. K. Chatterjee, J. P. Morgan, M. Scholl, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3783; **[Ru-4]**: h) S. B. Garber, J. S. Kingsbury, B. L. Gray, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8168; i) S. Gessler, S. Randl, S. Blechert, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 9973.
- [4] Siehe dazu: A. K. Chatterjee, T.-L. Choi, D. P. Sanders, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11360.

- [5] T. Ritter, A. Hejl, A. G. Wenzel, T. W. Funk, R. H. Grubbs, *Organometallics* **2006**, *25*, 5740.
- [6] a) I. C. Stewart, T. Ung, A. A. Pletnev, J. M. Berlin, R. H. Grubbs, Y. Schrodi, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1589; b) I. C. Stewart, C. J. Douglas, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 441.
- [7] Für eine Übersicht hierzu, siehe: H. Clavier, K. Grela, A. Kirschning, M. Mauduit, S. P. Nolan, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6906; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6786.
- [8] J. A. Love, J. P. Morgan, T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4207; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4035.
- [9] K. Mennecke, K. Grela, U. Kunz, A. Kirschning, *Synlett* **2005**, 2948.
- [10] D. Rix, F. Caijo, I. Laurent, L. Gulajski, K. Grela, M. Mauduit, *Chem. Commun.* **2007**, 3771.
- [11] Für erste Beispiele, siehe: a) A. Fürstner, L. Ackermann, B. Gabor, R. Goddard, C. W. Lehmann, R. Mynott, F. Stelzer, O. R. Thiel, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3236; b) M. B. Dinger, P. Niecypor, J. Mol, *Organometallics* **2003**, *22*, 5291; c) K. Vehlow, S. Maechling, S. Blechert, *Organometallics* **2006**, *25*, 25; d) N. Ledoux, B. Allaert, S. Pattyn, H. V. Mierde, C. Vercaemst, F. Verpoort, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4654.
- [12] G. C. Vougioukalakis, R. H. Grubbs, *Organometallics* **2007**, *26*, 2469.
- [13] K. Vehlow, D. Wang, M. R. Buchmeiser, S. Blechert, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2655; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2615.
- [14] a) D. R. Anderson, V. Lavallo, D. J. O'Leary, G. Bertrand, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7400; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7262; b) D. R. Anderson, T. Ung, G. Mkrtumyan, G. Bertrand, R. H. Grubbs, Y. Schrodi, *Organometallics* **2008**, *27*, 563.
- [15] G. C. Vougioukalakis, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2234.
- [16] T. J. Seiders, D. W. Ward, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3225.
- [17] C. Costabile, L. Cavallo, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9592.
- [18] a) T. W. Funk, J. M. Berlin, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1840; b) J. M. Berlin, S. D. Goldberg, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7753; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7591.
- [19] a) J. J. Van Veldhuizen, S. B. Garber, J. S. Kingsbury, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4954; b) J. J. Van Veldhuizen, D. G. Gillingham, S. B.

- Garber, O. Kataoka, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12502; c) D. G. Gillingham, O. Kataoka, S. B. Garber, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12288.
- [20] a) H. Wakamatsu, S. Blechert, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2509; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 2403; b) M. Zaja, S. Connon, A. M. Dunne, M. Rivard, N. Buschmann, J. Jiricek, S. Blechert, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 6545.
- [21] K. Grela, S. Harutyunyan, A. Michrowska, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4210; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 4038.
- [22] J. J. Van Veldhuizen, J. E. Campbell, R. E. Giudici, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6877.
- [23] P.-A. Fournier, S. K. Collins, *Organometallics* **2007**, *26*, 2945.
- [24] G. A. Cortez, C. A. Baxter, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2871.
- [25] Für eine Übersicht zur Ringumlagerungsmetathese, siehe: N. Holub, S. Blechert, *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 1064.
- [26] J. Louie, C. W. Bielawski, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11312.
- [27] a) A. E. Sutton, B. A. Seigal, D. F. Finnegan, M. L. Snapper, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13390; b) B. Schmidt, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 816; c) D. Finnegan, B. A. Seigal, M. L. Snapper, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2603.
- [28] Für eine Übersicht über Reaktionssequenzen, welche durch Ruthenium-Carbene katalysiert werden: a) B. Schmidt, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 1865; b) V. Dragutan, I. Dragutan, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 5129.
- [29] B. Schmidt, M. Pohler, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5552.
- [30] B. A. Seigal, C. Fajardo, M. L. Snapper, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16329.
- [31] B. G. Kim, M. L. Snapper, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 52.
- [32] R. P. Murelli, M. L. Snapper, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1749.
- [33] Für eine Übersicht hierzu, siehe: a) J. Mulzer, E. Öhler, *Top. Organomet. Chem.* **2004**, *13*, 269; b) K. C. Nicolaou, P. G. Bulger, D. Sarlah, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4564; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4490.
- [34] Für eine Übersicht hierzu, siehe: a) S. N. Osipov, P. Dixneuf, *Russ. J. Org. Chem.* **2003**, *39*, 1211; b) R. C. D. Brown, V. Satcharoen, *Heterocycles* **2006**, *70*, 705; c) H. Villar, M. Frings, C. Bolm, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 55; d) S. K. Chattopadhyay, S. Karmakar, T. Biswas, K. C. Majumdar, H. Rahaman, B. Boy,

- Tetrahedron* **2007**, *63*, 3919.
- [35] Für eine Übersicht hierzu, siehe: M. R. Buchmeiser, *Adv. Polym. Sci.* **2006**, *197*, 137.
- [36] Die Ergebnisse dieses Kapitels wurden in Zusammenarbeit mit Dr. Samuel Beligny erzielt. Mit der Ausnahme von zwei Reaktionen (zu den Produkten: **9** und **32**) wurden sämtliche hier angegebenen Transformationen entweder ausschließlich von mir oder im Rahmen einer Doppelbestimmung parallel von uns beiden durchgeführt.
- [37] J. A. Tallarico, L. A. Malnick, M. L. Snapper, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 344.
- [38] a) S. S. Kinderman, J. H. van Maarseveen, H. E. Shoemaker, H. Hiemstra, F. P. J. T. Rutjes, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2045; b) B. Alcaide, P. Almendros, J. M. Alonso, M. F. Aly, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3781; c) C. Cadot, P. I. Dalko, J. Cossy, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 1839; Für eine Übersicht zur Verwendung von Ruthenium-Carbenen neben der Olefin-Metathese: d) B. Alcaide, P. Almendros, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1258.
- [39] A. Ajamian, J. L. Gleason, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3842; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3754.
- [40] Für eine Übersicht zu Oxidationsreaktionen mit RuO₄: a) S.-I. Murahashi, N. Komiya in *Ruthenium in Organic Synthesis*, S.-I. Murahashi, Ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, pp. 53-93; b) B. Plietker, *Synthesis* **2005**, 2453.
- [41] F. A. Khan, J. Dash, N. Sahu, C. Sudheer, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3783.
- [42] S. Torii, T. Inokuchi, K. Kondo, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 4980.
- [43] L. Gonsalve, I. W. C. E. Arends, R. A. Sheldon, *Chem. Commun.* **2002**, 202.
- [44] S. Roth, S. Göhler, H. Cheng, C. B. W. Stark, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 4109.
- [45] P. H. Carlsen, T. Katsuki, V. S. Martin, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 3936.
- [46] Zeitraum von Januar 2005 bis Februar 2006.
- [47] Im Anschluss an die Veröffentlichung dieser Ergebnisse jedoch schon, siehe: a) A. A. Scholte, M. H. An, M. L. Snapper, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4759; b) N. M. Neisius, B. Plietker, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 3218.
- [48] T. K. M. Shing, V. W.-F. Tai, E. K. W. Tam, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2408; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2312.

- [49] a) B. Plietker, M. Niggemann, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3353; b) B. Plietker, M. Niggemann, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2402.
- [50] P. A. Van der Schaaf, A. Hafner, A. Mühlebach, *U.S. Patent* **1996**, 5,912,376 (to Ciba AG).
- [51] a) T. K. M. Shing, E. K. W. Tam, V. W.-F. Tai, I. H. F. Chung, Q. Jiang, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 50; b) B. Plietker, M. Niggemann, A. Pollrich, *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 1116.
- [52] S. Chang, R. H. Grubbs, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 864.
- [53] Für eine Übersicht zur Kreuzmetathese: S. J. Connon, S. Blechert, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1944; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 1900.
- [54] a) S. Randl, S. Gessler, H. Wakamatsu, S. Blechert, *Synlett* **2001**, 430; b) S. Imhof, S. Randl, S. Blechert, *Chem. Commun.* **2001**, 1692.
- [55] Für eine Arbeit zur Variation der elektronischen Eigenschaften von NHC-Iridiumkomplexen, siehe: S. Leuthäuser, D. Schwarz, H. Plenio, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 7195.
- [56] Parallel zu dieser Arbeit entstand eine Veröffentlichung zu den elektronischen Eigenschaften von NHCs in *Grubbs*-Katalysatoren der zweiten Generation: S. Leuthäuser, V. Schmidts, C. M. Thiele, H. Plenio, *Chem. Eur. J.* **2008**, *accepted*.
- [57] A. A. Danopoulos, N. Tsoureas, S. A. Macgregor, C. Smith, *Organometallics* **2007**, *26*, 253.
- [58] J. C. C. Chen, I. J. B. Lin, *Organometallics* **2000**, *19*, 5113.
- [59] M. Yigit, B. Yigit, I. Özdemir, E. Cetinkaya, B. Cetinkaya, *Appl. Organometal. Chem.* **2006**, *20*, 322.
- [60] S. Saba, A.-M. Brescia, M. K. Kaloustain, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 5031.
- [61] Für Beispiele dieser Reaktionen in der Literatur: a) L. N. Ferguson, T. C. Goodwin, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 633; b) A. J. Arduengo III, R. Krafczyk, R. Schmutzler, H. A. Craig, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, M. Unverzagt, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14523.
- [62] Für Beispiele dieser Reaktionen in der Literatur: a) P. Langer, J. Wuckelt, M. Döring, H. Görls, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 1503; b) N. Hadei, E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, M. G. Organ, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 8503; c) J. Y. Kim, T. Livinghouse, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4391.

- [63] L. Jafarpour, A. C. Hillier, S. P. Nolan, *Organometallics* **2002**, *21*, 442.
- [64] E. Plazek, *Chem. Ber.* **1939**, *72*, 577.
- [65] M. J. Tanga, J. E. Bupp, T. K. Tochimoto, *J. Heterocyclic Chem.* **1997**, *34*, 717.
- [66] M. Malinowski, L. Kaczmarek, *J. prakt. Chem.* **1988**, *330*, 154.
- [67] S. M. F. Farnia, A. Kakanejadifard, D. Soudbar, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 2557.
- [68] T. Weskamp, W. C. Schattenmann, M. Spiegler, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2631; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2490.
- [69] Für die Referenzdaten, siehe: a) M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953; b) J. A. Love, M. S. Sanford, M. W. Day, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10103.
- [70] D. G. Gillingham, A. H. Hoveyda, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3934; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3860.
- [71] K. Vehlow, S. Gessler, S. Blechert, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8228; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8082.
- [72] D. Rost, *Untersuchungen zur Stereokontrolle der Olefinmetathese*, Diplomarbeit, TU-Berlin, **2006**.
- [73] S. Katayama, N. Ae, R. Nagata, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 4295.
- [74] J.-P. Dutasta, G. Gellon, C. Leuchter, J.-L. Pierre, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 1817.
- [75] Für die Referenzdaten, siehe: Referenz 78.
- [76] a) M. B. Dinger, P. Nieczypor, J. C. Mol, *Organometallics* **2003**, *22*, 5291; b) N. Ledoux, B. Allaert, S. Pattyn, H. V. Mierde, C. Vercaemst, F. Verpoort, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4654.
- [77] 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.
- [78] K. Vehlow, *Entwicklung neuer homogener und Kieselgel gebundener Rutheniumkatalysatoren für die Olefinmetathese*, Doktorarbeit, TU-Berlin, **2007**.
- [79] N. Buschmann, H. Wakamatsu, S. Blechert, *Synlett* **2004**, 667.
- [80] B. Schmidt, J. Wildemann, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 5817.
- [81] K. Vehlow, S. Maechling, S. Blechert, *Organometallics* **2006**, *25*, 25.
- [82] D. Rost, Doktorarbeit, TU-Berlin, *in progress*.
- [83] S. Gessler, *Neue trägerfixierte und homogene Katalysatoren für die Olefinmetathese*, Doktorarbeit, TU-Berlin, **2002**.

- [84] M. F. Schneider, S. Blechert, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 479; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 410.
- [85] M. F. Schneider, N. Lucas, J. Velder, S. Blechert, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 257; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 257.
- [86] Veröffentlichungen mit Ruthenium-katalysierter AROM/CM: a) Referenz 16; b) Referenz 18; c) Referenz 19; d) Referenz 22; e) Referenz 24; f) Referenz 70; g) G. A. Cortez, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4618; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4534; h) R. E. Giudici, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3824.
- [87] Probe synthetisiert nach Referenz 18b unter Verwendung des darin zitierten Katalysators **6a** (entspricht in dieser Arbeit [**Ru-14**]).
- [88] M. Rubin, V. Gevorgyan, *Synthesis* **2004**, 796.
- [89] Für die Vorschrift zur DIBAH-Reduktion, siehe: B. E. La Belle, M. J. Knudsen, M. M. Olmstead, H. Hope, M. D. Yanuck, N. E. Shore, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 5215.
- [90] S. Michaelis, S. Blechert, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 2358.
- [91] Synthese und Verbindung beschrieben in: M. R. Masjedizadeh, I. Dannecker-Doerig, R. D. Little, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 2742.
- [92] a) V. F. Ferreira, F. J. Schmitz, *Org. Prep. Proc. Int.* **1998**, *30*, 115; b) M. Iyoda, T. Kushida, M. Fujinami, S. Kitami, M. Oda, *Synthesis* **1986**, 322.
- [93] In den Kontrollexperimenten wurde das Reaktionsprodukt den AROM/CM-Bedingungen ausgesetzt. In keinem der Fälle konnten die entsprechenden disubstituierten Verbindungen nachgewiesen werden.
- [94] Belege für eine *cis*-Koordination: a) T. M. Trnka, M. W. Day, R. H. Grubbs, *Organometallics* **2001**, *20*, 3845; Belege für eine *trans*-Koordination: b) J. A. Tallarico, P. J. Bonitatebus, Jr., M. L. Snapper, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7157; c) P. E. Romero, W. E. Piers, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5032.
- [95] a) S. F. Vyboishchikov, M. Bühl, W. Thiel, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3962; b) L. Cavallo, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8965; c) S. Fomine, S. M. Vargas, M. Tlenkopatchev, *Organometallics* **2003**, *22*, 93; d) C. Adlhart, P. Chen., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3496.
- [96] Siehe beispielsweise: H. C. Brown, N. R. Ayyangar, G. Zweifel, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 397.

- [97] Verbindung beschrieben in: D. F. Hayman et al., *J. Pharm. Pharmacol.* **1962**, *14*, 522.
- [98] Verbindung beschrieben in: E. Albertini, A. Barco, S. Benetti, C. De Risi, G. P. Pollini, V. Zanirato, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 17177.
- [99] Verbindung beschrieben in: S. Handa, M. S. Kachala, S. R. Lowe, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 253.
- [100] Verbindung beschrieben in Referenz 49b.
- [101] Verbindung beschrieben in: D. R. Boyd, N. D. Sharma, R. Boyle, T. A. Evans, J. F. Malone, K. M. McCombe, H. Dalton, J. Chima, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1996**, 1757.
- [102] Verbindung beschrieben in Referenz 73.
- [103] Verbindung beschrieben in Referenz 19a.
- [104] Racemische Verbindung hergestellt in: a) G. D. Cuny, J. Cao, J. R. Hauske, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 5237; b) G. D. Cuny, J. Cao, A. Sidhu, J. R. Hauske, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 8169.
- [105] Verbindung und Synthese beschrieben in Referenz 86h.
- [106] Verbindung beschrieben in: I. N. Tarabara, A. O. Kas'yan, O. V. Krishchik, S. V. Shishkina, O. V. Shishkin, L. I. Kas'yan, *Russ. J. Org. Chem.* **2002**, *38*, 1299.
- [107] Verbindung u. a. beschrieben in: M. Iyoda, T. Kushida, M. Fujinami, S. Kitami, M. Oda, *Synthesis* **1986**, 322.