

Studien zur Anwendung der Olefinmetathese

vorgelegt von

Diplom-Chemiker

Víctor M. García Ruiz

aus Madrid, Spanien

Vom 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. J. Müller

Berichter: Prof. Dr. rer. nat. S. Blechert

Prof. Dr. rer. nat. K. Rück-Braun

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Juli 2001

Berlin 2001

D 83

Abstract

García Ruiz, Víctor M.:

Studien zur Anwendung der Olefinmetathese

Die Olefinmetathese hat sich im letzten Jahrzehnt als eine der effizientesten und meist untersuchten Übergangsmetallkatalysierten C-C-Verknüpfungsmethoden in der organischen Chemie etabliert. Trotz zahlreicher Arbeiten auf diesem Gebiet ist das Potential der Olefinmetathese und Olefinmetathesekatalysatoren noch lange nicht erschöpft.

In der vorliegenden Arbeit wurden neue Anwendungen für die Olefinmetathese untersucht mit dem Ziel, neuartige Reaktionen für eine spätere Anwendung in der Naturstoffsynthese zu entwickeln.

Die Olefin-Imin-Metathese von ω -En-Ylidenaminen sollte einen generellen Zugang zu Stickstoffheterocyclen durch eine katalytische C-N-Verknüpfung ermöglichen. Im Laufe der Untersuchungen zeigte sich jedoch, daß der erwartete Katalysezyklus nach einer ersten [2+2]-Cycloaddition und -reversion der Rutheniumalkylidenkomplexe mit der C-C-Doppelbindung durch Koordination des sp^2 -Stickstoffelektronenpaares an das Rutheniumatom unterbrochen wurde. Der neu entstandene Komplex wurde durch $^1\text{H-NMR}$ -Experimente und FAB-MS nachgewiesen. Variationen am Substrat und die Verwendung anderer Katalysatoren führten nicht zu der gewünschten C-N-Verknüpfung: Substrate, die zu Aromaten cyclisiert werden sollten, wobei die Aromatisierung als Triebkraft der Reaktion dienen sollte, koordinierten ebenfalls durch das sp^2 -Elektronenpaar des Stickstoffs am Rutheniumatom. Der Einsatz von Molybdän-basierenden Katalysatoren sowie von Katalysatoren der „zweiten Generation“ führte nicht zu den gewünschten Produkten. Dabei wurde jedoch eine leichte Tendenz zur Dimerisierung beobachtet. Obwohl die geplante Synthese von N-Heterocyclen nicht verwirklicht werden konnte, lieferten die Untersuchungen neue Erkenntnisse über den Mechanismus der Olefinmetathese und über das Verhalten der Iminfunktion in solchen Prozessen.

Ein weiteres Kapitel befaßt sich mit Untersuchungen zum Einbau von Acetylen als C_2 -Baustein in symmetrisch disubstituierten Monoolefinen und mit der Kreuzmetathese zwischen terminalen Olefinen und Acetylen für die Synthese von konjugierten Dienen mit dem Grubbschen Ru-Katalysator. Die Experimente ergaben, daß der Ru-Katalysator eine höhere Tendenz besitzt ausschließlich mit Olefinen zu Kreuzmetatheseprodukten zu reagieren. Bei längeren Reaktionszeiten oder ansteigender Acetylenkonzentration entsteht Polyacetylen. Die Bildung der Polyacetylenkette scheint so schnell zu sein, daß das Intermediat aus kinetischen Gründen keine Metathese mehr mit Olefinen eingeht oder aber das Intermediat ist für eine Kreuzmetathese nicht reaktiv genug.

Im dritten Teil dieser Arbeit wurde die RCM-ROM und die diastereoselektive RCM-ROM von stickstoff- und sauerstoffhaltigen 2,5-Cyclohexadienderivaten, die zu N- und O-Heterocyclen reagieren sollten, untersucht. Für die diastereoselektive RCM-ROM konnte kein stickstoffhaltiger Metathesevorläufer in befriedigender Ausbeute und Reinheit hergestellt werden. Verschiedene Synthesestrategien scheiterten entweder an der Tendenz des Cyclohexadienringes unter bestimmten Reaktionsbedingungen zu aromatisieren oder wegen der Inertheit gegenüber den Reagentien. Sauerstoffhaltige Metathesevorläufer lagerten nicht um.

Durch RCM-ROM konnte ein genereller Zugang zu 3-Substituierten-1,2,3,6-Tetrahydropyridinen verwirklicht werden. Metathesevorläufer, die zu sieben- und achtgliedrigen N-Heterocyclen führen sollten, lagerten nicht um. Wie im Falle der diastereoselektiven RCM-ROM fand keine Metathesereaktion mit sauerstoffhaltigen Vorläufern statt.

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Prof. Dr. S. Blechert in der Zeit von August 1997 bis September 2000 am Institut für Organischen Chemie der Technischen Universität Berlin angefertigt.

Herrn Prof. Dr. S. Blechert möchte ich herzlich danken für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, was mir die Möglichkeit bereitet hat, mich unter hervorragenden Forschungsbedingungen als Chemiker weiter zu entwickeln, sowie für die Gewährung großer Freiheiten bei der Bearbeitung des Themas und seine stete Diskussionsbereitschaft zu allen chemischen Fragestellungen.

Bei Frau Prof. Dr. Karola Rück-Braun möchte ich mich sehr für die freundliche Übernahme der zweiten Berichterstattung bedanken.

Bei den Kollegen und Mitarbeitern des Instituts bedanke ich mich für das freundliche Arbeitsklima. Für die gute Zusammenarbeit, die Hilfsbereitschaft und den "menschlichen Kontakt" möchte ich mich ausdrücklich bei Dr. T. Büsser, Dr. O. Brümmer, Dr. S. Pernerstorfer, Dr. J.-U. Peters, Dr. T. Peglow, Dr. F. Bravo, Dr. T. von Schrader, Dr. M. Jonas, Dr. A. Mann, Dr. U. Rößler, H. Oertling, Dr. M. Schmitt, Dr. M. Wenz, bei "la señora" M. Ulrich und bei M. Grenz bedanken.

Für mühseliges Korrekturlesen bedanke ich mich bei Dr. T. Büsser, M. Schaudt, C. Stapper, N. Buschman und H. Kratz.

Mein besonderer Dank gilt meiner Familie.

Ihnen ist diese Arbeit gewidmet.

Inhaltsverzeichnis

I Theoretischer Teil	1
1.1 Einleitung	1
1.2 Geschichte der Olefinmetathese - Entwicklung der Metathesekatalysatoren	2
1.3 Forschungsgebiete der Olefin Metathese	9
1.3.1 Ringschlußmetathese (RCM)	10
1.3.2 Ringöffnungsmetathese (ROM) und Ringöffnungsmetathesepolymerisation (ROMP)	12
1.3.3 Kreuzmetathese (CM)	13
1.3.4 In-En- und En-In-Metathese	14
1.3.5 Tandem-Metathese	15
1.3.6 Olefinmetathese an fester Phase	16
1.3.7 Erzeugung von Stereozentren durch Olefinmetathese	17
1.3.8 Ausblick	18
1.4 Zielsetzung	19
II Allgemeiner Teil	20
2.1 Studien zur Ringschlußmetathese von ω -En-Ylidenamine	20
2.1.1 Konzept	20
2.1.2 Vorüberlegungen und Zielsetzung	21
2.1.3 Synthese von Metathesevorläufer für die En-Imin-Metathese. Untersuchungen zur En-Imin-Metathese mit ω -En-Benzylidenamine	22
2.1.4 Untersuchungen mit anderen Systemen	26
2.1.5 Fazit	31
2.2 Untersuchungen zum Einbau von Acetylen an isolierten Doppelbindungen und zur Kreuzmetathese zwischen terminalen Olefinen und Acetylen	32
2.2.1 Konzept	32
2.2.2 Experimentelle Durchführung	34
2.2.3 Fazit	36

2.3	Studien zur diastereoselektiven RCM-ROM	37
2.3.1	Vorarbeiten und Synthesekonzept	37
2.3.2	Durchführung der Synthese	39
2.3.2.1	Konvergente Synthese der Metathesevorläufer aus Glycinolderivaten und 2,5-Cyclohexadiencarbonsäure	39
2.3.2.2	2,5-Cyclohexadienylmethanol als Dienquelle für die Synthese der Metathesevorläufer	42
2.3.2.3	Untersuchungen zur Synthese der Metathesevorläufer durch Birch- Reduktion von Benzamiden als Schlüsselschritt	45
2.3.2.4	Syntheseplanung mit zwei Mitsunobu-Reaktionen als Schlüsselschritt	54
2.3.2.5	2,5-Cyclohexadienylmethylamin als Stickstoffquelle	54
2.3.2.6	Untersuchungen zur Synthese von substituierten Indolizidinsystemen	56
2.3.3	Diastereoselektive RC-ROM mit anderen Systemen	59
2.3.4	RCM-ROM von Cyclohexadienderivaten	57
2.3.5	Fazit	61
III Experimenteller Teil		63
3.1	Allgemeines	63
3.1.1	Analysengeräte	63
3.1.2	Chromatographie	64
3.1.3	Lösungsmittel	64
3.2	Versuchsvorschriften und spektroskopische Daten	65
3.2.1	Zu Kapitel 2.1	65
3.2.2	Zu Kapitel 2.2	76
3.2.3	Zu Kapitel 2.3	77
III Anhang		105
4.1	Abkürzungsverzeichnis	105
4.2	Literaturverzeichnis	107

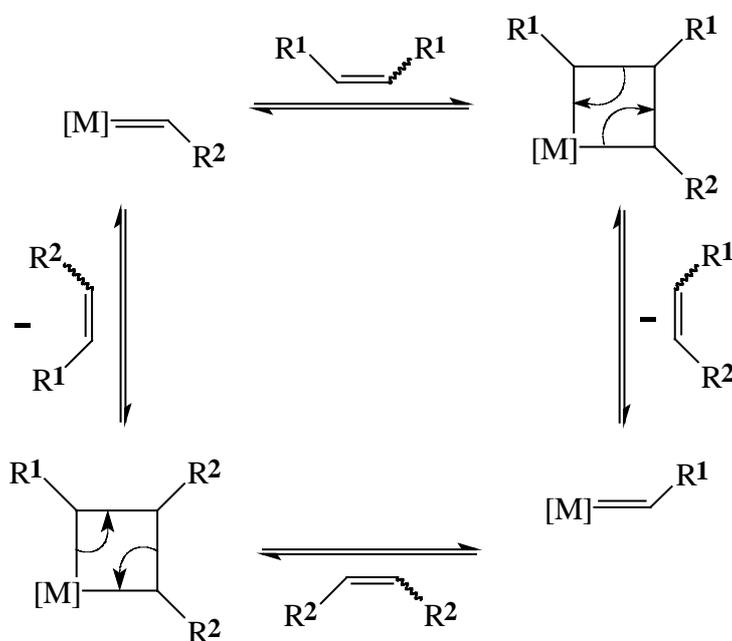
I. Theoretischer Teil

1.1 Einleitung

C-C-Verknüpfungen stellen in der organischen Chemie eine der wichtigsten Synthesemethoden dar.¹ Mit der Entwicklung der Olefinmetathese² in den letzten Jahrzehnten verfügt der Chemiker über eine neue, sehr effiziente, katalytische, und daher wirtschaftlich sehr interessante C-C-Verknüpfungsmethode, die nicht nur Gegenstand der Forschung zahlreicher Arbeitsgruppen weltweit geworden ist, sondern auch industrielle Anwendung gefunden hat.³ In Hochschulen und Universitäten bereits fester Bestandteil der Vorlesungen, wird die Olefinmetathese in Zukunft zu den Klassikern der organischen Chemie gehören.

Unter „Olefinmetathese“ wird der formale wechselseitige Austausch von Alkylidengruppen zweier Olefine bezeichnet. Der Begriff ist aber auch auf analoge Reaktionen zwischen einem Olefin und einem Metallcarbenkomplex⁴ und auf die formale Insertion einer C-C-Dreifachbindung in eine C-C- oder C-Metall-Doppelbindung⁵ erweitert worden.

Nach dem heute allgemein anerkannten Mechanismus von Chauvin,⁶ verläuft die Reaktion über eine Sequenz von [2+2]-Cycloadditionen und -reversionen zwischen einer C-C-Doppelbindung und einem Metallcarbenkomplex [M].

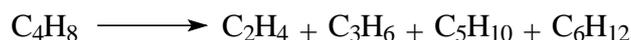


Schema 1: Mechanismus der Olefinmetathese nach Chauvin.⁶

Alle Reaktionschritte sind reversibel, so daß die Reaktion thermodynamisch kontrolliert und daher nicht stereoselektiv verläuft⁷; die E/Z-Selektivität ist meist gering und nur durch substratbedingte Konformationen steuerbar. Um das Gleichgewicht auf die Seite der Produkte zu verschieben, dient als Triebkraft der Reaktion die Entstehung flüchtiger Olefine wie Ethen, oder die Entstehung thermodynamisch stabiler Produkte (z. B. Aromaten). Darüber wird im Kapitel 1.3 ausführlicher berichtet.

1.2 Geschichte der Olefinmetathese - Entwicklung der Metathesekatalysatoren.

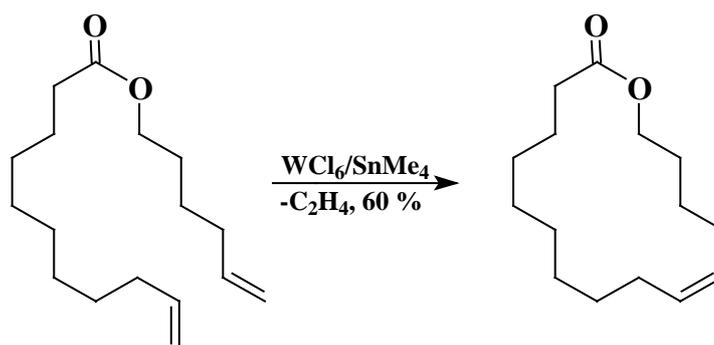
Von der Olefinmetathese wurde erstmals⁸ 1964 als „Olefindisproportionierung“ berichtet.⁹ Bei diesem industriellen Prozeß wurden nichtterminale Olefine mit bis zu acht Kohlenstoffatomen mittels eines heterogenen, auf Molybdänkomplexen basierenden Katalysators, in ein Olefingemisch verschiedenener Kettenlängen umgewandelt.



Schema 2: Dismutation von n-Buten zu kleineren und größeren Olefinen im British Petroleum Research Center.¹⁰

Drei Jahre später wurde ein analoger industrieller Prozeß der Goodyear Tire & Rubber Company als „Olefinmetathese“^{11a} bezeichnet. Nennenswert bei diesem Verfahren ist die Nutzung eines homogenen Katalysators ($\text{WCl}_6/\text{EtAlCl}_2/\text{EtOH}/\text{Benzol}$), der bei Raumtemperatur das Olefingemisch lieferte.

Anfang der 70er Jahre beschäftigten sich erstmals Arbeitsgruppen außerhalb der Industrie mit der Olefinmetathese.¹² Neue Katalysator-Systeme wurden entwickelt,¹³ doch das Hindernis, die Metathese bei Substraten anzuwenden, die polare Heteroatome oder funktionelle Gruppen im Molekülgerüst aufwiesen, war nicht einfach zu umgehen. Nur wenige Beispiele von Metathesen mit funktionalisierten Substraten sind bis Anfang der 80er Jahre publiziert worden.¹⁴



Schema 3: Synthese von Exaltolid nach Villemin.^{14a} Erstes Beispiel einer RCM.

Parallel wurden in der Industrie weitere Anwendungsmöglichkeiten für die Olefinmetathese untersucht. Ende der 80er Anfang der 90er Jahre erfuhr die Metathese durch die Synthese neuer Polymere und Block-Copolymere mittels ADMET¹⁵ (Acyclic Dien Metathesis) einen großen Aufschwung.

Auf der Suche nach geeigneten Katalysatoren, die die Diffusion und Propagation besser kontrollieren würden, um die sogenannte „living polymerization“ zu erzielen, entdeckte Schrock den Molybdän-Alkyliden-Komplex **1**.¹⁶ Zwei Jahre später führte Grubbs den auf Ruthenium basierenden Alkyliden-Komplex **2** ein,¹⁷ und 1995 dessen Variante **3**.¹⁸

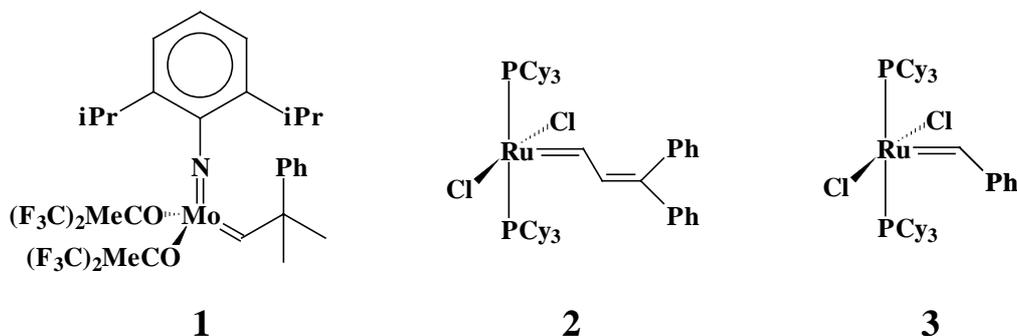


Abbildung 1: Metathesekatalysatoren **1** nach Schrock,^{16b} und **2**^{17a}, **3**^{18a} nach Grubbs.

Der Durchbruch für die präparative organische Chemie kam mit zwei Publikationen von Grubbs 1992,¹⁹ in denen die Synthese von Heterocyclen durch ringschließende Olefinmetathese (RCM) vorgestellt wurde. Die Olefinmetathese entwickelte sich bis heute von einem wichtigen industriellen Prozeß und einer „Laborkuriosität“ zu einer der am meisten untersuchten und angewandten Übergangsmetall-katalysierten C-C-Verknüpfungsmethoden, die in der RCM (Ring Closing Metathesis), der CM (Cross Metathesis), der ROM (Ring Opening Metathesis) und ROMP (Ring Opening Metathesis Polymerisation) ihre wichtigsten Vertreter findet.

Der Schrock'sche Katalysator **1** besitzt eine allgemein gute Toleranz gegenüber polaren funktionellen Gruppen und eine außerordentlich hohe Reaktivität bei der Metathese zwischen di-, tri- und tetrasubstituierten, elektronreichen und elektronarmen Olefinen. Nachteil dieses Katalysators und seiner Homologen ist die hohe Empfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeit und Sauerstoff.

Bei dem Grubbs'schen Katalysator **3** (dieser verdrängte im Lauf der Zeit den Katalysator **2**), ist die Toleranz gegenüber polaren funktionellen Gruppen wesentlich höher (er erlaubt z.B. die Metathese in Anwesenheit von Alkoholen und Ketonen), jedoch ist die Reaktivität bei hochfunktionalisierten Alkenen deutlich geringer. Katalysator **3** ist stabiler gegenüber Luftfeuchtigkeit und Sauerstoff und leichter herzustellen als der Schrock'sche Komplex **1** und wird daher häufiger verwendet. Bemerkenswert ist, daß beide Katalysatoren einigermaßen komplementäre Reaktivität zeigen: in manchen Fällen reagiert der eine Katalysator zu Metatheseprodukten mit Substraten, die inert gegenüber dem anderen Katalysator sind, und umgekehrt.

1998 entwickelte Herrmann²⁰ neue Metathesekatalysatoren, in denen eine oder beide Tricyclohexylphosphinliganden in **3** durch Imidazolin-Carben-Liganden²¹ ersetzt sind. Er legte damit den Grundstein für die Olefinmetathesekatalysatoren der zweiten Generation (**4-7**).²²

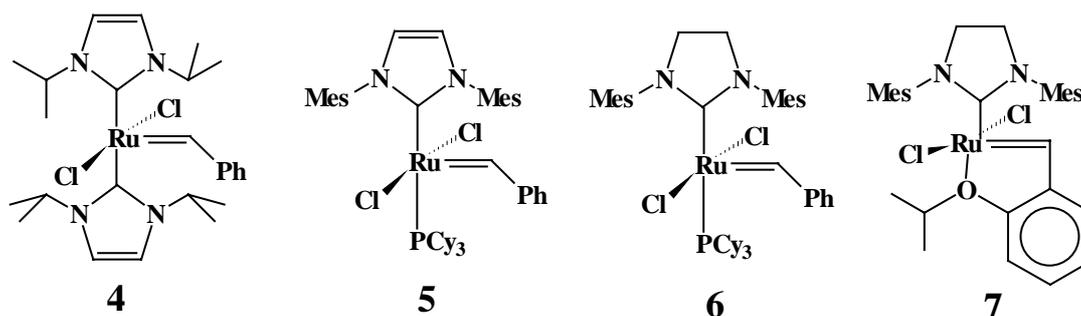


Abbildung 2: Metathese Katalysatoren der zweiten Generation: **4** nach Herrmann,²⁰ **5** nach Nolan,²² **6** nach Grubbs^{23a} und **7** nach Hoveyda²⁴ und Blechert.²⁵

Grubbs führte den Imidazolidin-Katalysator **6** ein,^{23a} der eine höhere Reaktivität als **3** gegenüber bestimmten Substitutionsmustern der Olefine (überragt sogar in vielen Fällen den Schrock'schen Katalysator **1**) und deren funktionellen Gruppen aufweist. Zudem ist er im festen Zustand gegenüber Luftfeuchtigkeit und Sauerstoff stabil. Viele Substrate, die mit den früheren Katalysatoren keine Metathese eingingen, reagieren mit **6** in kurzer Zeit. Hoveyda²⁴ und Blechert²⁵ präsentierten unabhängig voneinander einen Katalysator **7**, der sogar an Kieselgel chromatographierbar ist.

Neben den oben erwähnten Katalysatoren, **1-7**, sind weitere Katalysatoren entwickelt worden: chirale für die asymmetrische Metathese,²⁶ ionische für die Metathese im wässrigen Medium,²⁷ zweikernige Katalysatoren,²⁸ photochemisch aktivierbare Katalysatoren,²⁹ polymergebundene Katalysatoren und Alkinmetathesekatalysatoren. Auf die beiden letztgenannten soll wegen ihres Potentials näher eingegangen werden.

Polymergebundene Metathese Katalysatoren

Mit der Entwicklung polymergebundener Metathesekatalysatoren wird versucht, die Nachteile bisherigen Katalysatoren wie **1** oder **3** zu umgehen. Dabei sind die Wiederverwendungsmöglichkeit sowie die rückstandsfreie Entfernung der Katalysatoren aus dem Reaktionsgemisch von besonderem Interesse, z. B. bei der Herstellung von Pharmaka.

Das erste Beispiel eines polymergebundenen Metathesekatalysators wurde von Grubbs 1995 entwickelt.³⁰ Der Ruthenium-Komplex **8** wird durch Ligandenaustausch zwischen einem mit Bis-cyclohexylphosphingruppen versehenen Polystyrolharz und dem Katalysator **2** gewonnen. Barrett³¹ stellte eine Variante vor, in der der Katalysator durch die Alkyldieneinheit am Polymer gebunden ist. Der Katalysator **9** wird während der Reaktion abgespalten, reagiert in Lösung mit dem Substrat und wird nach vollständiger Umsetzung erneut immobilisiert. Aufgrund der Labilität der Phosphinliganden, verlieren die Katalysatoren **8** und **9** jedoch nach wenigen Katalysezyklen an Reaktivität.

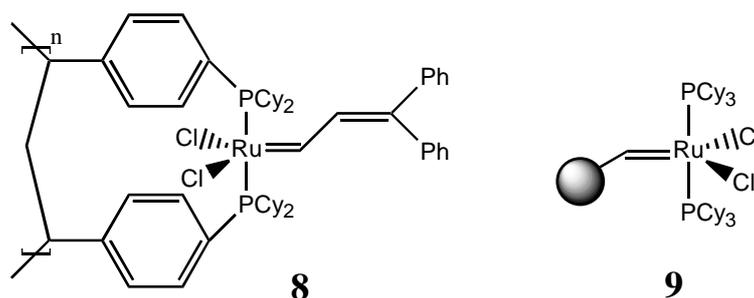


Abbildung 3: Polymergebundene Metathesekatalysatoren: **8** nach Grubbs³⁰ und **9** nach Barrett.³¹

Vielversprechende polymergebundene Metathesekatalysatoren basieren auf der zweiten Generation von Rutheniumkatalysatoren. Im Vergleich zu dem Phosphinliganden, sind Imidazolidin-Carbenliganden Bestandteil der aktiven Katalysatorspezies, das heißt, sie bleiben während der Transformationen im katalytischen Zyklus am Ruthenium koordiniert. Demzufolge sollte die Immobilisierung dieser Liganden zu hochaktiven Katalysatoren führen.

Der Imidazolidin-Carben-Ligand bleibt in Lösung während der Transformationen im katalytischen Zyklus an das Metall gebunden und wird nicht ausgetauscht.

Yao³² und Blechert³³ erarbeiteten unabhängig von einander zwei polymergebundene Katalysatoren dieses Typs, die zwar noch nicht die optimale Wiederverwertbarkeit bieten, aber wesentliche Grundlagen für die Forschung auf diesem Gebiet gesetzt haben.

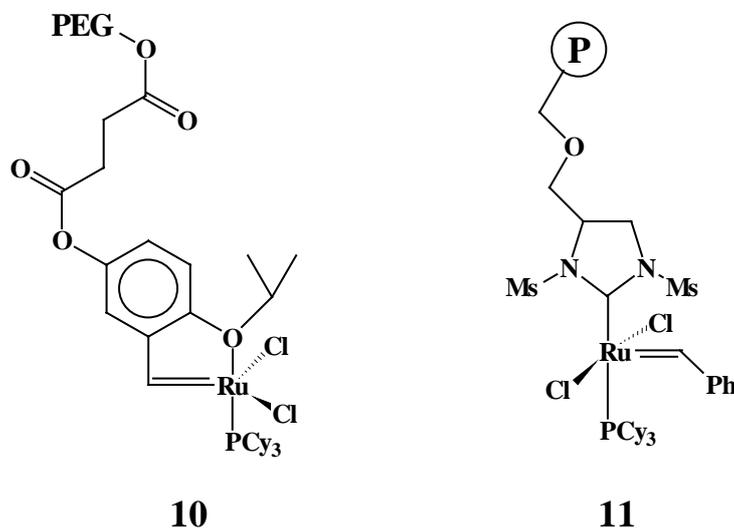


Abbildung 5: Polymergebundene Metathesekatalysatoren: 10 nach Yao³² und 11 nach Blechert.³³

Alkinmetathese

Die Alkinmetathese besitzt eine ähnliche Vorgeschichte wie die Olefinmetathese. Obwohl die ersten wohldefinierten Alkinmetathesekatalysatoren anfang der 80er Jahre von Schrock³⁴ entwickelt wurden (siehe z.B. 12) und heutzutage verschiedene Katalysatoren zur Verfügung stehen,³⁵ ist die Anwendung auf die Synthese spezieller Polymere,³⁶ auf die Dimerisierung und die Kreuzmetathese einfacher Alkine beschränkt.³⁷

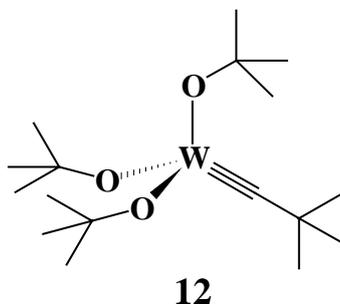
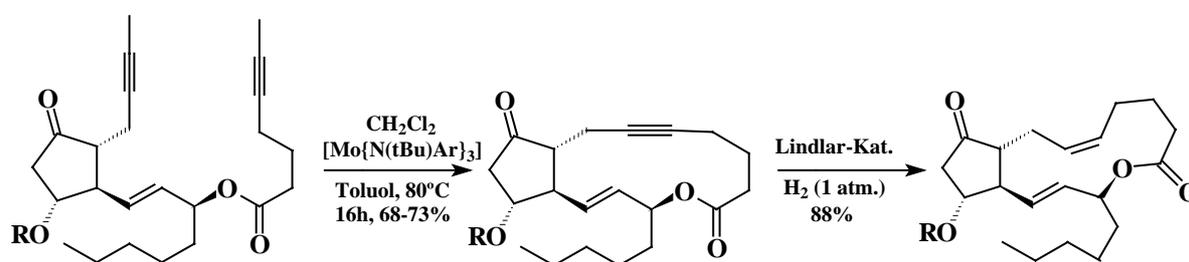


Abbildung 6: Katalysator für die Alkinmetathese. Von Schrock^{34c,d} entwickelt und von Fürstner³⁸ in der Synthese von Makrocycloalkinen angewandt.

Die Erweiterung der Alkinmetathese auf die Synthese von Makrocyclen durch Fürstner³⁸ (RCAM, Ring Closing Alkyne Metathesis) könnte, wie damals bei Grubbs, einen neuen Durchbruch in der Entwicklung neuer Katalysatoren³⁹ und bei der Synthese von Wirk- und Naturstoffen bedeuten.

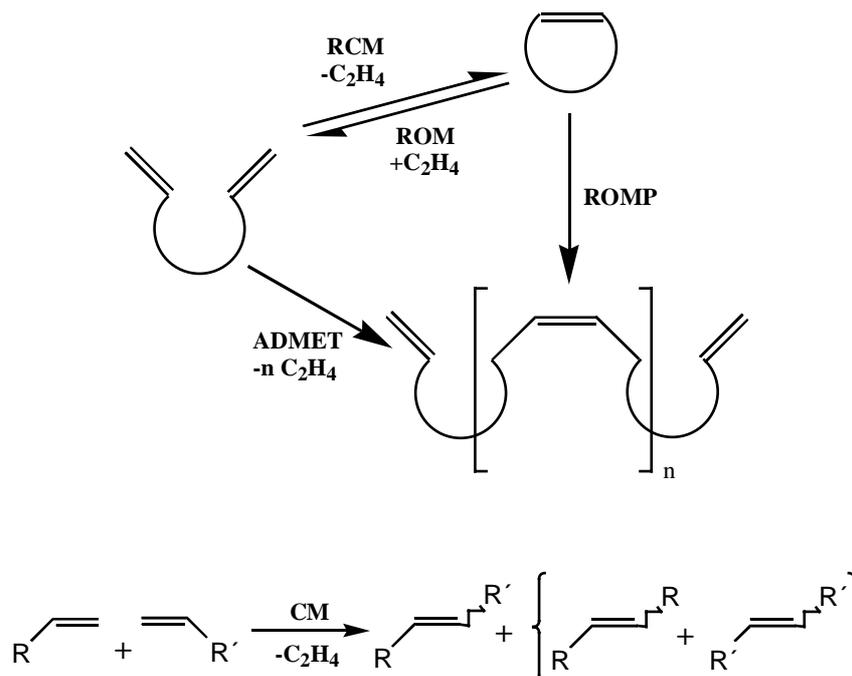
Der limitierende Faktor der RCAM ist die Tatsache, daß aus sterischen Gründen nur Makrocyclen synthetisiert werden können, und daß in der Regel nur terminale Propargylgruppen gute Cyclisierungsausbeuten liefern. Sie bietet aber die Möglichkeit, nach partieller katalytischer Hydrierung der Produkte, selektiv Z-Olefine zu synthetisieren. Das entspricht formal einer selektiven Olefinmetathese, bezüglich des E/Z Verhältnisses.



Schema 4: Synthese von PGE₂-1,15-Lacton durch Alkinmetathese nach Fürstner.^{38e}

1.3 Forschungsgebiete der Olefinmetathese

Wie in Kapitel 1.2 erwähnt, sind die RCM, die ROMP und ROM, und die CM die wichtigsten Reaktionstypen in der Olefinmetathese. Alle anderen Metathesen können diesen zugeordnet werden oder sind eine Kombination aus zwei oder mehreren Einzelreaktionen. Nur wenige Fälle verlaufen unter einem anderen Mechanismus, wie die Cyclotrimerisierung von Alkinen.⁴⁰



Schema 5: Wichtige Reaktionstypen der Olefin Metathese.

1.3.1 Ringschlußmetathese (RCM)

Bei der RCM (Ring Closing Metathesis)^{1b} werden acyclische Diene unter Abspaltung von Ethylen oder anderen flüchtigen Olefinen in Carbo- oder Heterocyclen umgewandelt. Da der Katalysator gegenüber substituierten Olefinen weniger reaktiv im Vergleich zu terminalen Doppelbindungen ist, findet die Rückreaktion, die ringöffnende Metathese, in der Regel nicht statt, so daß aus kinetischen Gründen die gewünschten Metatheseprodukte erhalten werden.

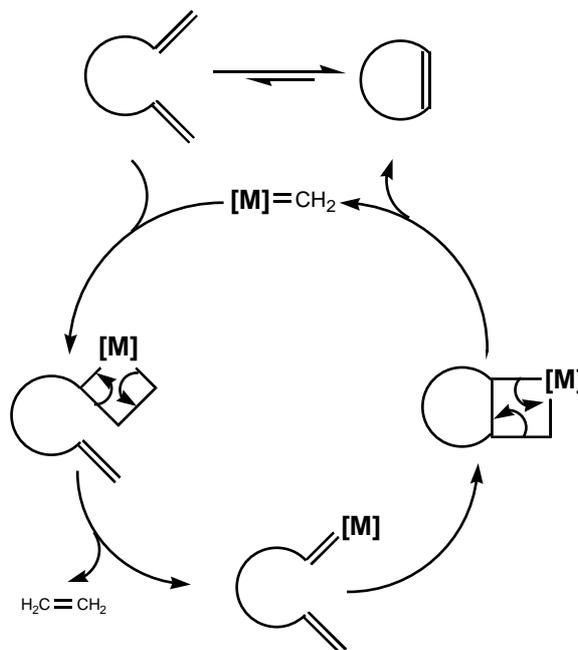


Abbildung 7: Katalytischer Zyklus der Ringschlußmetathese.

5- bis 7-gliedrige Ringsysteme sind im allgemeinen gut zugänglich. Sogar mehrfach substituierte Olefine liefern mit geeigneten Katalysatoren die gewünschten Produkte. Bei größeren Ringen spielen konformative Effekte eine größere Rolle, und in vielen Fällen werden Polymerisationsprodukte durch die konkurrierende ADMET als Neben- oder Hauptprodukte erhalten. Durch gezielte Wahl der Konzentrationsverhältnisse (allgemein unter 0.02 M bezüglich des Edukts), durch Templateffekte⁴¹ oder Konformationsänderungen mittels Lewis-Säuren⁴² kann die Polymerisation oder die Bildung von Dimeren oft vermieden werden.

Durch RCM sind zahlreiche Hetero- und Carbocyclen synthetisiert worden,⁴³ darunter wichtige Naturstoffe und Therapeutika,⁴⁴ in deren Totalsynthese die Olefinmetathese als Schlüsselschritt diente. Beeindruckend ist die Totalsynthese von Manzamin⁴⁵ oder Sanglifehrin-A Analoga.⁴⁶

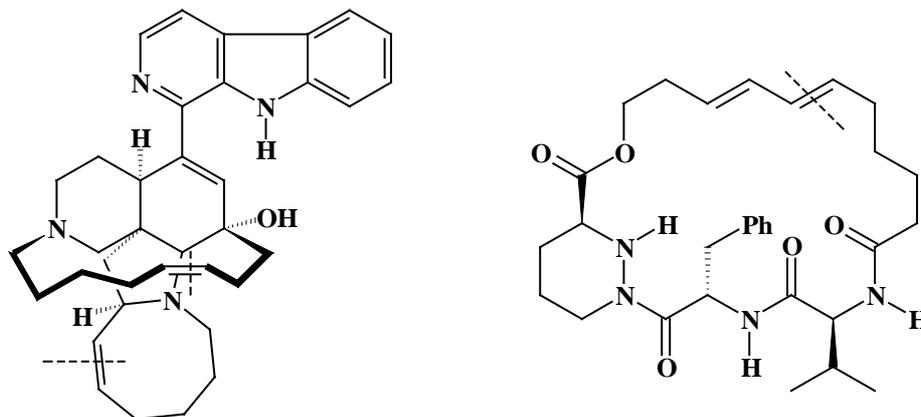
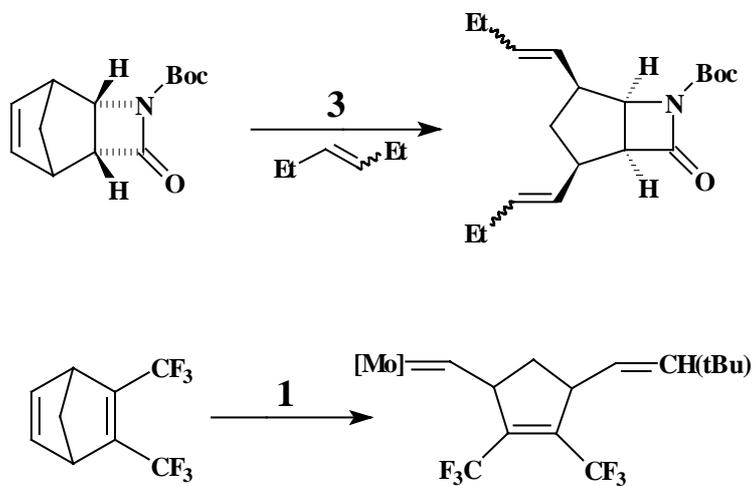


Abbildung 8: Das Cytostatikum Manzamin⁴⁵ (Links) und ein Analogon des Immunsuppressivums Sanglifehrin.⁴⁶ Die gestrichelten Linien zeigen die durch ringschließende Olefinmetathese entstandenen Bindungen.

1.3.2 Ringöffnungsmetathese (ROM) und Ringöffnungsmetathesepolymerisation (ROMP)

Gespannte Cycloolefine lassen sich durch Olefinmetathese polymerisieren (ROMP)⁴⁷ oder mit substituierten Olefinen zum monomeren substituierten Diolefin umwandeln (ROM-CM).⁴⁸ In beiden Fällen ist die Aufhebung der Ringspannung die Triebkraft der Reaktion. Durch sequenzielle Zugabe verschiedener Monomere sind Block-Copolymere zugänglich.⁴⁹

Die intermolekulare Variante, die lineare Polymere liefert, ist die schon vorgestellte ADMET.⁵⁰



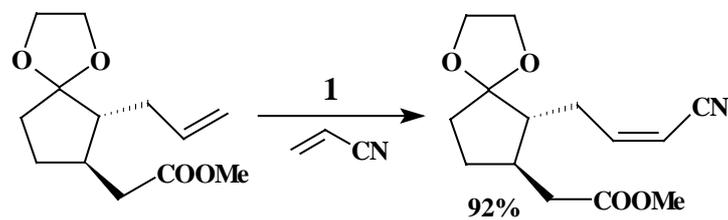
Schema 6: ROM eines Norbornen-^{48c} (oben) und ROMP eines Norbornadienderivates.^{16a}

1.3.3 Kreuzmetathese (CM)

Die Kreuzmetathese findet eine ihrer wichtigsten Anwendungen in der Derivatisierung von terminalen Olefinen,⁵¹ wie z. B. in der Synthese von Jasmonatderivaten.⁵²

Mit Substraten, die interne Doppelbindungen enthalten, stehen andere Reaktionen in Konkurrenz, die die Ausbeuten verringern und zu Produktgemischen führen.

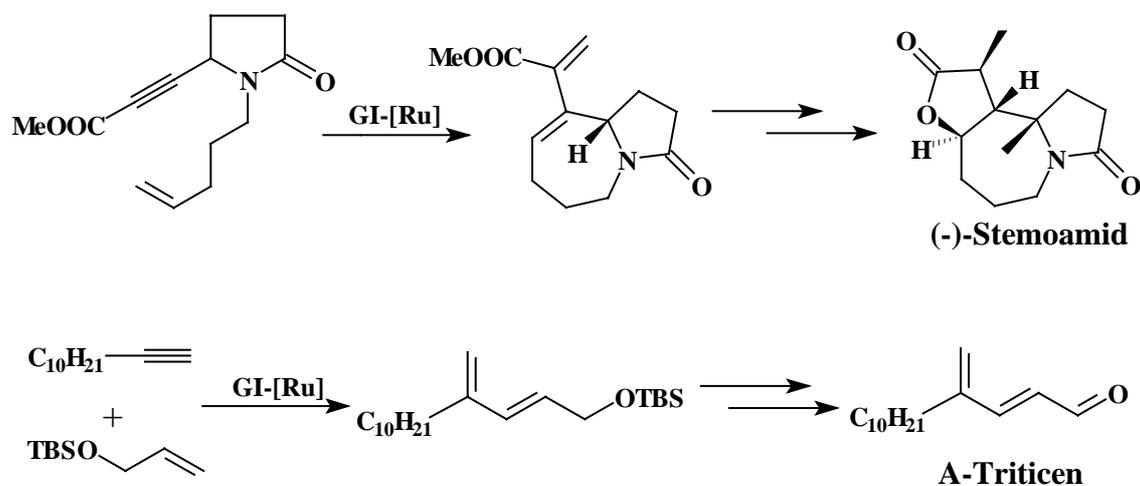
Ein noch ungelöstes Problem ist die E/Z-Selektivität der neu entstandenen Doppelbindungen. E/Z Gemische entstehen in der Regel, ohne daß Variationen in den Substraten oder in den Katalysatoren einen allgemein feststellbaren Einfluß bzgl. der E/Z-Selektivität zeigen.



Schema 7: Synthese eines Jasmonat Derivates⁵² durch Kreuzmetathese.

1.3.4 In-En-⁵³ und En-In-Metathese⁵⁴

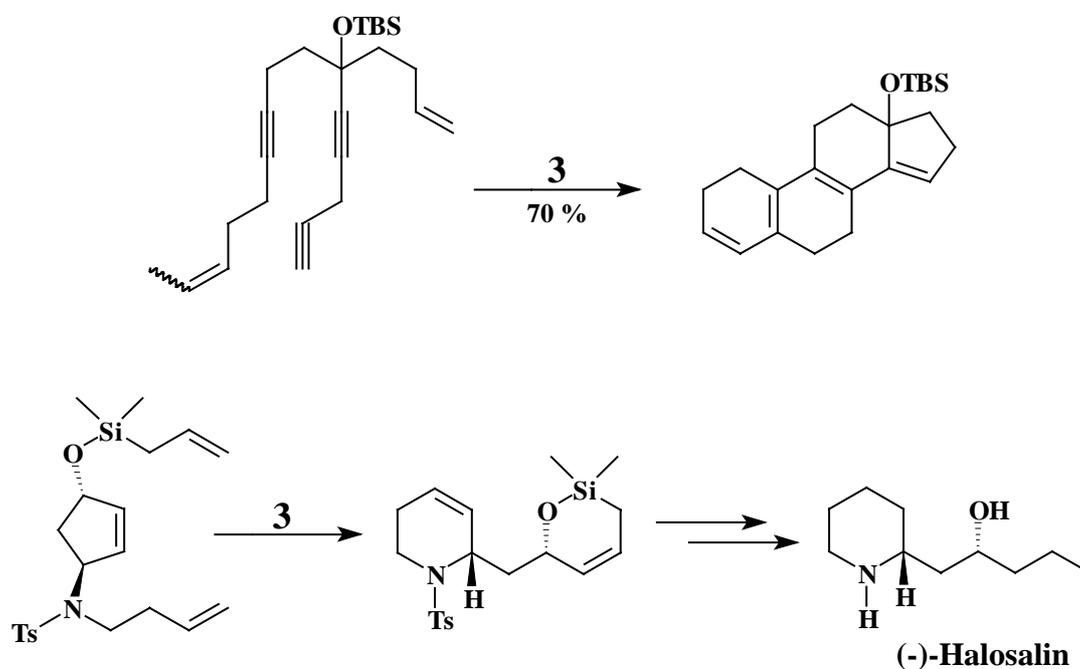
Unter In-En bzw. En-In Metathese wird die Kreuz- oder Ringschlußmetathese zwischen einem Olefin und einem Alkin verstanden. Die Reaktion liefert selektiv Diene, die für weitere Derivatisierungen geeignet sind.⁵⁵ Die relative Anordnung von Substituenten in den entstandenen Produkten folgt aus der Reihenfolge der Metathese: Im Fall der Kreuzmetathese fängt die Reaktion am Alkin an, und es wird daher von einer In-En-Metathese gesprochen. Die ringschließenden Varianten verlaufen in der Regel (wenn keine terminalen Alkine zur Verfügung stehen) nach einem En-In Mechanismus.



Schema 8: Naturstoffsynthese durch intramolekularen En-In-^{54d} (oben) und Kreuz In-En-Metathese.^{53a}

1.3.5 Tandem-Metathese

Bei diesem Prozeß werden, intramolekular, mehrere Metathesen hintereinandergeschaltet, ohne daß der Katalysator vom Substrat abgelöst wird. Auf diese Weise entstehen mehrere C-C-Doppelbindungen in einem einzigen Schritt, wodurch hochkomplexe Moleküle sehr effizient zugänglich werden. Im allgemeinen werden zwei Klassen von Substraten eingesetzt: erstens acyclische Dien-Poly-En- oder Poly-En-(n)-En, die durch eine Serie von RCM Polycyclen liefern,⁵⁶ und zweitens Polyene mit cyclischen und acyclischen Olefinen, die eine Reihe ringschließender und ringöffnender Metathesen eingehen zur Bildung verbrückter Heterocyclen,⁵⁷ darunter auch Naturstoffe.⁵⁸



Schema 9: Ausgewählte Beispiele der Tandem Metathese: (-)-Halosalin nach Blechert⁵⁸ und eines Fenantrenderivats nach Grubbs.^{56d}

1.3.6 Olefinmetathese an fester Phase

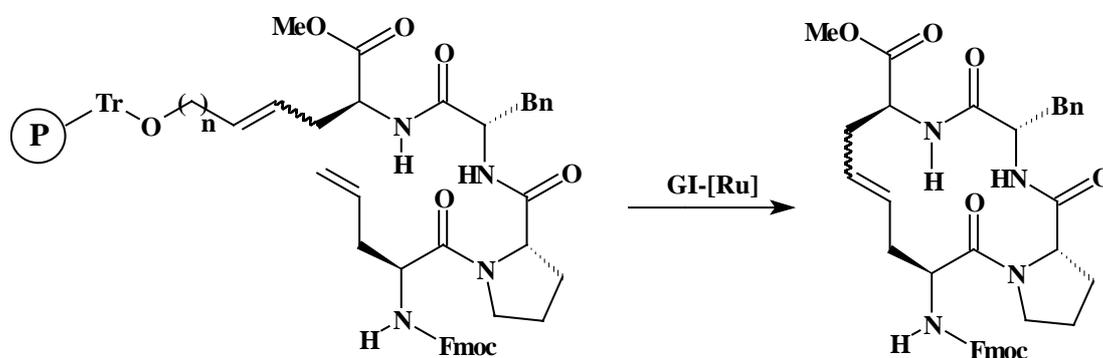
Synthesen an polymeren Trägern⁵⁹ bieten dem organischen Chemiker eine Serie von Vorteilen im Vergleich zur Synthese in Lösung wie die einfache Reinigung durch Abfiltrieren und Waschen nach der Reaktion, der Einsatz von Reagenzienüberschüssen, die nahezu quantitative Ausbeuten ermöglichen, den Pseudoverdünnungseffekt und die Automatisierbarkeit des ganzen Prozesses.

Mit der Entwicklung neuer Screening Methoden⁶⁰ der Molekularbiologie und der Biotechnologie, die tausende von Verbindungen auf ihre biologische Aktivität in kürzer Zeit überprüfen können, und mit der Erzeugung von Substanzbibliotheken⁶¹ durch kombinatorische Chemie⁶² an polymeren Trägern (und in Lösung), verfügt die Pharmaindustrie über ein leistungsstarkes Werkzeug für die Wirkstoffsuche.

Auch die Olefinmetathese hat Anwendungen in der Festphasenchemie gefunden. Viele Forschungsgruppen entdeckten schnell die Wichtigkeit beider Verfahren, und seitdem sind eine Reihe von Publikationen erschienen, sowohl am Beispiel der Kreuzmetathese⁶³ als auch in der Anwendung der RCM.

Hier wird zwischen zwei allgemeinen Reaktionstypen unterschieden:

Einerseits die Synthese von Cyclen oder Kreuzmetatheseprodukten durch Olefinmetathese mit immobilisierten Substraten gefolgt von anschließender Abspaltung vom Harz⁶⁴ durch verschiedenen Methoden, wobei Produkte erhalten werden, die keine weitere Reinigung erfordern. Zum anderen wird die Olefin Metathese als Abspaltungsreaktion benutzt, um die Endprodukte vom polymeren Träger durch RCM abzulösen.⁶⁵



Schema 10: Synthese von β -Turn-Mimetika an fester Phase mit anschließender Abspaltung durch Ringschlußmetathese.^{65d}

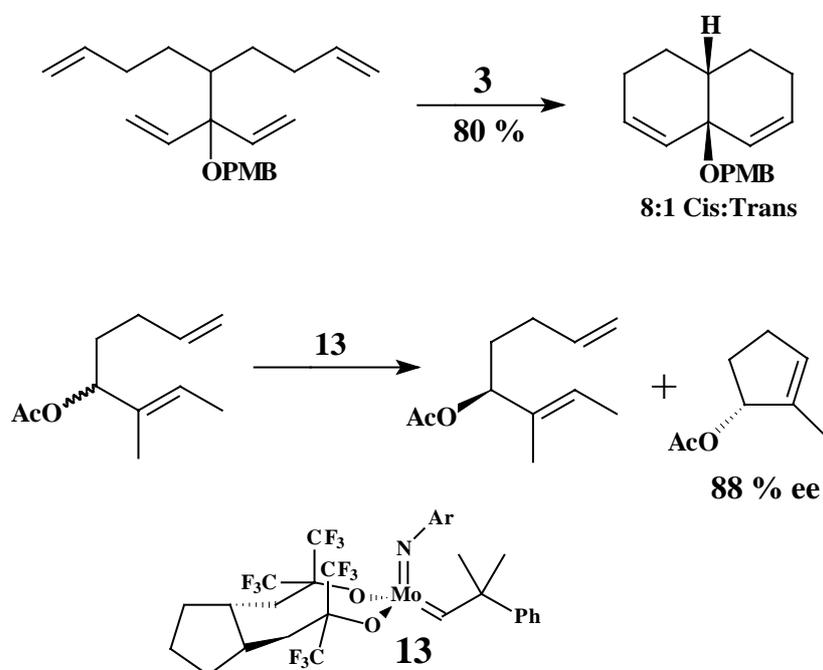
Die Synthese von Epothilonen nach Nicolau⁶⁶ stellt ein beeindruckendes Beispiel dar, das die Kombination von Festphasensynthese, Kombinatorischer Chemie, Screening neuer Therapeutika und Olefinmetathese zeigt.

1.3.7 Erzeugung von Stereozentren durch Olefinmetathese

Arbeiten von Blechert⁶⁷ setzten erstmals die Grundlage für die Erzeugung von Stereozentren durch Olefinmetathese. Der Schrocksche und der Grubbssche Katalysator ermöglichen, aufgrund ihrer verschiedenen Struktur (tetraedrisch bzw. pyramidal) und daher unterschiedlicher räumlicher Anordnung der Liganden, die Erzeugung eines neuen Stereozentrums aus einem prochiralen Vorläufer durch Lenkung eines bereits existierenden chiralen Zentrums, und damit die Entstehung von diastereomerenangereicherten Produkten (im Kapitel 2.3.1 diskutiert).

Neue Beispiele zeigen, daß auch ohne vorhandene chirale Information, enantiomerenreine Produkte zugänglich sind.⁶⁸ Leider gibt es dafür bis jetzt keine plausible mechanistische Erklärung.

Eine andere Art Stereozentren zu erzeugen, ist die Anwendung von chiralen Katalysatoren²⁶ für die asymmetrische Induktion. Die besten Ergebnisse sind mit Derivaten des Schrockschen Katalysators (z.B. **13**) erzielt worden.



Schema 11: Diastereoselektive RCM⁶⁸ (oben) und asymmetrische Induktion durch chirale Katalysatoren.^{26h}

1.3.8 Zukunft und Perspektiven

Obwohl in den letzten Jahren zahlreiche, effiziente Anwendungsbeispiele der Olefin Metathese veröffentlicht wurden, versprechen einige der hier vorgestellten Arbeitsgebiete weitere interessante Erkenntnisse.

Die Naturstoffsynthese wird von der RCM weiterhin profitieren, sowohl in der Synthese bisher unbekannter Substanzen, als auch bei der Suche nach effizienteren Totalsynthesen schon bekannter Naturstoffe.

Auf dem Gebiet der Katalysatorforschung sind neue, an polymeren Trägern immobilisierte Katalysatoren mit höherer Umsatzrate, sowie chirale Katalysatoren, die die bisherige Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen und die ee-Werte der Metatheseprodukte überragen, zu erwarten.

Die Alkinmetathese wird innerhalb der nächsten Jahre sicherlich einen großen Aufschwung erfahren. Neue, reaktivere und, bezüglich der Substitutionmuster der Alkine, effizientere Alkinmetathesekatalysatoren könnten nicht nur in der Synthese von Macrocyclen angewandt werden, sondern auch selektiv die Synthese einer Vielfalt von Z-Olefinen ermöglichen und damit die Olefin-Kreuzmetathese ersetzen.

Die vorliegende Arbeit ist ein Beitrag zur Erforschung der Olefin Metathese: Die Studie über die Realisierbarkeit: a) einer RCM zwischen einer C-C und einer C-N-Doppelbindung, b) des Einbaus von Acetylen an symmetrisch disubstituierten, nicht konjugierten Doppelbindungen und der Kreuzmetathese zwischen Acetylen und monosubstituierten Olefinen und c) einer diastereoselektiven Ringschluß- Ringöffnungs- Metathese mit 2,5-Cyclohexadienderivaten.

1.4 Zielsetzung

Das Ziel dieser Arbeit war die weitere Erforschung der Olefinmetathese, was sich in der Entwicklung neuartiger Ruthenium- und Molybdän-Alkylidenkomplex katalysierter Reaktionen widerspiegeln sollte.

Im ersten Teil der vorliegende Arbeit wurde die RCM eines acyclischen Moleküls, unter Beteiligung einer C-C- und einer C-N-Doppelbindung, zur Synthese von N-Heterocyclen untersucht. Als Modellstrukturen sollten hierfür ω -En-Imine aus der Kondensation von ω -En-Aminen mit Aldehyden erhalten und mit kommerziell erhältlichen Metathesekatalysatoren umgesetzt werden.

Falls die Moleküle cyclisieren würden, würde die Synthese von Vorläufern die andere Ringgrößen liefern würden bzw. von komplexeren Molekülen aufgenommen, z.B. Polycyclen und Naturstoffe.

Im zweiten Teil wurde untersucht ob Acetylen als C_2 -Baustein mit **3** gezielt in symmetrisch disubstituierte, nicht konjugierte Doppelbindungen eingebaut werden kann und ob die Kreuzmetathese zwischen terminalen Olefinen und Acetylen realisierbar ist.

Die Reaktionen würden einen generellen Zugang zu konjugierten Dienen durch einen katalytischen, atomökonomischen Prozeß darstellen.

Einfach herstellbare oder kommerziell erhältliche di- und monosubstituierte Olefine sollten mit Acetylen unter verschiedenen Reaktionsbedingungen einer Metathesereaktion unterworfen werden um konjugierte Diene zu erzeugen.

Letztens wurde untersucht, ob eine diastereoselektive Tandem-RCM-ROM stattfinden kann. Voraussetzung ist, daß die Metathesevorläufer im Molekülgerüst eine terminale Doppelbindung, ein Chiralitätszentrum und eine Cyclohexadieneinheit, die ein prochirales Zentrum beinhaltet, aufweisen.

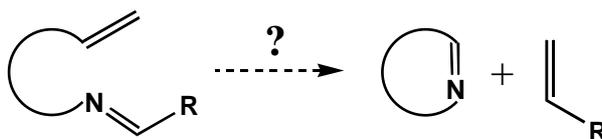
Für den Fall einer erfolgreichen Umsetzung in der Metathese und guten d_e -Werte, war die Synthese weiterer Substrate, die zu Hetero- und Carbocyclen mit unterschiedlichen Ringgrößen führen würden, geplant. Desweiteren sollte eine Studie über den Einfluß von Substituenten am Chiralitätszentrum und an anderen Stellen des Moleküls in der d_e -Werte, und über weitere Derivatisierungsmöglichkeiten für die Metatheseprodukte durchgeführt werden.

II. Allgemeiner Teil

2.1 Studien zur Ringschlußmetathese von ω -En-Ylidenamine

2.1.1 Konzept

Bei unserem Streben, weitere Möglichkeiten der ruthenium- und molybdän-alkylydenkomplexvermittelten ringschließenden Olefinmetathese zu erforschen, schien es uns attraktiv, Untersuchungen durchzuführen, die eine C-N Verknüpfung ausgehend von C=C und C=N Doppelbindungen liefern könnten.



Schema 13: Vorstellung einer möglichen ringschließenden Olefin-Imin-Metathese

Das Konzept soll einen neuen Einblick und neue Wege in der Grundlagenforschung solcher Reaktionen aufzeigen,⁶⁹ sowohl in Syntheseanwendungen, als auch in der Entwicklung neuer Katalysatoren.

Falls die bislang unbekannte intramolekulare Olefin-Imin-Metathese gelänge, wäre ein genereller Zugang zu cyclischen Iminen durch eine katalytische Reaktion möglich. Zwar sind katalytische, metallkomplexvermittelte Verfahren für die Synthese cyclischer Imine bekannt,⁷⁰ doch ist die Anwendungsbreite auf die Darstellung von fünf-, sechs- und siebengliedrigen Ringen beschränkt und die Edukte müssen gewisse Voraussetzungen erfüllen: aromatische Imine (Anile) oder die Konjugation zu einer Doppelbindung machen die Reaktion in der Regel möglich und sorgen zudem dafür, daß die Regiochemie zu der gewünschten Seite gelenkt wird, um ein Produktgemisch zu vermeiden.

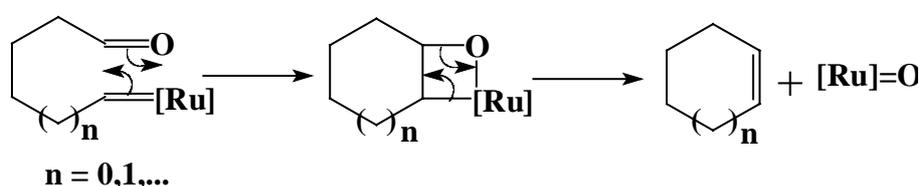
Bei der Olefin-Imin-Metathese sollte der Einsatz beliebiger Edukte (aromatische und aliphatische Imine sowie Vorläufer, die zu Fünf-, Sechs-, Sieben- bis Makrocyclen führen sollten) möglich sein und somit ein allgemein anwendbarer Weg zu cyclischen Iminen eröffnet werden. Diese Imine wären geeignete Bausteine für weitere Derivatisierungen⁷¹ (Hydrierung, Nucleophile Addition, Strecker Synthese, usw.) in einer Syntheseplanung oder in der Synthese von Heterocyclen und Naturstoffe einsetzbar.

Zudem sind die Ausgangsmaterialien, die Imine, leicht zugänglich, z.B. durch Kondensation von Aminen mit Aldehyden.

2. 1. 2 Vorüberlegungen und Zielsetzung

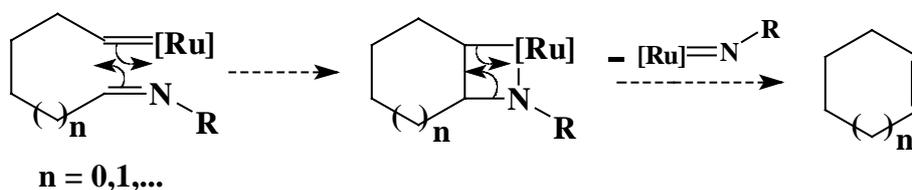
In diesem Kapitel wird gezeigt, ob die von Ruthenium- und Molybdänkomplexen katalysierte ringschließende Olefinmetathese zur Generierung von C-N-Doppelbindungen angewandt und damit die Synthese von cyclischen Iminen verwirklicht werden kann.

Aus Publikationen von Schrock,⁷² in denen die Synthese von mittelkettigen Polyethylenen beschrieben wurde, wissen wir, daß C=O Doppelbindungen in der katalytischen ringschließenden Olefinmetathese nicht eingesetzt werden können, weil der Katalysator im Zuge der Reaktion vergiftet wird. Die Ringschlußmetathese von ω -En-Aldehyden verläuft nur stöchiometrisch unter Bildung des entsprechenden Cyclus und Oxorutheniumspezies.⁷³



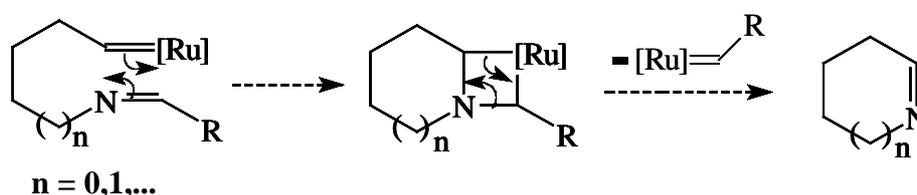
Schema 14: Ringschlußmetathese von ω -En-Aldehyden.

Imine würden, im Vergleich zu Carbonylverbindungen, zwei relative Anordnungen des Stickstoffs bei der zweiten [2+2] Cycloaddition erlauben. Die eine würde (Schema 15), wie im Fall der Carbonylgruppe, den Carbocyclus und einen neuen Imido-Rutheniumkomplex liefern. Dieser Komplex ist wiederum nicht in der Lage, eine weitere Metathese mit Olefinen durchzuführen, so daß die Reaktion ebenfalls nur stöchiometrisch verlaufen würde.



Schema 15: Ringschlußmetathese von ω -En-Aldimine.

In der alternativen Variante wäre der Stickstoff nicht direkt an das Rutheniumatom während der zweiten Cycloaddition und -reversion gebunden. Der Katalysator sollte deswegen nicht vom Heteroatom vergiftet werden, und die Reaktion würde zu cyclischen Iminen führen.



Schema 16: Vermuteter Mechanismus der En-Imin-Metathese.

Das Ziel dieses Teils der Arbeit war es zu untersuchen, ob es möglich ist, durch Ringschlußmetathese von ω -En-Iminen zunächst fünf- und sechsgliedrige N-Heterocyclen ($n = 0; 1$) zu generieren. Bei Erfolg würde auch die Synthese höherer Ringe oder annellierter Systeme untersucht werden.

2.1.3 Synthese von Metathesevorläufern für die En-Imin-Metathese. Untersuchungen zur En-Imin-Metathese mit ω -En-Benzylidenamine

Als Modellverbindungen für die ersten Untersuchungen einer möglichen Ringschluß En-Imin-Metathese wurden die Imine **15** und **18** wegen ihrer einfachen Zugänglichkeit gewählt. Diese sollten zum entsprechenden fünf- und sechsgliedrigen Ring umgesetzt werden. **15** wurde nach Aktivierung von 4-Pentenol, über Gabriel-Synthese⁷⁴ und anschließender Kondensation mit Benzaldehyd in guter Ausbeute erhalten. **18** wurde durch Reduktion des Cyanids **16** und anschließender Kondensation des Amins **17** mit Benzaldehyd hergestellt. Der zweite Syntheseweg liefert das Imin in höherer Gesamtausbeute, da das Amin nicht flüchtig ist. Die Synthese weiterer acyclischer Imine (**39**, siehe S. 26) wurde demzufolge nach diesem Weg durchgeführt.

In beiden Fällen entstanden nicht die gewünschte Produkte (**19** und **21**) oder deren Derivate (entsprechende Trimere **20**),⁷⁶ sondern es wurde mittels Kernresonanzexperimenten die Bildung der neuen Komplexe (**22** u. **23**) beobachtet.

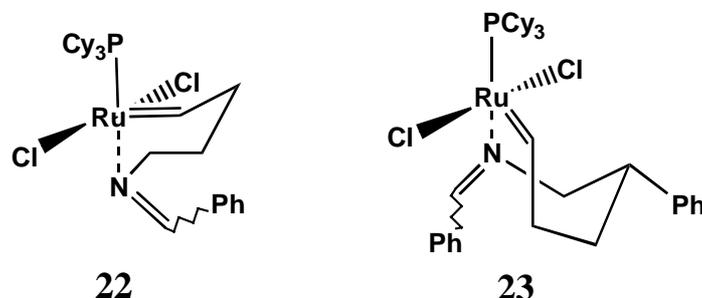
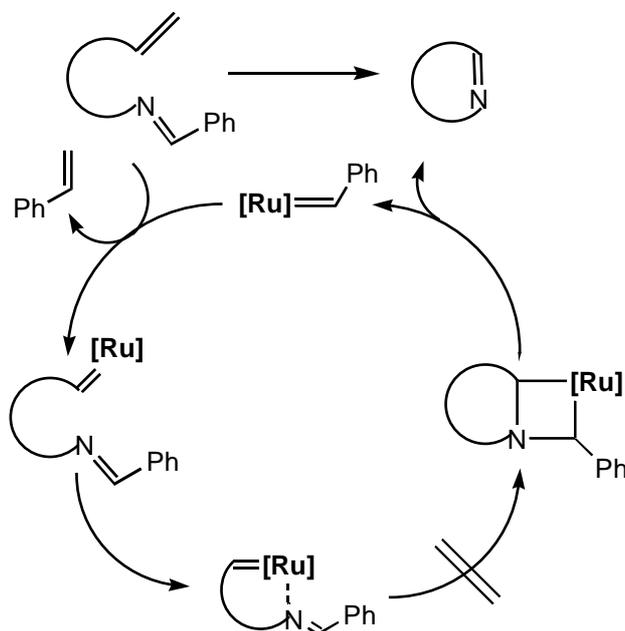


Abbildung 10: Die neu entstandenen Komplexe. Die Geometrie ist vermutet.

Das Rutheniumatom reagiert mit dem Olefin in einem ersten Cycloadditions-Cycloreversionschritt und koordiniert anschließend das Imin, was dazu führt, daß die restlichen Reaktionsschritte der Metathese nicht stattfinden.



Schema 19: Vermutlicher Zyklus der En-Imin-Metathese, der durch Komplexierung des Stickstoffs an das Rutheniumatom unterbrochen wird.

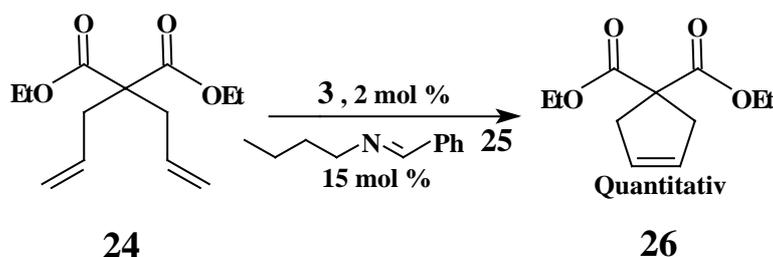
Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der neuen Komplexe weist ein hochfeldverschobenes $[\text{Ru}]=\text{H}$ Signal auf, statt 20.02 ppm^{18b} 19.18 ppm für **22** und 19.16 ppm für **23**. Der Wert ist in Einklang mit dem des Hoveyda-Katalysators²⁴ (17.44 ppm durch die Koordination des stärker elektronenschiebenden Sauerstoffs) und deswegen kann angenommen werden, daß das sp^2 -Hybridorbital des Stickstoffs die koordinative Bindung zum Rutheniumatom ausbildet. Außerdem besitzt der Komplex ein weiteres tieffeldverschobenes (8.69 u. 8.54 ppm statt 8.28 ppm für **22** und 8.46 u. 8.42 ppm statt 8.08 ppm für **23**) Signal für das Iminproton. Dieses ist vermutlich auf zwei mögliche Konformere zurückzuführen (relative cis- und trans- Anordnung der Substituenten am Imin, die im „freien“ Imin nicht zu beobachten sind, aber im Komplex). Durch FAB konnte die Molmasse von **22** erfaßt werden.

Daß die erste Cycloadditions-Cycloreversionsequenz stattfindet, wurde in $^1\text{H-NMR}$ Experimenten belegt. Äquimolare Mengen von ω -En-Benzylidenamine und dem Katalysator **3** reagieren unter Bildung des neuen Komplexes und eines Äquivalentes Styrol.

Reaktionen unter anderen Bedingungen, DCM 50°C, Benzol 80°C, und verschiedene Reaktionszeiten führten ebenfalls nicht zu den gewünschten Produkten oder zu Dimeren des Edukts.

Eine nennenswerte Beobachtung ist, daß die Koordination des iminischen Stickstoffs mit dem Rutheniumkomplex nur stattfindet, wenn eine Doppelbindung in dem Molekül vorhanden ist, die zuerst mit der Alkylideneinheit des Katalysators reagieren kann.

Metathesen in Anwesenheit von Iminen sind glatt durchführbar, wie Experimente mit Diolefinen in Anwesenheit von Iminen belegen (Siehe Schema 20). Das Imin **25** vergiftet nicht den Katalysator, da die Möglichkeit zur Komplexbildung nicht vorhanden ist, und die Metathese verläuft vollständig. Die Cyclisierung von Diallylmalonsäurediethylester mit 2 mol % **3** in Gegenwart 15 mol % Imin **25** diente als Beweis.



Schema 20: Durchführung von RCM in Anwesenheit von Iminen.

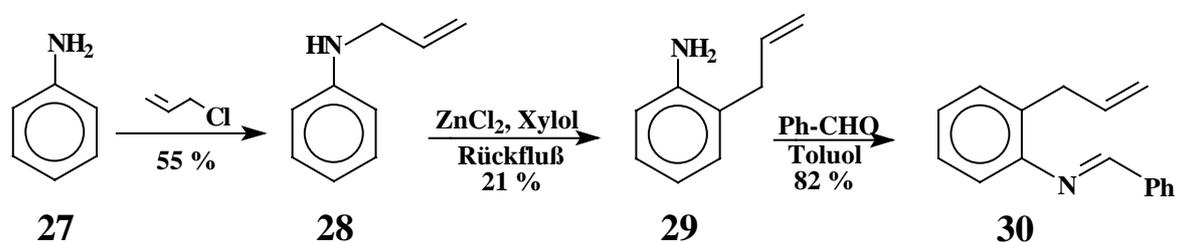
2.1.4 Untersuchungen mit anderen Systemen

Weiterhin wurde versucht, durch Modifikationen des Katalysators und der Substrate die Stabilität des neu entstandenen Komplexes mittels elektronischer Effekte zu verringern, damit die abschließende [2+2] Cycloaddition und Cycloreversion stattfinden kann.

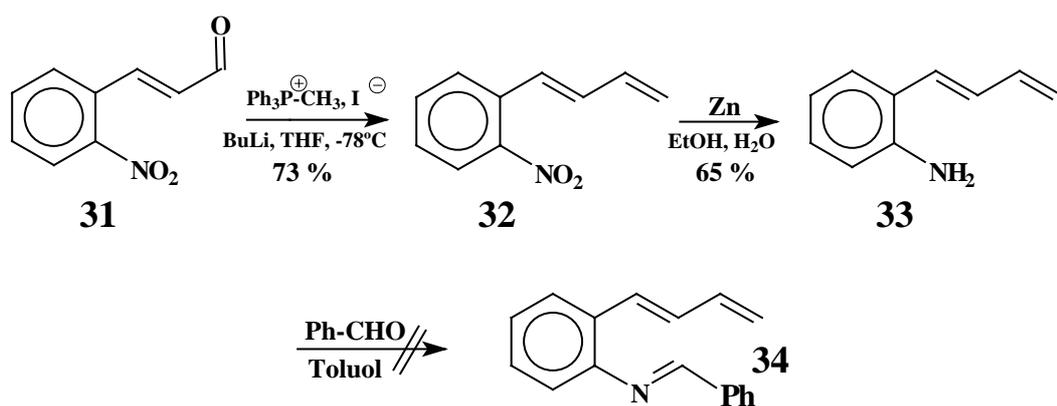
Modifikationen am Substrat

Auf der Seite des Substrats wurde versucht, Aromatizität als Triebkraft⁴⁰ für die En-Imin-Metathese zu nutzen. Zu diesem Zweck wurde die Synthese von Metathesevorläufern, die zum Indol und zum Chinolin führen sollten, geplant.⁷⁷

Die Vorläufer sollten nach folgendem Syntheseweg hergestellt werden:



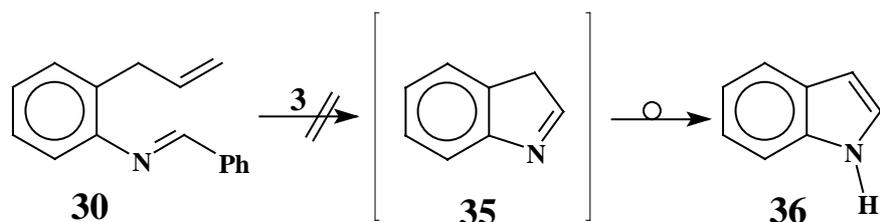
Schema 21: Synthese der Metathesevorläufer zum Indol



Schema 22: Synthesever such der Metathesevorläufer zum Chinolin.

Aus o-Butadienylanilin (**33**) konnten keine Imine synthetisiert werden. Die Reaktion führte offenbar zu Polymerisationsprodukten. Die Bildung von Polycyclen war nicht zu beobachten.

Die Metatheseuntersuchungen mit **30** wurden wie im Kapitel 2.1.3 durchgeführt. Der Metathesevorläufer **30** blieb während des katalytischen Zyklus auch an der Stufe der zweiten Cycloaddition liegen.



Schema 23: Metathese Untersuchungen zum Indol.

Erneut war die Koordination des Stickstoffs an das Rutheniumatom durch das freie Elektronenpaar im $^1\text{H-NMR}$ zu beobachten. Daher ist zu vermuten, daß die Aromatizität keine besondere Triebkraft für die Reaktion darstellt, das heißt, die Stabilität des Komplexes ist ausschlaggebend.

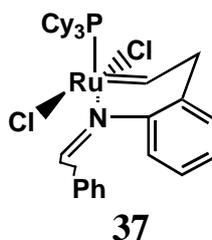
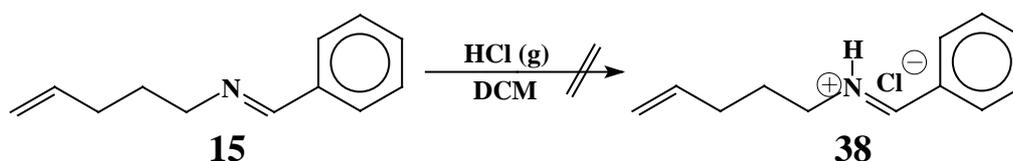


Abbildung 11: Gebildeter Komplex zwischen dem Katalysator **3** und dem Vorläufer **30**.

Weiterhin wurde versucht, das freie Elektronenpaar des Stickstoffs als Iminiumsalz zu blockieren, um auf diese Weise die Koordination zum Rutheniumkomplex zu verhindern.

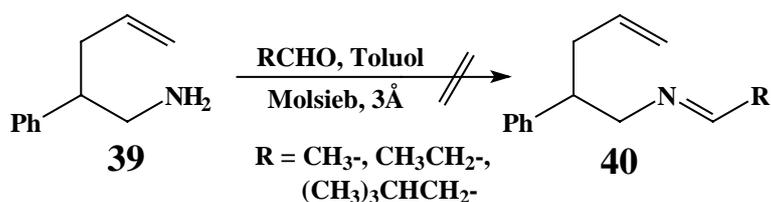
Die Synthese solcher Iminiumsalze könnte mit Aryliminen durch Protonierung mit HCl (g) als gängige Methode verwirklicht werden. Die Synthese führte jedoch zu einem nicht trennbaren Produktgemisch.



Schema 24: Syntheseversuch des Iminiumsalzes 38.

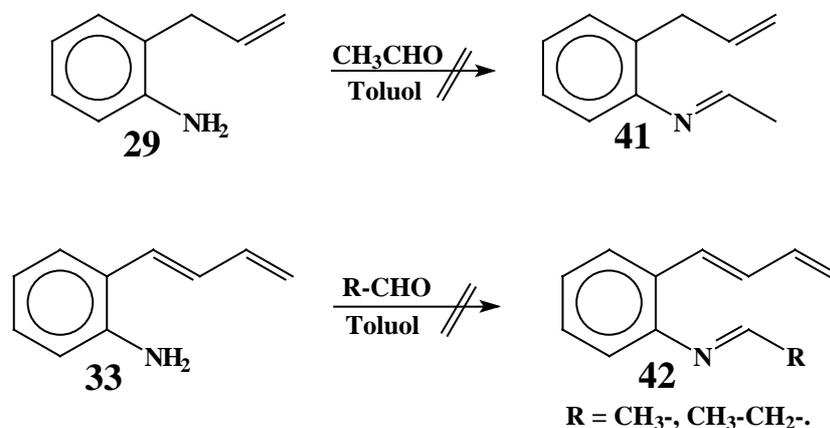
Eine andere Möglichkeit, die elektronischen Effekte im Komplex zu verändern, wäre der Einsatz von ω -En-Alkyliminen. Der Stickstoff könnte zwar ebenfalls koordinativ an den Rutheniumkomplex binden, aber aufgrund fehlender Konjugation und daher elektronenärmerer C=N Doppelbindung würden möglicherweise andere Ergebnisse erzielt.

Der Einsatz von Amin **39** (analog synthetisiert wie Amin **17** in 60 % Gesamtausbeute) mit verschiedenen aliphatischen Aldehyden gelang nicht bzw. es konnten keine Produkte in erforderlicher Reinheit isoliert werden, um die Metatheseversuche durchzuführen.



Schema 25: Versuche zur Synthese aliphatischer Imine

Die Synthese von den gewünschten Alkyl-Aryl-Iminen aus den Anilinderivaten **29** und **33** stellte sich als nicht möglich heraus. Lediglich Polymerisationsprodukte konnten im Reaktionsgemisch detektiert werden.



Schema 26: Versuche zur Synthese aliphatische Imine mit Anilin Derivate.

In beiden Fällen konnten keine Vorläufer in befriedigenden Ausbeuten und Reinheiten für die Metathese dargestellt werden. Weitere Versuche zur Synthese der gewünschten Vorläufer wurden nicht unternommen.

Anwendungen anderer Katalysatoren. Modifikationen am Katalysator.

Abschließend wurde die Metathese von ω -En-Benzylidenamine mit anderen Katalysatoren untersucht. Mit dem Schrock Molybdän-Komplex **1** konnte keine Cyclisierung beobachtet werden. Die mechanistischen Gründe dafür wurden nicht weiter untersucht.

Die von Herrmann²⁰ und Mitarbeiter neu entwickelten Katalysatoren für die Olefinmetathese, in denen ein oder beide Tricyclohexylphosphinliganden durch einen Carbenliganden ersetzt sind, könnten neue Ergebnisse liefern und zwar aufgrund der höheren Basizität und der veränderten Elektronendichte in dem Ruthenium Komplex, da keine Möglichkeit zur Rückbindung in freie Orbitale der Carbenliganden möglich ist.

Demzufolge wurde **18** mit dem Katalysator **6** einer RCM unterworfen. Wie im Falle des Bis-tricyclohexylphosphin substituierten Analogon **3** entstanden nicht die gewünschten Produkte, sondern neue Komplexe. Dies wurde durch $^1\text{H-NMR}$ Experimente belegt.

Mit dem Katalysator **4** und dem Substrat **15** wurde auch durch Kernresonanzexperimente keine Cyclisierung, sondern die Bildung von Dimeren in geringem Anteil beobachtet.

Eine Erklärung dafür wäre, daß der Stickstoff keinen Liganden verdrängen kann, um einen neuen Komplex zu bilden, da die Carbenliganden an das Ruthenium zu stark koordiniert sind.

2.1.5 Fazit

ω -En-Imine reagieren mit auf Ruthenium basierenden Metathesekatalysatoren unter Bildung neuer Komplexe, die nicht in der Lage sind Cyclisierungsprodukte zu liefern. Die ω -En-Imine reagieren durch die C=C-Doppelbindung mit der Alkyldeneinheit des Komplexes in der ersten Cycloaddition und -reversion und verdrängen mit dem freien Elektronenpaar am Stickstoff einen Triphenylphosphin Liganden oder besetzen eine freie Koordinationsstelle, um einen neuen Komplex zu bilden, der keine weiteren Cycloadditionen eingeht. Der Katalysator wird auf diese Weise vergiftet und nicht, wie man annehmen könnte, durch eine direkte Koordination mit dem Imin-Stickstoff.

Weitere Versuche, die elektronische Verteilung des so entstandenen Komplexes zu variieren (damit die zweite Cycloaddition und -reversion stattfindet) schlugen trotz Einsatzes von modifizierten Substraten und neuer Metathesekatalysatoren fehl.

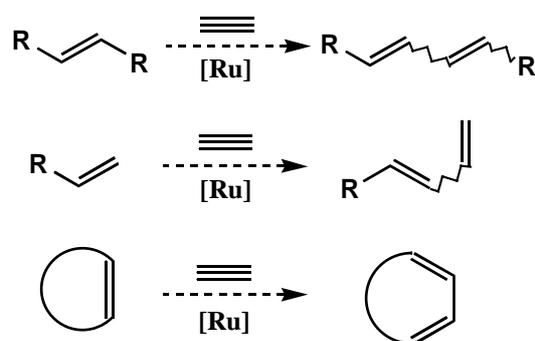
Die Olefinmetathese von Systemen mit einer Iminfunktion im Molekülgerüst sollte, wenn nach der ersten Cycloreversion keine Koordinationsmöglichkeit für den iminischen Stickstoff vorhanden ist, glatt durchführbar sein. Unter solchen Voraussetzungen könnten Moleküle mit einer Aminfunktion als Imin geschützt und hinterher über Metathese cyclisiert oder weiter funktionalisiert werden.

2.2 Untersuchungen zum Einbau von Acetylen an symmetrisch disubstituierten Monoolefinen zur Synthese konjugierter Diene und zur Kreuzmetathese zwischen terminalen Olefinen und Acetylen

2.2.1 Konzept

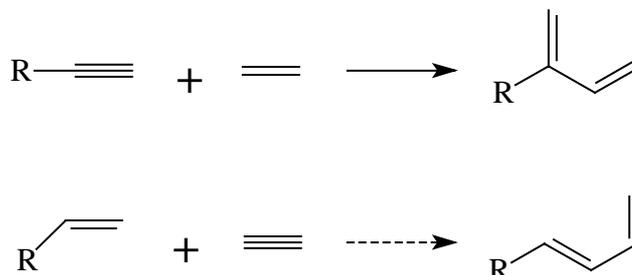
Mitte der 80er Jahre erschienen die ersten Arbeiten über die Reaktion zwischen Acetylen und dem Molybdän-Alkyliden-Komplex von Schrock.⁷² Dabei handelte es sich um die Polymerisation von Acetylen zu Polyacetylen. Der Vorteil dieser Reaktion im Vergleich zur normalen Polyacetylsynthese ist, daß sie gezielt mit Benzaldehyd abgebrochen werden kann, um mittlere Polyacetylenketten zu erzeugen.

In letzter Zeit richtet sich die Aufmerksamkeit auf die En-In-Kreuzmetathese mit den Grubbschen Katalysatoren. Die Entwicklung von Verfahren für die Metathese mit terminalen Alkinen in unserem Arbeitskreis⁷⁸ sowie Arbeiten von Mori⁷⁹ über die Einbaureaktion von Ethen an symmetrischen und terminalen Alkinen, führten zur Idee, die Metathese zwischen Monoolefinen und Acetylen zu untersuchen. Die Reaktion sollte symmetrisch disubstituierte oder terminale Olefine mit einer, als C-2 Baustein insertierten, konjugierten Doppelbindung versehen. Falls positive Ergebnisse erzielt würden, sollte die Reaktion ebenfalls an cyclischen Monoolefinen untersucht werden.



Schema 27: Synthesekonzept: Einbau von Acetylen an symmetrisch disubstituierten Monoolefinen (oben und unten), und Kreuzmetathese mit terminalen Olefinen (Mitte).

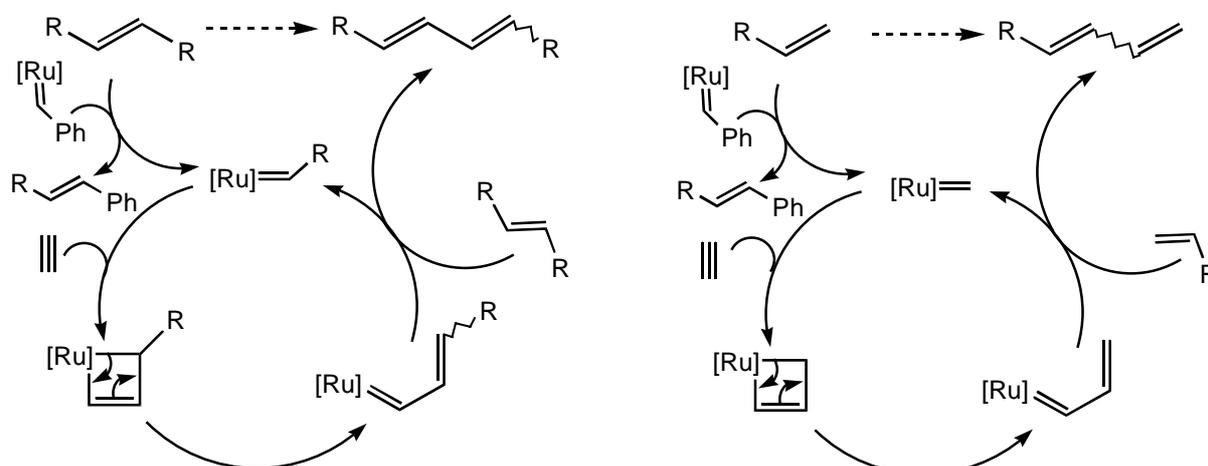
Die Kreuzmetathese zwischen terminalen Olefinen und Acetylen, würde außerdem Metatheseprodukte liefern, die genau die entgegengesetzte Regiochemie besäßen wie bei der In-En-Kreuzmetathese mit Ethylen. So wären beide Reaktionen komplementär.



Schema 28: In-Ethen und En-Acetylen Kreuzmetathese terminaler Mehrfachbindungen.

Die Produkte wären beispielweise geeignete Bausteine für die Synthese von Cyclen durch Diels-Alder Cycloadditionen.⁸⁰ Die Reaktion würde zudem atomökonomisch⁸¹ verlaufen, was sie besonders attraktiv macht.

Für den Einbau von Acetylen in cyclische Olefine und für die Kreuzmetathese mit terminalen Olefinen werden folgende Mechanismen vorgeschlagen:

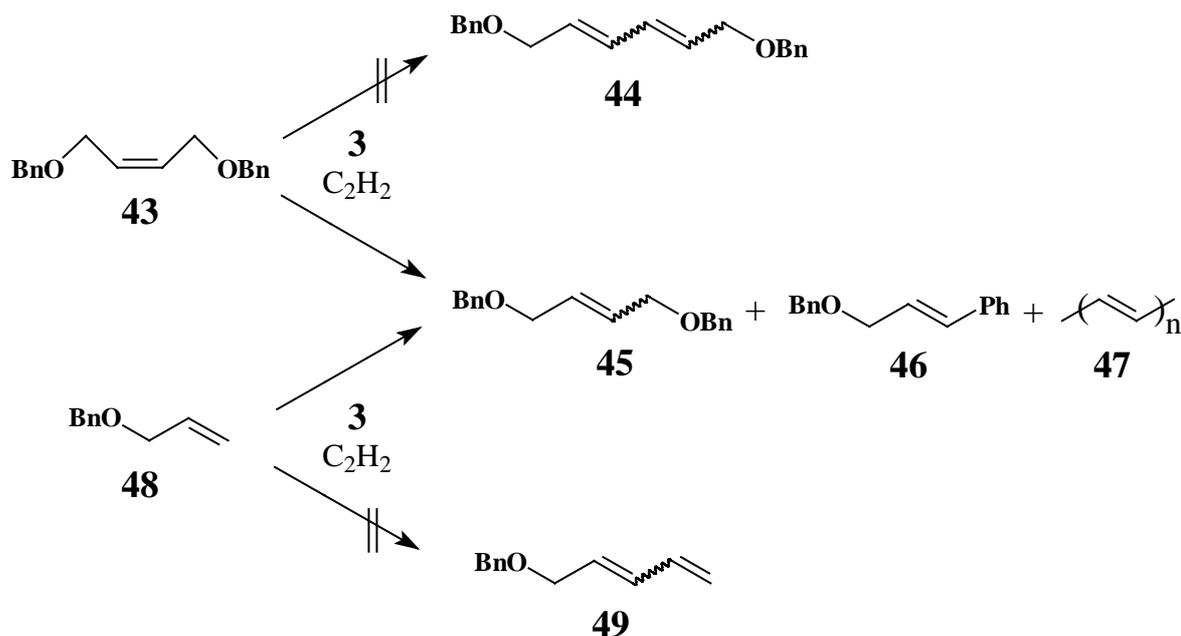


Schema 29: Vorstellung des katalytischen Zyklus zum Einbau von Acetylen an symmetrisch disubstituierten Monoolefinen (links) und zur Kreuzmetathese zwischen terminalen Olefinen und Acetylen.

2.2.2 Experimentelle Durchführung

Das Acetylen wurde vor seinem Einsatz durch eine Kühlfalle bei -78°C geleitet, um Aceton zu entfernen und dann in einer geschlossenen Apparatur mit drei Waschflaschen über SiO_2 , Al_2O_3 , und NaOH gereinigt.⁸²

Die Untersuchungen wurden mit *cis*-But-2-en-1,4-diol-dibenzylether für den Einbau von Acetylen und Allylbenzylether für die Kreuzmetathese durchgeführt. **3** diente als Katalysator.



Schema 30: Untersuchungen zum Einbau von Acetylen in Olefine.

Dabei wurden drei alternative Vorgehensweisen untersucht:

1. Zu einer Lösung des Katalysators in DCM wurde gleichzeitig Acetylen und in DCM gelöstes Edukt mittels eines Perfusors gegeben.
2. Zu einer Lösung des Katalysators und des Edukts in DCM wurde ein Äquivalent Acetylen durchgeleitet.
3. Zu einer Lösung von Acetylen und Katalysator in DCM wurde die Eduktlösung in DCM mittels eines Perfusors zugegeben.

Bei 1. und 2. wurde der Reaktionsverlauf gaschromatographisch verfolgt.

Mit diesen Vorgehensweisen sollte gezeigt werden, welcher Einfluß die Konzentration des Acetylen und des Edukts auf die Reaktivität des Katalysators hat, und auf diese Weise sollten die Reaktionsbedingungen optimiert werden, damit die gewünschte Produkte entstehen.

Bei allen Alternativen wurden verschiedene Reaktionsbedingungen (veränderte Reaktionszeiten, von wenigen Stunden bis zu vier Tagen, Temperaturen von 20 bis 80°C, und als Lösungsmittel DCM und Benzol) getestet.

In keinem der getesteten Versuche entstanden die gewünschten Produkte oder Produkte, in denen statt einer, zwei oder drei Acetyleneinheiten eingebaut wurden.

In den Untersuchungen für den Einbau von Acetylen wurde das Edukt **43** und das Kreuzmetatheseprodukt des Edukts mit der Katalysator Alkyliden-Einheit **46** isoliert. Das Edukt war eine Mischung aus *cis*- und *trans*- But-2-en-1,4-dibenzylether, was ausschließt, daß eine Kreuzmetathese zwischen zwei Eduktmolekülen stattgefunden hat.

Bei längeren Reaktionszeiten wurde eine Verfärbung der Lösung bis hin zur Schwarzfärbung beobachtet. Möglicherweise entspricht die Beobachtung von Schrock einer Polymerisation von Acetylen.⁷²

Der Katalysator scheint eine höhere Tendenz mit Doppelbindungen zu reagieren und die Metathesereaktion mit Acetylen findet nur bei höheren Acetylenkonzentrationen statt. Nach der Metathese mit einem Molekül Acetylen ist die Propagation in der Polymerisationskette schlaggebend und der Katalysator geht keine Metathese mehr mit Olefinen ein oder ist weniger oder kaum reaktiv gegenüber solche.

Im Fall der Kreuzmetathese entstanden Dimere des Bezyllallylethers und anschließend, bei höheren Acetylenkonzentration und verlängerte Reaktionszeiten Polyacetylen.

2.2.3 Fazit

Der Einbau von Acetylen in symmetrisch disubstituierte Monoolefine und die Kreuzmetathese zwischen terminalen Olefinen und Acetylen für die Synthese konjugierter Diene mit dem Katalysator **3** konnte nicht verwirklicht werden.

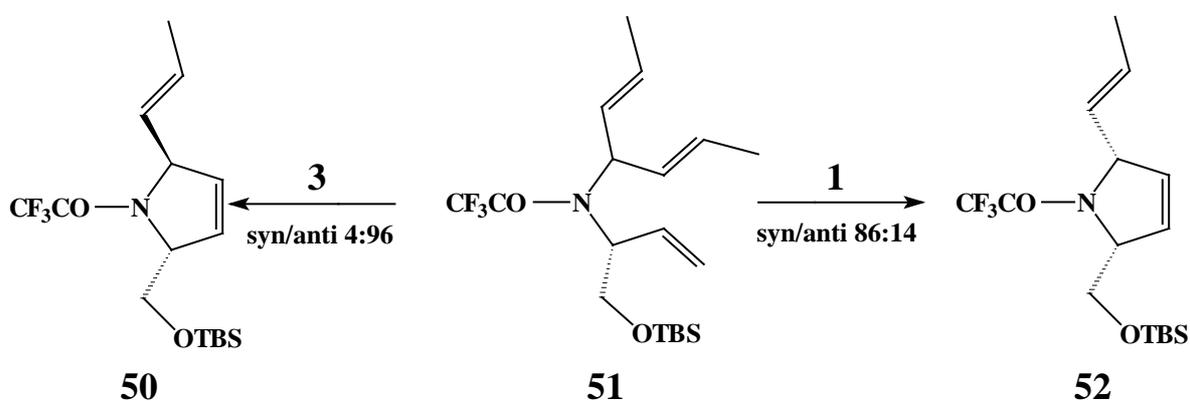
Am Anfang der Reaktion reagiert der Katalysator ausschließlich mit den Olefinen, um Kreuzmetatheseprodukte zu liefern, und wenn der Katalysator allmählich mit dem Acetylen reagiert, wahrscheinlich weil die Konzentration an Acetylen steigt, ist die Propagation zu schnell, oder die Intermediate gehen keine Metathese mehr mit Olefinen ein, so daß anschließend Polyacetylen entsteht und nicht die gewünschten konjugierten Diene.

Der verwendete Katalysator zeigt eine hohe Tendenz fast ausschließlich mit Olefinen zu reagieren. Bei der Reaktion mit dem Acetylen werden offenbar nur Polymerisationsprodukte gebildet.

2.3 Studien zur diastereoselektiven RCM-ROM

2.3.1 Vorarbeiten und Synthesekonzept

In unserer Arbeitsgruppe wurde zum ersten Mal bewiesen, daß die Ringschlußmetathese von Molekülen mit einem chiralen und einem prochiralen Zentrum zu diastereomerenreinen Produkten führen kann.⁶⁷ Es wird angenommen, daß die unterschiedliche geometrische Ligan-
denanordnung in den Katalysatoren (planar-pyramidal im Rutheniumkomplex und tetraedrisch im Molybdänkomplex) sowie die Induktion des chiralen in das prochirale Zentrum verantwort-
lich für die bevorzugte *syn* oder *anti* Anordnung in den Metatheseprodukten sind.



Schema 31: Diastereoselektive RCM nach Blechert.⁶⁷

Der Einbau des prochiralen Zentrums in einen Ring (Abbildung 12) sollte die Effekte, die zu diastereomeren Produkten führen stärker beeinflussen, und somit zu höheren *de*-Werten führen. Der mechanistische Weg der Metathese sollte erhalten bleiben: wie im Fall der acyclischen Metathesevorläufer, sollte der Katalysator zuerst mit dem terminalen Olefin reagieren und anschließend eine der beiden Doppelbindungen, am ursprünglich prochiralen Zentrum, in unserem Modell am Ring, angreifen. So werden die Voraussetzungen, um einen Diastereomerenüberschuß zu erhalten, erfüllt.

In diesem Kapitel soll ein effizienter Zugang zu Metathesevorläufern, die die oben genannten Voraussetzungen erfüllen, vorgestellt werden. Mit ihnen soll getestet werden, ob eine diastereoselektive RCM-ROM stattfinden kann.

Durch diese neuartige diastereoselektive RCM-ROM sollte der Zugang zu neuen Naturstoffen, nach Funktionalisierung der Doppelbindungen möglich sein. Zudem würden die Voraussetzungen für Domino-Reaktionen (siehe Kapitel 1.3.5 dieser Arbeit), in denen mehrere Doppel- bzw. Dreifachbindungen beteiligt sind, unter Bildung mehrerer diastereomerer Zentren erfüllt werden, da der Katalysator nach Öffnen des Cyclohexa-2,5-dienringes an einer Doppelbindung koordiniert bliebe und so intra- oder intermolekular weiter reagieren könnte.

Die Metathesevorläufer sollten folgende allgemeine Struktur haben:

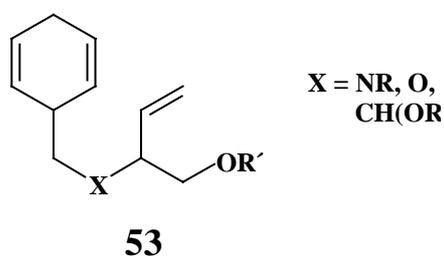


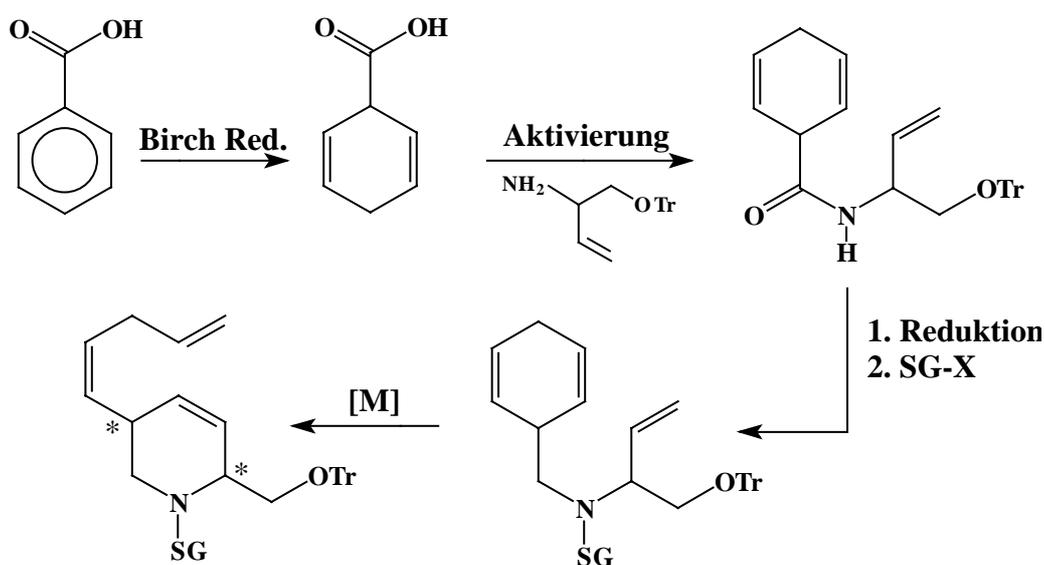
Abbildung 12: 2,5-Cyclohexadienylderivate als mögliche Metathesevorläufer.

Zuerst wird die Synthese von 2,5-Cyclohexadienderivaten, die zu sechsgliedrigen Ringen cyclisiert werden sollten, in Angriff genommen. Falls erfolgreich, sollten durch diastereoselektive RCM-ROM größere Hetero- und Carbocyclen dargestellt werden.

2.3.2 Durchführung der Synthese

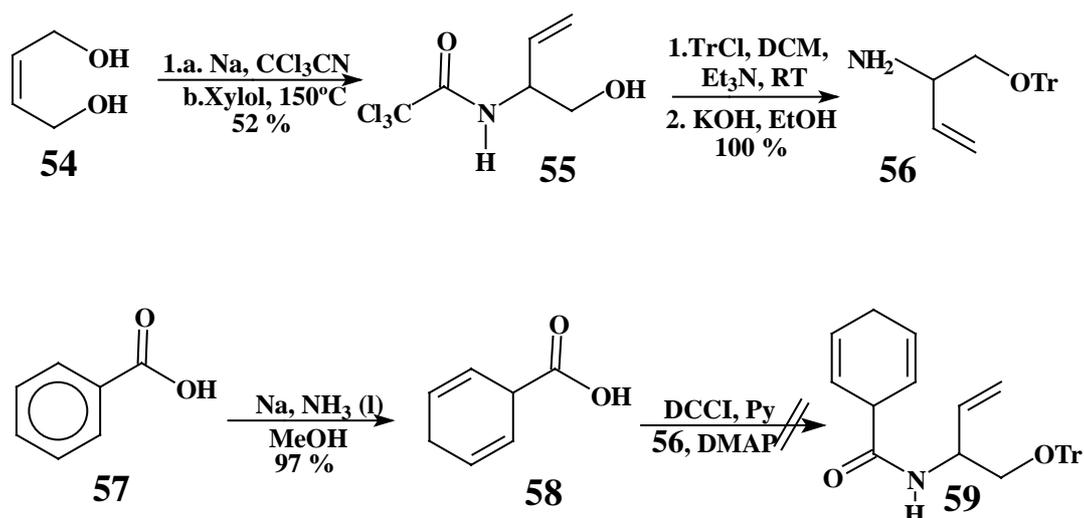
2.3.2.1 Konvergente Synthese der Metathesevorläufer aus Glycinolderivaten und 2,5-Cyclohexadiencarbonsäure

Der Zugang zu den Metathesevorläufern wurde erstens in einer konvergenten Synthese ausgehend von 2,5-Cyclohexadiencarbonsäure und O-Trityl-geschütztem Vinylglycinol durch Aktivierung der Säure mit DCCI⁸³ oder mit Isobutylchlorformiat⁸⁴ geplant. Das so entstandene Amid sollte nach Reduktion und Schützen des Amins die Metathesevorläufer liefern.

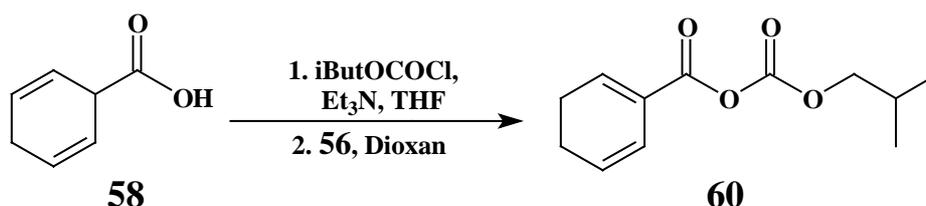


Schema 32: Konvergente Synthese der Metathesevorläufer und das erwartete Cyclisierungsprodukt.

Die Reaktion über eine Aktivierung der Säure mit DCCI (Schema 33) verlief in Testreaktionen erfolglos. Über Aktivierung mit Isobutylchlorformiat (Schema 34) konnte nach drastischen Bedingungen nur das Produkt **60** isoliert werden, das eine überraschend große Stabilität aufweist.

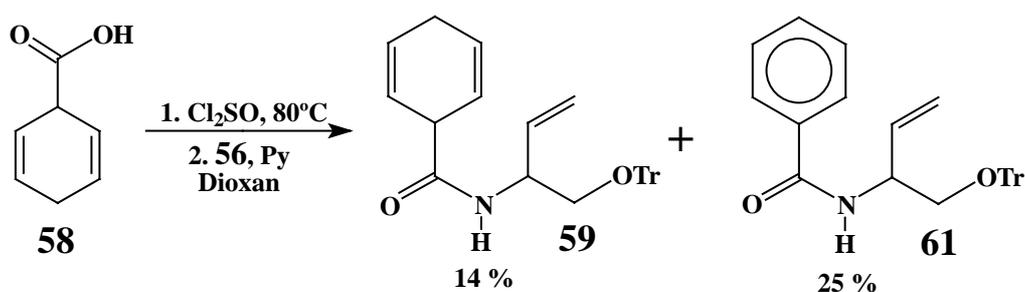


Schema 33: Synthese des Vinylglycinsderivats **56** und gescheiterte Aktivierung der Säure **58** mit DCCL.



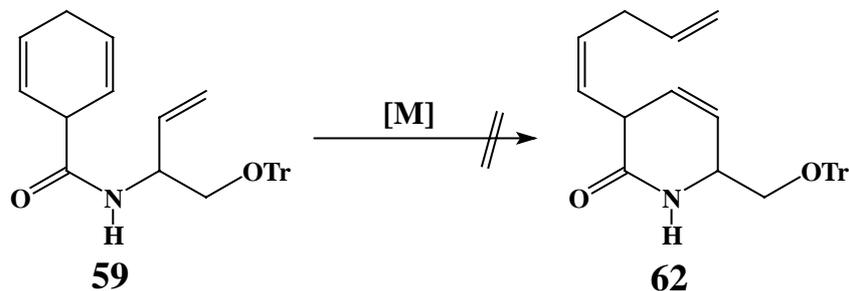
Schema 34: Aktivierungsversuch der Säure **58** mit Isobutylchlorformiat.

Letztlich wurde versucht die Säure in das Säurechlorid⁸⁵ umzuwandeln und ohne Isolierung mit dem Amin zum Amid umzusetzen. Die Synthese von **59** verlief nur in 14 % Ausbeute. Unter den Bedingungen aromatisierte das Dien und so wurde das Benzamid **61** in 25 % Ausbeute als Hauptprodukt erhalten.



Schema 35: Synthese des Amids **59**.

Trotz der schlechten Ausbeute an **59** sollten orientierende Metatheseversuche durchgeführt werden.

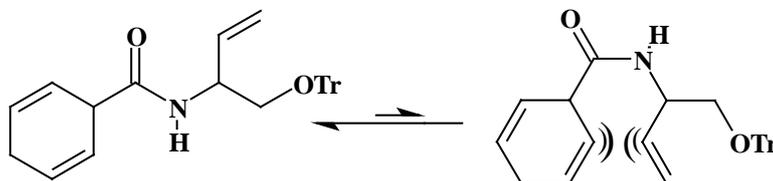


Schema 36: Metatheseversuch mit **59**. [M] Steht für einen der verwendeten Metathesekatalysatoren, **1** oder **3**.

Folgende Bedingungen wurden getestet:

1. 5 mol % **3**, Ethylen, DCM, RT, 3d
2. 5 mol % **3**, Ethylen, DCM, 40°C, 3d
3. 5 mol % **3**, Benzol, 80°C, 3d
4. 5 mol % **1**, DCM, RT, 3d

In allen Fällen wurden das Edukt und die entsprechende aromatische Verbindung zurückgewonnen. Vermutlich wird der Rutheniumkomplex durch den Tritylether sterisch gehindert oder aber das Amid liegt in einer Konformation vor, die nicht zum Metatheseprodukt führen kann. Schützen des amidischen Stickstoffs würde eine günstige Konformation für die Metathese liefern;^{43bi} dafür sollte aber die Retrosynthese anders formuliert werden, da sekundäre Amide sehr schwer am Stickstoff zu schützen sind. Außerdem bereitet die Säure offenbar Probleme bei der Aktivierung. Aus diesen Gründen wurde dieser Weg nicht weiter untersucht.

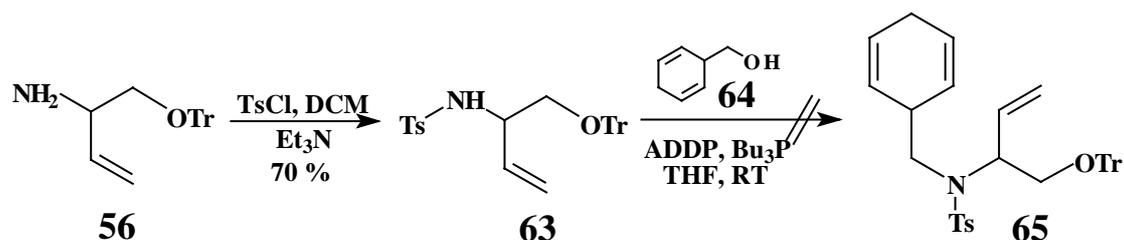


Schema 37: Konformationen der Substanz **60**.

2.3.2.2 (2,5-Cyclohexadienyl)-methanol als Dienquelle für die Synthese der Metathesevorläufer

Ein alternativer Syntheseweg geht von 2,5-Cyclohexadienylmethanol (**63**) aus. Es handelt sich auch dabei um eine konvergente Synthese. Die C-N-Verknüpfung soll via Mitsunobu Reaktion⁸⁶ oder durch Nucleophile Substitution erfolgen.

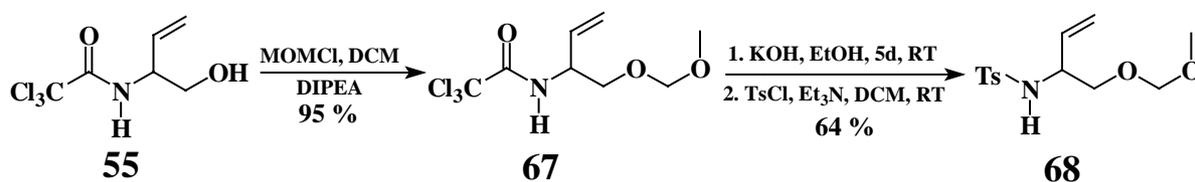
Syntheseversuche über Mitsunobu-Reaktion:



Schema 38: Syntheseversuch der Metathesevorläufer durch Mitsunobu Reaktion.

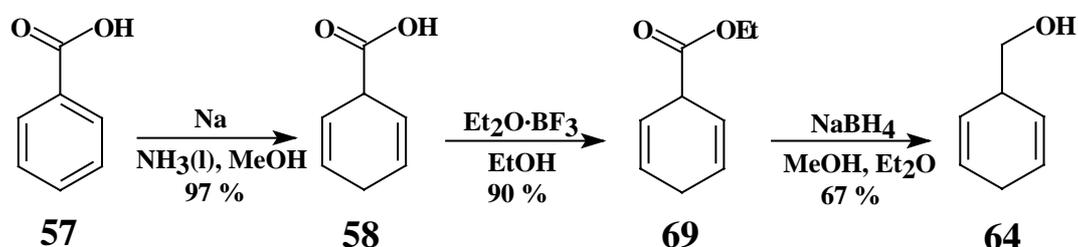
Unter verschiedenen Reaktionsbedingungen und mit anderen Mitsunobureagenzien (DEAD, PPh₃, RT, 3d) konnte das Aminosäurederivat nicht dargestellt werden. Deswegen wurde die Reaktion mit einem sterisch nicht so anspruchsvollen Molekül getestet. Statt Trityl, sollte MOM (Methyl-oxy-methyl) als Sauerstoffschutzgruppe dienen, die sowohl leicht einzuführen, als auch leicht unter sauren Bedingungen zu spalten ist.

N-Trichloracetylvinylglycinol wurde nach bekannter Vorschrift⁸⁷ hergestellt. Schützen der Hydroxyfunktion, Abspalten des Trichloracetats in basischem Medium und Tosylierung des Amins führten zu dem gewünschten Produkt in guter Ausbeute.



Schema 39: Synthese von N-Tosyl-O-MOM-vinylglycinol.

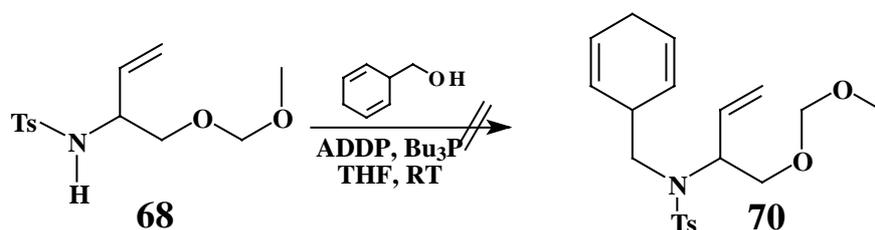
Der Alkohol **64** sollte direkt aus der Säure **57** durch Reduktion mit LAH zugänglich sein.⁸⁸ Im Zuge der Reaktion konnte jedoch lediglich ein nicht trennbares Gemisch aus Aromat und Dien isoliert werden. Eine alternativ entwickelte Methode lieferte den Alkohol in höherer Ausbeute und Reinheit.



Schema 40: Synthese von 2,5-Cyclohexadienmethanol.

Die 2,5-Cyclohexadienyl-derivate **58** und **69** konnten ohne Reinigung weiter umgesetzt werden. Eine selektive Reduktion des Diens **69** erfolgt in Diethylether mit NaBH₄/Methanol bei Raumtemperatur in 20 Stunden. Einfaches Filtrieren über Kieselgel liefert den Alkohol in guten Ausbeuten und exzellenter Reinheit (99 %). Durch Chromatographie kann das Monoolefin entfernt werden, das sich bei der Birch Reduktion bildet.

Im Verlauf der sich anschließenden Mitsunobu-Reaktion zeigte sich jedoch, daß Tosylamid-Vinylglycinolderivate nicht sauer genug sind um mit Cyclohexadienylmethanol zu reagieren. Der entsprechende Aromat wurde in 15% Ausbeute isoliert. Unter den Mitsunobu Bedingungen aromatisiert teilweise der Alkohol, der jedoch in der Lage ist, mit dem Tosylamid zu reagieren.

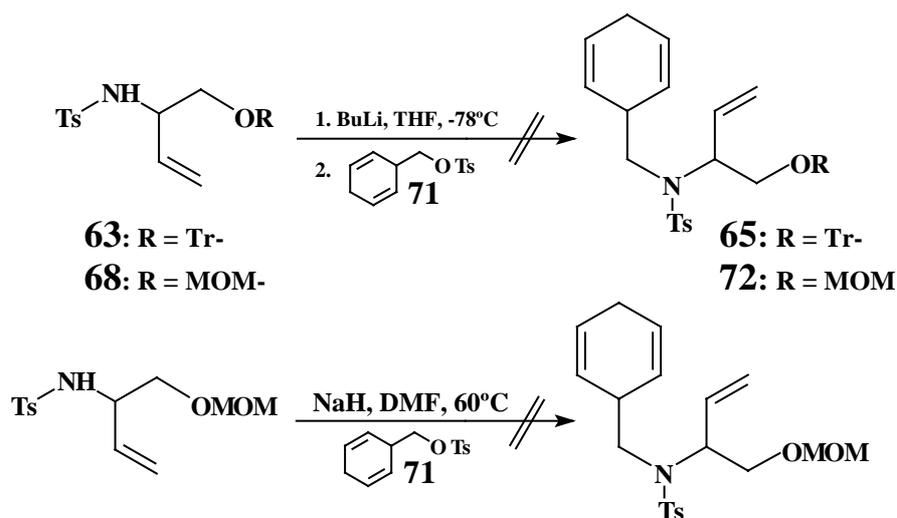


Schema 41: Syntheseversuch der Substanz **70** durch Mitsunobu Reaktion.

Diesen Ergebnissen zufolge konnte angenommen werden, daß die Reaktion des O-Trityl geschützten Derivates **63** nicht aus sterischen Gründen scheiterte, sondern weil die Tosylamide nicht acid genug sind oder der Alkohol **64** inert unter Mitsunobu Bedingungen ist. Da aber, die Tosylamide mit Benzylalkohol Mitsunobuprodukte liefern, ist zu vermuten, daß der Alkohol für das Mißlingen der Reaktionen verantwortlich ist.

Syntheseveruche durch Nucleophile Substitution:

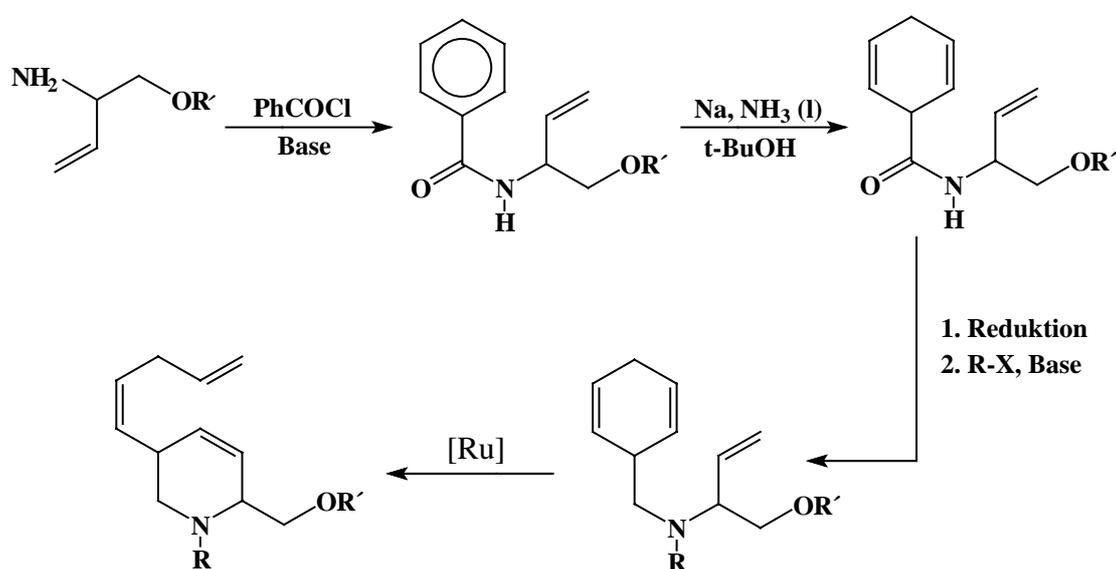
Der Nucleophile Angriff am Tosylat **71** (Schema **42**), gewonnen aus dem Alkohol **64** in 96 % Ausbeute, verliefen ebenfalls erfolglos. Es bleibt aber an dieser Stelle offen, ob sterisch sehr anspruchsvolle Nucleophile, nicht in der Lage sind, das Tosylat zu verdrängen oder ob das Tosylat aus konformativen Gründen durch Wechselwirkungen zwischen dem Sauerstoff und der Doppelbindungen am Ring sehr stabil ist und unter diesen Bedingungen nicht reagiert. Der Syntheseweg wurde nicht weiter verfolgt.



*Schema 42: Versuche zur Nucleophilen Substitution am Tosylat **71**.*

2.3.2.3 Untersuchungen zur Synthese der Metathesevorläufer durch Birch-Reduktion von Benzamiden als Schlüsselschritt

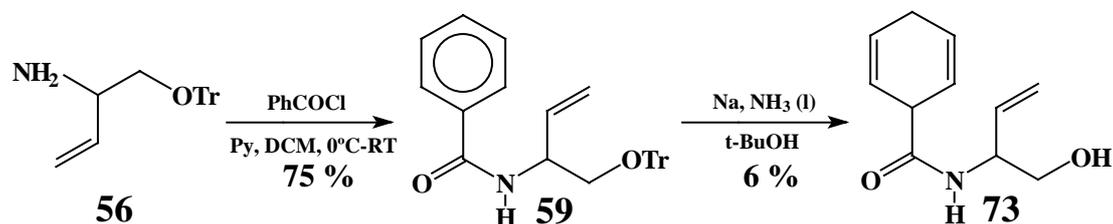
Aromatische Amide lassen sich in guten Ausbeuten unter Birch-Bedingungen⁸⁹ (Na, flüssiger Ammoniak, tert-Butanol) reduzieren. Eine neue Syntheseplanung sieht die Einführung des prochiralen Zentrums nach der Kupplung mit dem Aminosäurederivat vor: Ausgehend von O-geschütztem Vinylglycinol entsteht nach Behandlung mit Benzoylchlorid das Benzamid, das durch Birch Reduktion in das 2,5-Cyclohexadienylderivat umgewandelt wird. Reduktion der Amidfunktion und Schützen des so entstandenenamins sollte den Metathesevorläufer erzeugen (Schema 38).



Schema 43: Syntheseplanung der Metathesevorläufer mit Birch-Reduktion von Benzamiden als Schlüsselschritt.

O-Tryl-N-benzoylvinyglycinol **61**, hergestellt durch Benzylierung des Amins **56** (Siehe Kapitel 2.3.2.1), sollte einer Birch-Reduktion unterworfen werden, in der gleichzeitig das Dien gebildet und die Trylschutzgruppe abgespalten wird (Schema 39). Nach Reduktion der Amidfunktion zum entsprechenden Amin könnten beide Heteroatome gleichzeitig geschützt oder in zwei Stufen mit verschiedenen, orthogonal stabilen Schutzgruppen versehen werden.

Die Birch Reduktion führte zu einem Produktgemisch, aus dem die gewünschte Substanz nur in 6 % Ausbeute isoliert werden konnte.



Schema 44: Synthese und Birch-Reduktion von *O*-Trityl-*N*-benzoylvinyglycinol.

Wegen der geringen Ausbeute wurde versucht, die Tritylgruppe vor der Birch-Reduktion abzuspalten, und nach Reduktion des Amids, die Heteroatome vor der Metathese gleichzeitig, oder in zwei Stufen zu schützen. Verschiedene Reaktionsbedingungen aus der Literatur wurden getestet:

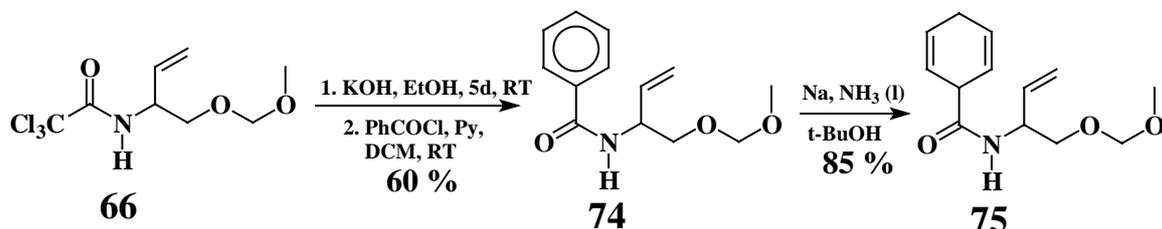
- ZnBr₂/DCM⁹⁰
- HCOOH, EtOAc⁹¹
- TFA/DCM 1:40⁹²

ZnBr₂ in DCM bewirkte die Spaltung der Amidbindung statt die des Tritylethers. Mit Ameisensäure in Essigsäureethylester entstand Vinyglycinol; das Amid und das Etherfunktion wurden durch die Säure so gut wie gleichzeitig abgespalten so daß die Reaktion keine befriedigende Ausbeute lieferte.

Die Abspaltung mit TFA/DCM lieferte 73 in 10 % Ausbeute und konnte nicht weiter optimiert werden. Verschiedene Konzentrationen und Temperaturen konnten keine höhere Ausbeute liefern. Entweder war noch Edukt in der Reaktionslösung vorhanden, oder das Produkt reagierte weiter zum Vinyglycinol, oder das Amid solvolysierte, wobei das Amin bei der DC-Kontrolle von dem Vinyglycinol nicht zu unterscheiden war.

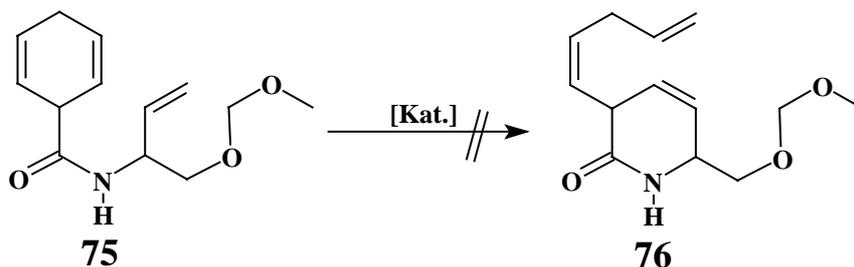
Aus diesem Grund wurde das *N*-Trichloracetyl-vinyglycinol mit einer anderen Sauerstoffschutzgruppe versehen. Die MOM-Gruppe schien geeignet für die folgenden Transformationen zu sein.

Das Benzamid **74** wurde in 60 % Ausbeute synthetisiert. Die Birch Reduktion erfolgte in 85% Ausbeute, wobei bestimmte Bedingungen erforderlich sind: die Reaktion sollte nicht bei -78°C durchgeführt werden, sondern bei ca. -40°C bis nahe am Siedepunkt des Ammoniaks.



Schema 45: Synthese und Birch-Reduktion von *O*-MOM-*N*-Benzoylvinylglycinol.

Mit dem Amid wurden Metatheseversuche durchgeführt. Es sollte sich nebenbei auch zeigen, ob die Tritylschutzgruppe eine Hinderung für die Metathese darstellt oder aber die Konformation des Amids (Kapitel 2.3.2.1) entscheidenden Einfluß besitzt.



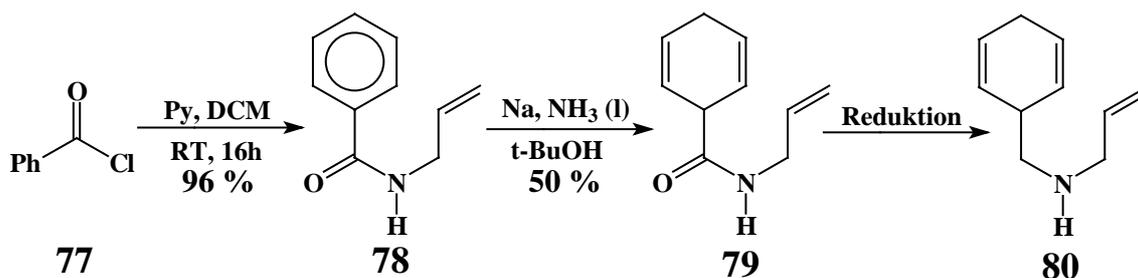
Schema 46: Metatheseuntersuchungen mit **75**.

Folgende Bedingungen wurden getestet:

- 10 mol % **3**, DCM, RT, 3d
- 7 mol % **1**, DCM, RT \rightarrow 40°C , 48h
- 7 mol % **3**, 30 mol % Ti(iPrO)₄, DCM, RT \rightarrow 40°C , 3d

In keinen Fall konnte Produktbildung beobachtet werden. Die Zugabe von Ti(iPrO)₄, das als Lewis-Säure mit dem Amid koordinieren sollte um mögliche Ruthenium-Chelate mit der Carbonylfunktion zu vermeiden, oder um starre Konformationen durch Tautomerie zu verhindern, brachten keinen Erfolg.

Der nächste Schritt in der Syntheseplanung (Schema 43), die Reduktion des Amids, wurde an einem analogen System getestet, das leichter zu synthetisieren ist. Die Herstellung des Amids erfolgt wie im Falle der Substanzen **59** und **74**. Die Birch-Reduktion wurde nicht optimiert und daher ist die Ausbeute mäßig im Vergleich zu dem MOM-Derivat. Wie schon erwähnt, spielen die Reaktionsbedingungen eine wichtige Rolle in der Birch-Reduktion von Amiden.



Schema 47: Synthese von Modellsubstanz **79** für die Untersuchungen der Amidreduktion.

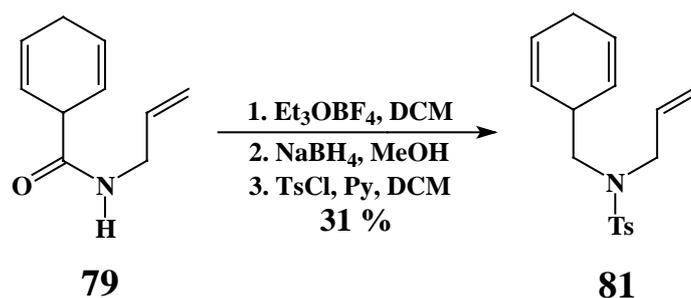
Folgende Reduktionsmittel wurden getestet:

- LiAlH₄, Et₂O, 40°C⁹³
- DIBALH, Ethylenglykol, RT⁹⁴
- NaBH₄, TiCl₄, Ethylenglykol⁹⁵
- AlH₃, THF, 0°C⁹⁶
- AlH₃, THF, 2h RT, 40°C 16h

Die Reduktion mit LAH lieferte nach Aufarbeitung und Reinigung durch Kugelrohrdestillation **78** als Hauptprodukt und Benzylidenallylamin im geringen Anteil. **80** konnte durch GC-MS im Gemisch vor der Destillation nicht detektiert werden.

79 war inert zu den anderen drei Reduktionsmitteln. Verlängerte Reaktionszeiten bewirkten jedoch die Aromatisierung des Cyclohexadienringes.

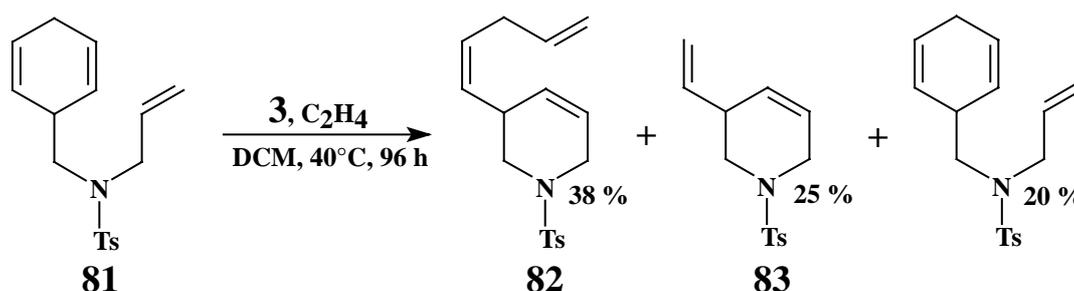
Durch Birch-Reduktion⁹⁷ konnte ohne Isolierung des Amins nach Behandlung mit TsCl/Py das gewünschte Produkt anschließend in 31 % erhalten werden (Schema 48). Die Reinigung erfolgte durch HPLC (Trennung des Monoens, das bei der Birch-Reduktion als Nebenprodukt entsteht) und über Säulenchromatographie mit Kieselgel auf Silbernitrat⁹⁸ (Trennung des Aromaten, der sich bei der Birch-Reduktion als Nebenprodukt bildet).



Schema 48: Borch Reduktion von 2,5-Cyclohexadienylcarbonsäure-N-allylamid.

Mit dem Tosylamid **81** wurden Metatheseversuche durchgeführt. Es sollten Informationen über die gescheiterten Reaktionen mit den Amiden **59** und **75** zugänglich werden; ob die Metathese aus konformativen Gründen nicht stattfindet oder aber der Ring inert gegenüber dem Katalysator ist. Das ist deshalb nicht auszuschließen, da das Edukt in alle Fälle intakt, bzw. zum Teil aromatisiert, zurückgewonnen wurde.

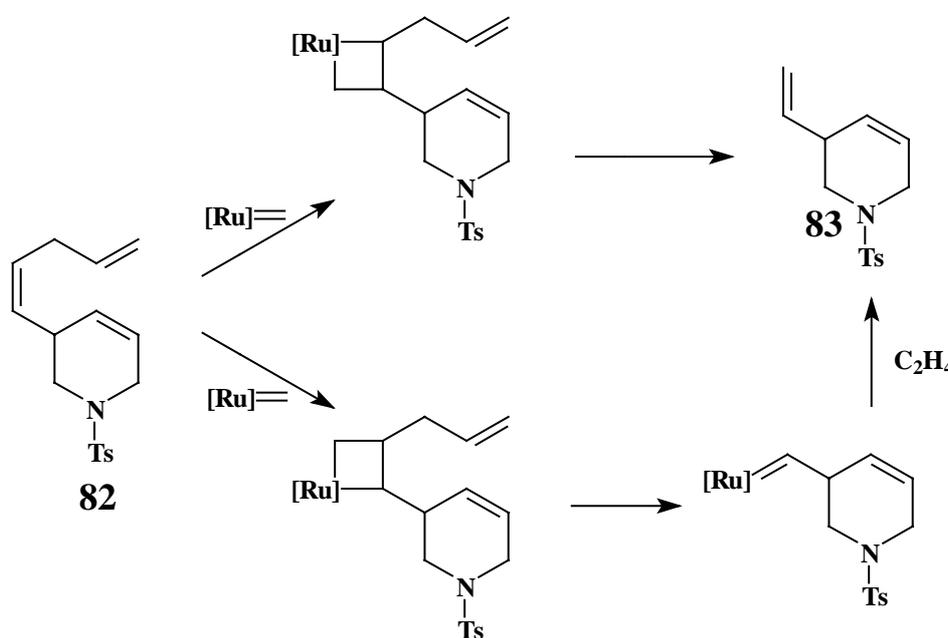
Die Metathese mit dem Katalysator **3** (5 mol %) lieferte nach 96 Stunden bei Raumtemperatur in DCM (0.02 M Lösung, 5.0 eq. C₂H₄ durchgeleitet), und Reinigung an Kieselgel und HPLC, das Trien **82** in 38 % und das Dien **83** in 25 % Ausbeute (Schema 49). 20 % des Eduktes wurden zurückgewonnen.



Schema 49: Metathese von **81** mit **3** und entstandenen Produkte.

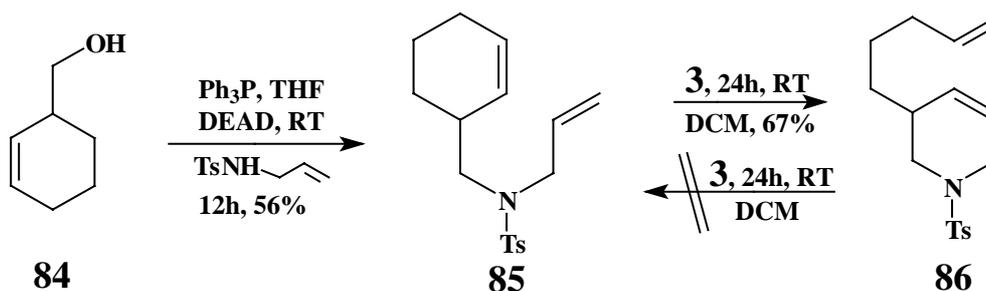
Um die Reaktion zu optimieren wurden andere Reaktionsbedingungen getestet: **3**/DCM/60°C; **3**/Benzol/80°C und **4**/DCM/40°C alle mit Reaktionszeiten bis 4 Tage und mit 5 Äquivalenten Ethylen. Es zeigte sich jedoch keine Verbesserung in der Ausbeute. Mit dem Katalysator **4** lagerte das Dien **81** nicht um.

Substanz **83** entsteht hoch wahrscheinlich aus **82** durch Reaktion mit Bistricyclohexylphosphindichlormethylidenruthenium und anschließende Kreuzmetathese mit Ethylen. Ein anderer Reaktionsweg finge mit dem Angriff des Katalysators an einer der Doppelbindungen des Cyclohexadienringes an. Nach Ablösung mit Ethylen oder gleich hinterher könnte den Ring cyclisiert werden. Dieser letzte Weg ist aber unwahrscheinlicher, da in den vorherigen Metatheseversuchen trotz drastische Bedingungen das Edukt intakt, zum Teil aromatisiert, zurückgewonnen wurde. Es wurden keine Zwischenprodukte isoliert oder mittels analytischen Methoden ($^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und GC-MS) beobachtet, die auf einem Angriff an den Ring andeuten könnten.



Schema 50: Vermutete Entstehung von **83**.

Weil die Reaktion nicht quantitativ verläuft (20 % Edukt wurde zurückgewonnen), wurde mit einem analogen System untersucht, ob die Ringschluß-Ringöffnungsprozeß ein Gleichgewicht darstellt. Dafür wurde **85** ausgehend von dem Alkohol **84** und Tosylallylamid durch Mitsunobu-Reaktion synthetisiert. Die Metathese zu **86** verlief in 12 h bei Raumtemperatur in 67 % Ausbeute (nicht optimierte Reaktionen). Reines **86** ließ sich hingegen unter den gleichen Bedingungen nicht zu **85** umlagern.

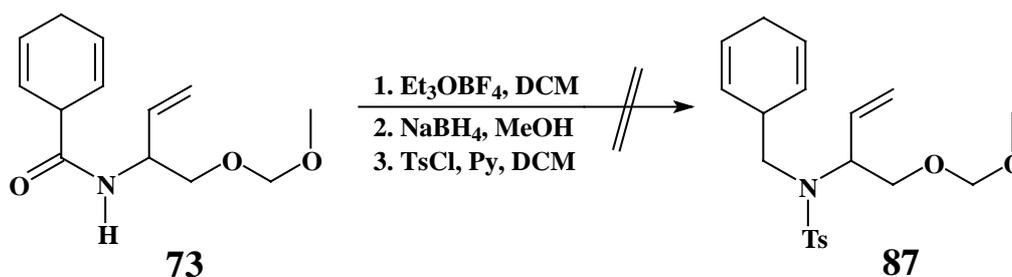


Schema 51: Synthese und Metathesereaktion von 85. Bei der Metathese stehen 85 und 86 nicht in Gleichgewicht.

Mit **6** wurde nach Optimierung das Dien **83** in 80 % Ausbeute als Einzelprodukt nach 24 Stunden bei 50°C in DCM erhalten.

Der Katalysator **6** wies eine höhere Reaktivität als **3** auf und wurde daher weiter verwendet. Die Entstehung des Diens, anstatt des Triens, sollte außerdem gute Möglichkeiten für weitere Derivatisierungen bieten.⁶⁷

Nach den bisherigen Untersuchungen schien es weiterhin sinnvoll, die Borch-Reduktion an dem MOM-Derivat **75** zu testen. Eine Optimierung der Reaktion könnte das Amin in relativ guten Ausbeuten liefern, vielleicht besser als die bisherigen 31% bei **77**.

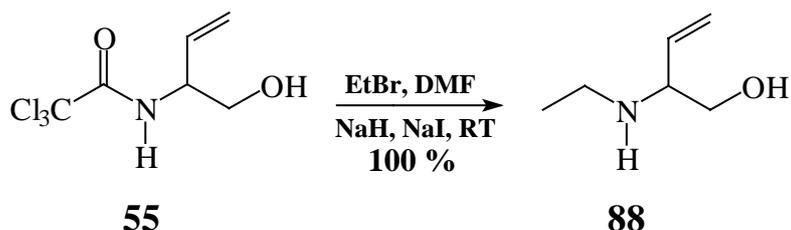


Schema 52: Untersuchung zur Borch-Reduktion des Amids 75.

Die Reaktion ergab jedoch eine Mischung aus dem Edukt und vielen Nebenprodukten, darunter Benzoesäureethylester, Benzylalkohol, Vinylglycinol und Produkte, aus denen die Methyl-oxymethylgruppe abgespalten wurde.

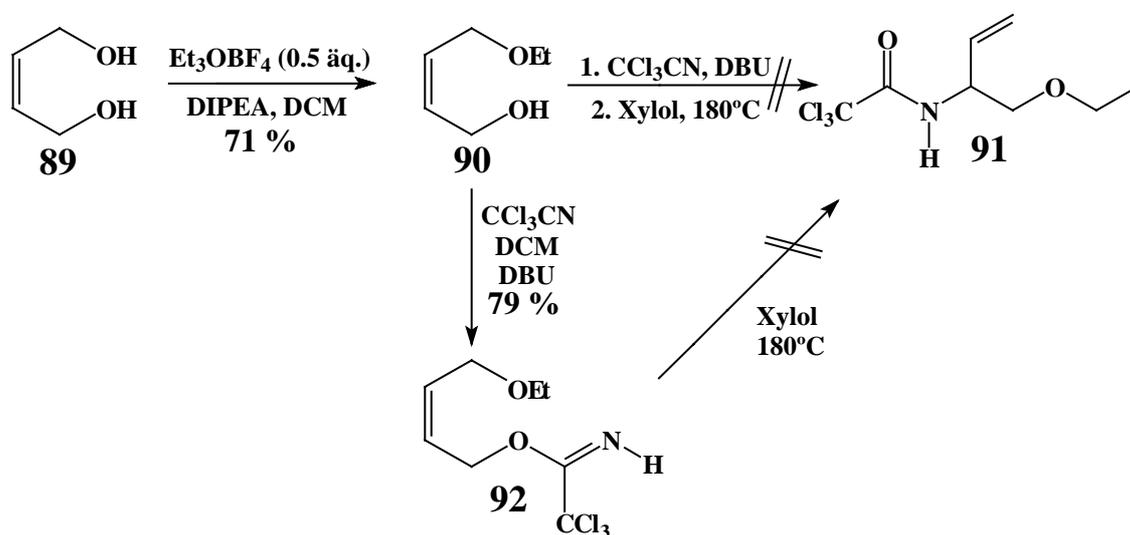
Da die MOM-Schutzgruppe den Borch-Bedingungen nicht standhielt, wurde versucht das Vinylglycinol anders zu schützen. Der Ethylether schien dafür sehr geeignet zu sein, da er bei der Borch-Reduktion keine Probleme bereiten sollte.

Direkte Ethylierung von N-Trichloracetyl-vinylglycinol bewirkte jedoch die Abspaltung der Schutzgruppe und Alkylierung des Stickstoffes. Es entstand das Produkt **88** in quantitativer Ausbeute.



Schema 53: Fehlsynthese O-Ethyl-N-trichloroacetylvinylglycinol und entstandenes Produkt.

Schließlich wurde versucht, ausgehend von monoethyliertem 1,4-Butendiol (**89**) durch Overman-Bedingungen⁹⁹ O-Ethyl-N-trichloroacetylvinylglycinol zu erzeugen.



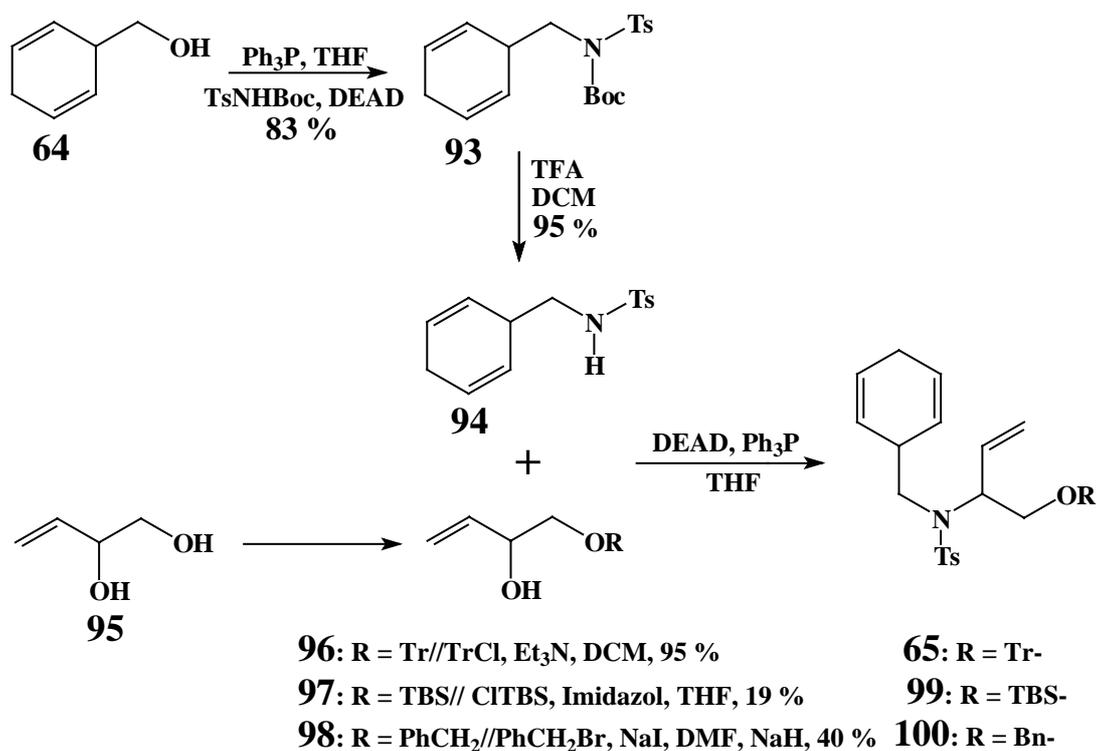
Schema 54: Syntheserversuch von **91** durch Overman-Reaktion.

Die Monoethylierung des Diols **89** konnte nach einer Reihe von Fehlversuchen mit Meerweinsalz¹⁰⁰ durchgeführt werden. Die Synthese des Imidats und anschließende [3+3] Sigmatrope Umlagerung in einer Eintopf-Reaktion (waagerechte Gleichung, Schema **54**) lieferte nicht das gewünschte Produkt. Isolierung des Imidats **92** und weitere thermische Behandlung in Xylol lieferte ebenfalls nicht das Produkt. Es ist zu vermuten, daß die Ethylgruppe eine Hinderung für die [3+3]-Sigmatrope Umlagerung verursacht, da das Diol **89** unter den gleichen Bedingungen die Umlagerung eingeht. Der Syntheseweg wurde nicht weiter verfolgt.

2.3.2.4. Syntheseplanung mit zwei Mitsunobu-Reaktionen als Schlüsselschritt

Ein neuer Syntheseweg mit zwei Mitsunobureaktionen als Schlüsselschritt, einerseits für die Einführung des Stickstoffs in α -Stellung zum prochiralen Zentrum, und andererseits für die Einführung der Butenkette, wurde untersucht.

Die erste Mitsunobu-Reaktion verlief in 83 % Ausbeute mit Ts-NH-Boc. Spaltung der tert-Butoxycarbonyleinheit mit TFA/DCM lieferte **94**, das Nucleophil für die zweite Mitsunobu-Reaktion, in 95 % Ausbeute. Bemerkenswert dabei ist, daß der Alkohol **64** nur Mitsunobu Reaktionen mit stark sauren Amiden eingeht (vergleiche Kapitel 2.3.2.2). Die zweite Mitsunobu-Reaktion sollte ohne Umlagerung der Doppelbindung verlaufen, wie beispielweise in der Zuckerchemie beschrieben ist.¹⁰¹ Die Reaktion verläuft über eine S_N2 Reaktion, in der die Doppelbindung nicht wandert.

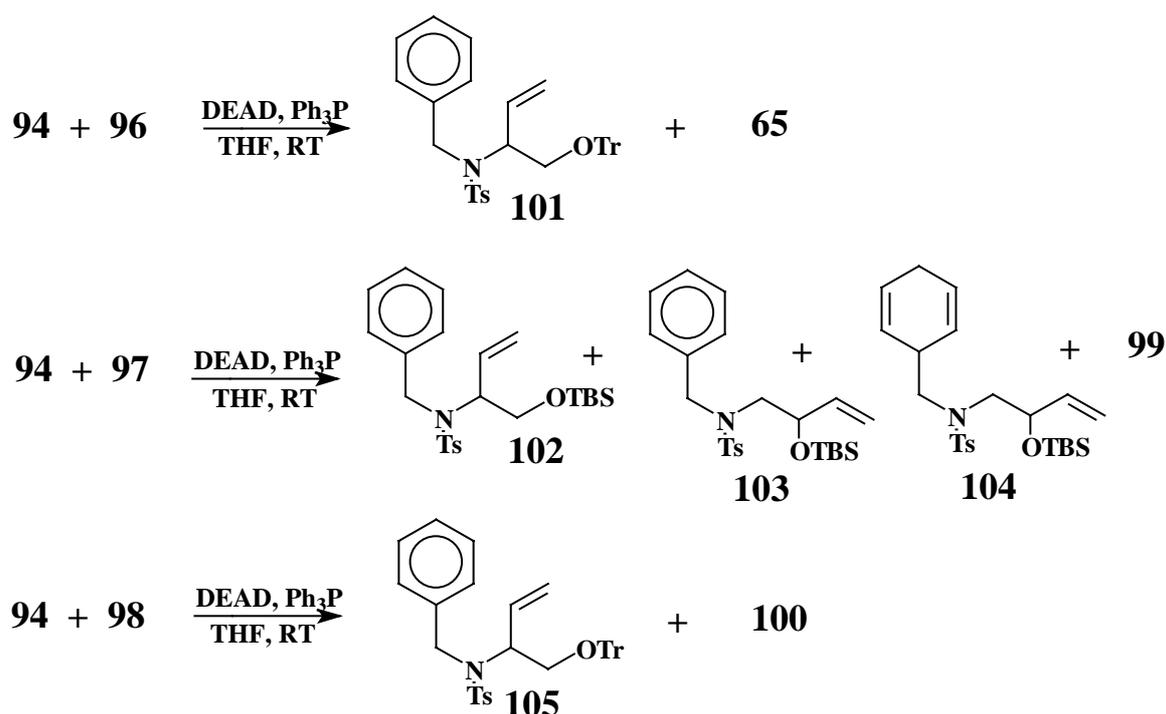


Schema 55: Syntheseplanung der Metathesevorläufer mit zwei Mitsunobu-Reaktionen als Schlüsselschritt.

Die Mitsunobu-Reaktion mit dem Trityletherderivat führte zu einer Mischung aus Dien **65** und Aromat **101** in 10 % Ausbeute. Weitere Reinigungsversuche wurden aufgrund des geringen Umsatzes nicht vorgenommen.

Das Silyletherderivat zeigte unter Mitsunobu-Bedingungen eine Wanderung des Dimethyltert-butylsilylkations von primären zum sekundären Sauerstoff. Nach Aufarbeitung und Reinigung an Kieselgel wurde ein Gemisch aus Aromaten **102** und **103**, Sechs- (**99**) und Siebenring-metathesevorläufer (**104**) in 25 % Ausbeute erhalten, das auf Kieselgel mit Silbernitrat so wie durch HPLC nicht zu trennen war.

Benzyletherderivate bereiteten vergleichbare Probleme, deswegen wurde der Syntheseweg nicht weiter verfolgt.

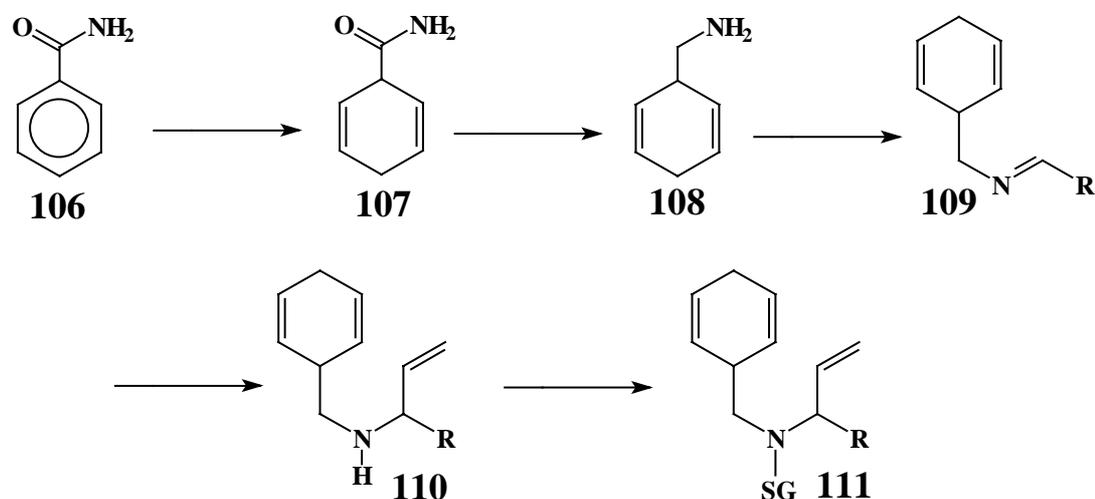


Schema 56: Mitsunobu-Reaktionen mit **94** und verschiedene 2-Hydroxybut-3-en-ether.

2.3.2.5 (2,5-Cyclohexyl)-methylamin als Stickstoffquelle

In einem neuen Versuch, einen geeigneten Syntheseweg zu finden, der zur diastereoselektiven RCM-ROM führen würde, wurde geplant die Metathesevorläufer folgendermaßen herzustellen:

Ausgehend von Benzamid (**106**), sollte durch Birch-Reduktion und nachfolgender Reduktion des Amids **107**, 2,5-(Cyclohexadienyl)-methylamin **108** entstehen, das mit Aldehyden in einer späteren Stufe kondensiert werden sollte. Nach diesem neuem Zugang könnten verschiedene Reste eingebracht werden. Die letzten Schritte vor der Metathese wären Addition von Vinyl-Lithium an das Imin¹⁰² (**110**) und Schützen des so entstandenen Amins.



Schema 57: Neue Syntheseplanung mit 2,5-Cyclohexyl-methylamin als Stickstoffquelle.

Die Birch-Reduktion von Benzamid verlief ohne Probleme nach Literaturvorschrift.¹⁰³ Die Reduktion des Cyclohexadienylcarboxamins konnte jedoch nicht erreicht werden.

Eine breite Palette an Reduktionsmittel wurden getestet, darunter:

- AlH₃, THF, 0°C.
- LiAlH₄, THF, 70°C.
- Borch.
- NaBH₄, TiCl₄, Ethylenglykol.
- NaBH₄, CoCl₂·6H₂O, MeOH.¹⁰⁴

Mit Alan wurde keine Umsetzung zum Amin beobachtet. Das Edukt aromatisierte jedoch teilweise zu Benzamid.

Im Falle von LAH, $\text{NaBH}_4/\text{CoCl}_2$ und $\text{NaBH}_4/\text{TiCl}_4$ als Reduktionsmittel wurde Benzamid, Edukt und Spuren von Benzylamin isoliert.

Die Borch-Reduktion lieferte Benzoessäureethylester und Benzamid.

Mit allen Reduktionsmitteln wurden verlängerte Reaktionszeiten, und verschiedenen Temperaturen und Lösungsmittelkonzentrationen getestet.

Um **108** herzustellen wurde auch versucht, beide Schutzgruppen in Tos-Boc-Amin **90** abzuspalten, jedoch ohne Erfolg.

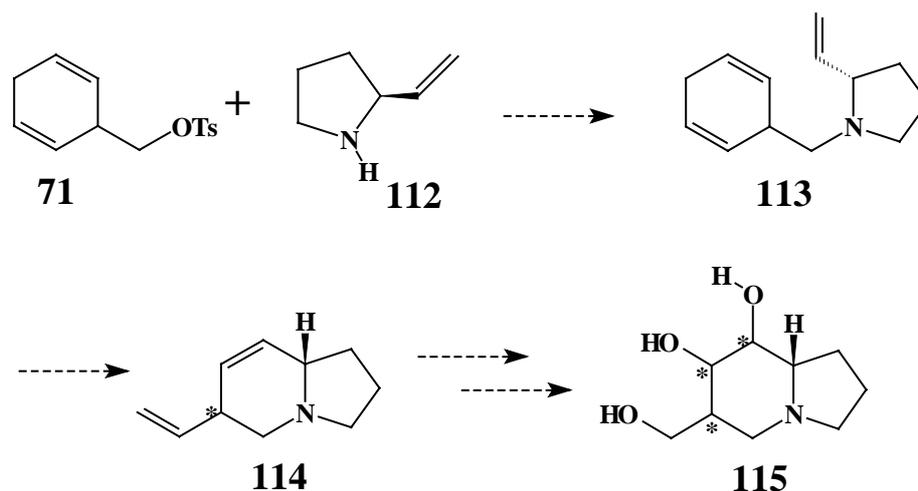
In einem extrem saurem Medium (TFA in Überschuß) blieb die Reaktion auf der Stufe des Tosylats stehen. Na-Np^{105} führte zu einem Produktgemisch, das nicht für weitere Umsetzungen brauchbar schien, da die nächste Stufe, ein Imin, nicht ohne Probleme isolierbar wäre, und daher nicht auf dieser späten Stufe gereinigt werden könnte.

2.3.2.5 Untersuchungen zur Synthese von substituierten Indolizidinsystemen.

Indolizidinsysteme kommen, als Teil des Molekülgerüsts vieler Alkaloide, in der Natur oft vor.¹⁰⁶ Einige dieser Naturstoffe, weisen potente biologische Aktivität auf, wie im Fall des Swainsonins,¹⁰⁷ einer Antitumorverbindung.

Substanz **114** oder Derivate davon (**115**) könnten als Swainsonin Analoga angesehen werden und daher möglicherweise biologisch aktiv sein.

Auf diesen Gründen schien es uns sehr interessant Untersuchungen zur diastereoselektiven RCM-ROM an Metathesevorläufern durchzuführen die die Synthese von Indolizidingerüsten ermöglichen würden.



Schema 58: Syntheseplanung von Indolizidinderivate durch RC-ROM.

Die Synthese der Vorläufer sollte ausgehend vom Tosylat **71** und dem Amin **112** durch einfache Deprotonierung und nucleophile Addition verlaufen. Die Reaktion sollte auch zeigen warum die Nucleophile Addition von Tosylamide im Kapitel 2.3.2.2 nicht funktionierte; wegen der Stabilität des Tosylats, oder weniger Nucleophilie des Tosylamids. Im zweiten Fall, wurde das Amin, ein viel besseres Nucleophil, das Tosylat verdrängen können.

Wenn die Metathese das neue Stereozentrum in 8 Position liefern würde, könnte der Nachbareffekt benutzt werden um neue Stereozentren in 7 und 6 Position zu erzeugen, z.B. durch Sharpless Epoxidierung.¹⁰⁸

Die Synthese des (S)-2-Vinylpyrrolidin **112** wurde nach Literaturvorschriften¹⁰⁹ ausgehend von enantiomerenreinem (S)-Prolinol durchgeführt.

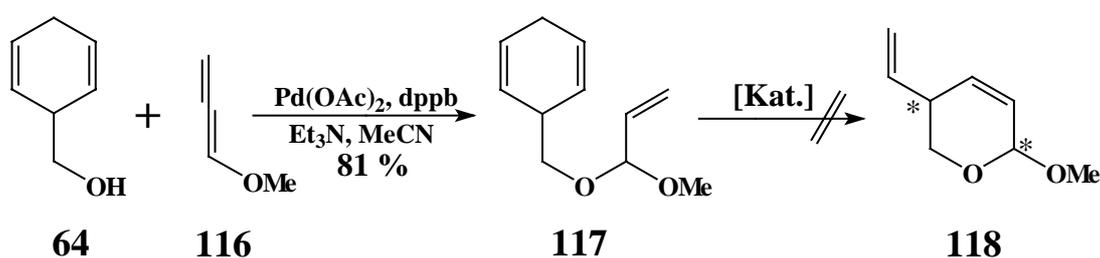
Die nucleophile Addition des Amins verlief nicht wie erwartet. Das Amin ist nicht in der Lage, das Tosylat zu verdrängen. Im Laufe der Reaktion aromatisiert das Dien unter den Bedingungen (NaH/DMF/16h) und der Aromat ist nun in der Lage nucleophil angegriffen zu werden. Anschließend wird in mäßiger Ausbeute benzyliertes 2-Vinylpyrrolidin, erhalten.

Eine Umgehung des Problems bestünde, in dem das Tosylat in das Bromid¹¹⁰ umgewandelt wird. Dabei ist aber nicht auszuschließen, daß eine Mischung aus Dien und Aromat entsteht und bei der nucleophilen Addition auch Eliminierungsreaktionen in Konkurrenz treten können, oder daß das Bromid genau so stabil wie das Tosylat ist. Aus diesen Gründen, wurde der Syntheseweg nicht weiter verfolgt.

2.3.3 Diastereoselektive RCM-ROM mit anderen Systemen

Für die Synthese von diastereomer angereicherten Sauerstoffheterocyclen wurde das Molekül **117** in Betracht gezogen, das zum Zuckerderivat **118** führen sollte. **117** wurde durch Pd-vermittelte Addition des Alkohols **64** an Methoxyallen hergestellt.¹¹¹

Die erste Synthese wurde mit Methoxyallen verwirklicht. Die Reaktion verlief in 80 % Ausbeute. Metathese unter verschiedenen Bedingungen (5 mol % **6**, Ethylen, DCM, 50°C, 3d; 5 mol % **6**, Ethylen, Benzol, 80°C, 3d) führte nicht zum gewünschten Produkt. Das Edukt wurde in allen Fällen zurückgewonnen.

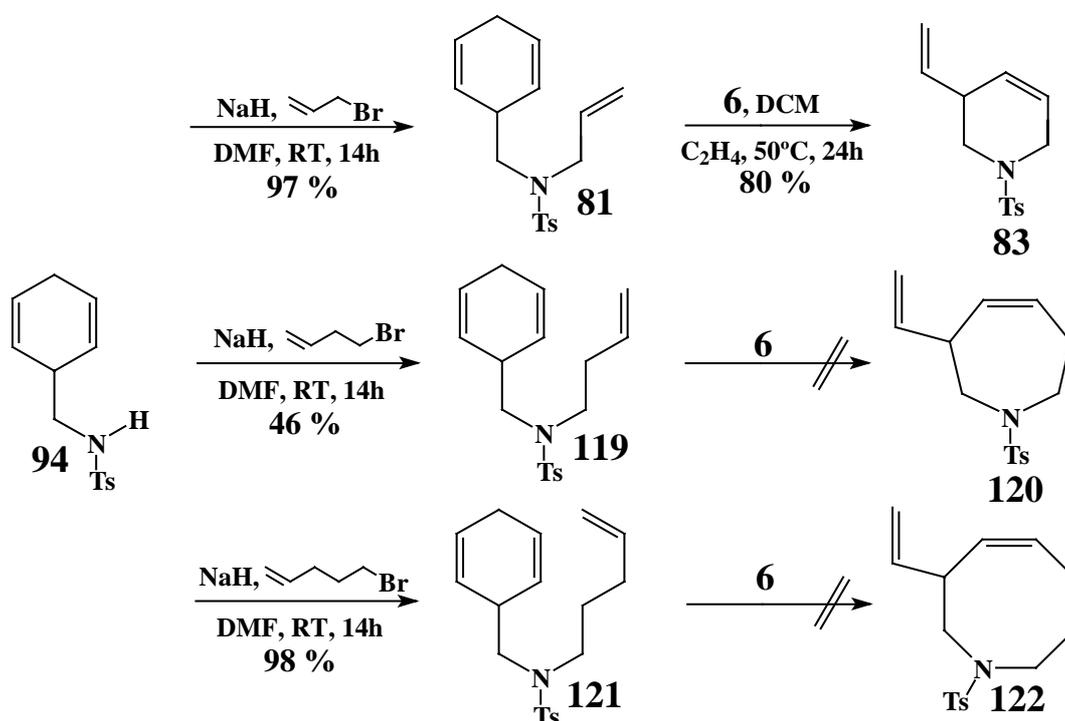


Schema 59: Synthese des Metathesevorläufers **109** und gescheiterte Metathese.

2.3.4 RCM-ROM von Cyclohexadienylderivaten

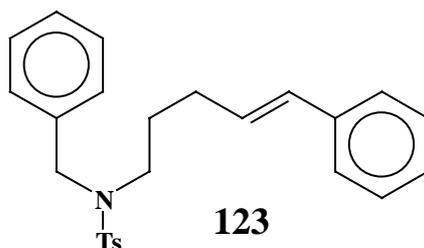
Nach den positiven Ergebnissen bei der Metathese von **81**, schien es interessant, das Konzept auf andere Systeme zu erweitern, und zwar auf Vorläufer, die zu 3-substituierten stickstoffhaltigen Sieben-, Acht- und höheren Ringen, zu Sauerstoffheterocyclen und zu Carbocyclen allgemein führen würden.

Die stickstoffhaltigen Metathesevorläufer **81**, **119** und **121** wurden aus 2,5-Cyclohexadienylmethyl-tosylamid **94** durch nucleophile Substitution mit den entsprechenden ω -En-alkenylbromiden hergestellt.



Schema 60: Synthese der Metathesevorläufer, Metathese zum Sechsring und gescheiterten Metathesen zum Sieben- und Achtring.

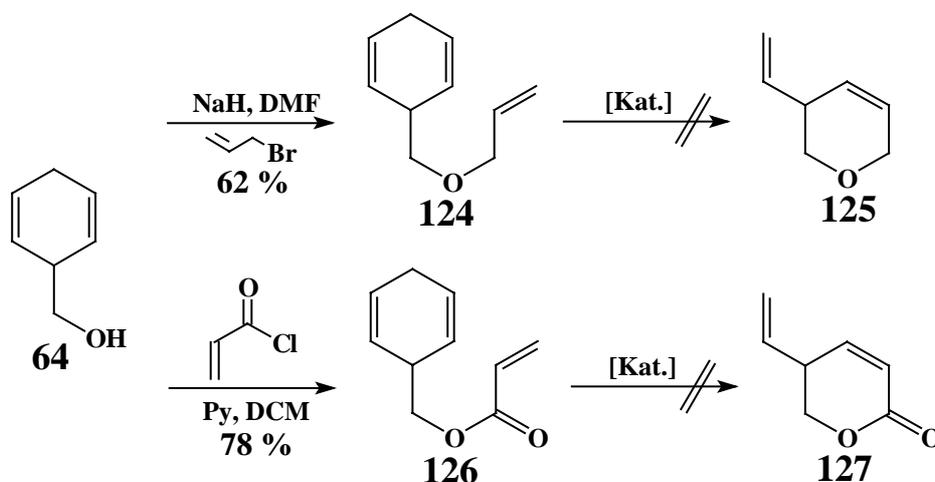
Die Metathese verlief nur im Falle des sechsgliedrigen Ringes erfolgreich. Die anderen Systeme reagierten trotz drastischerer Bedingungen (erhöhte Temperaturen und längere Reaktionszeiten bis zu 3 Tagen) nicht. Bei dem Siebenringvorläufer **119** entstand in Spuren das Kreuzmetatheseprodukt zwischen der Alkyldeneinheit des Katalysators und aromatisiertem Edukt.



Schema 61: Kreuzmetatheseprodukt zwischen aromatisierten **111** und den Katalysator **6**.

Die sauerstoffhaltigen Vorläufer wurden ausgehend vom Alkohol **64** hergestellt. Dabei schienen der Allylether **124** und der Acrylsäureester **126** für die ersten Testversuche geeignet zu sein. Die Synthese verliefen ohne Probleme durch einfache Alkylierung mit Allylbromid und Veresterung mit Acrylsäurechlorid. Die relativ schlechten Ausbeuten sind auf der Flüchtigkeit beider Substanzen (**124** u. **126**) zurückzuführen.

Beide Vorläufer gingen keine Metathese ein und zeigten sich stabil gegenüber den Bedingungen [Katalysatoren **1**, **3** und **6** (bis zu 7 mol %), Temperaturen zwischen 20 und 80°C, Reaktionszeiten von wenigen Stunden bis zu 4 Tagen, 5.0 Äq. C₂H₄ durchgeleitet, im Falle von **126** einen Versuch mit 30 mol % Ti(iPrO)₄]; die Edukte wurden immer, zum Teil leicht aromatisiert, zurückgewonnen. Nur im Falle des Ethers **124** war das Homodimer in einem kleinen Anteil zu isolieren. Die Moleküle werden vermutlich eine stabile Konformation einnehmen, die das Dien für die Metathese deaktiviert.



Schema 62: Synthese der Metathesevorläufer **124** und **126** und gescheiterte Metathesen.

2.3.5 Fazit

Trotz verschiedener Synthesestrategien konnte kein effektiver Zugang zum Metathesevorläufer für die Untersuchungen zur diastereoselektiven RCM-ROM von 2,5-Cyclohexadienderivaten entwickelt werden.

Die Synthesewege scheiterten an dem einen oder anderen Schritt meistens wegen der Inertheit der 2,5-Cyclohexadienderivate gegenüber den Reaktionsbedingungen oder weil Aromatisierung des Diens zu einem nicht trennbaren Produktgemisch führte.

Metatheseversuche auf der Stufe des Amids in Kapitel 2.3.2.1 und 2.3.2.3 lieferten auch keine Ergebnisse. Hierbei könnten Tautomerieeffekte des Amids, die die trans-Anordnung bevorzugen und die deshalb nicht metathesefähig sind, für die negative Ergebnisse verantwortlich sein.

Die Metathese dieser Vorläufer in Anwesenheit von Lewis Säuren, die mit dem Amid komplexieren und somit Chelat-Effekte und eventuell Tautomerie unterdrücken sollten scheiterten ebenfalls.

Die RCM-ROM von 2,5-Cyclohexadienylmethyl-allyl-tosylamid mit dem Katalysator **6** lieferte 3-Vinyl-1,2,3,6-tetrahydropyridin in 80 % Ausbeute und somit ein sehr geeignete Weg zu Azazuckerderivaten nach Funktionalisierung der Doppelbindungen. Metathese mit analogen Systemen zur Einführung von 3-Vinyl-substituierten sieben- und achtgliedrigen Ringen fanden dagegen nicht statt.

Die Reaktion lieferte auch Erkenntnisse über die Reaktivität der Katalysatoren der zweiten Generation (**6**) gegenüber **3** und **1**, sowie über das Verhalten der Doppelbindungen von 2,5-Cyclohexadienen in Metathesereaktionen.

Die Metathese von Vorläufern mit Sauerstoff als Heteroatom sind nicht durchführbar, sowohl im Fall der diastereoselektiven RCM-ROM, als auch in der RCM-ROM. Wechselwirkungen durch eine bevorzugte Konformation zwischen dem Sauerstoff und den Doppelbindungen des Ringes können als Ursache angenommen werden.

II. Experimenteller Teil.

3.1 Allgemeines

3.1.1. Analysengeräte

¹H-NMR Spektren wurden auf den Spektrometern *Bruker AC 200* (200 MHz) bzw. *Bruker AM 400* (400 MHz) aufgenommen. Das verwendete Lösungsmittel wurde jeweils angegeben. Die chemischen Verschiebungen wurden in dimensionslosen δ -Werten [ppm] gegen Tetramethylsilan angegeben (externer Standard). Die Anzahl der Protonen wurde durch elektronische Integration ermittelt. Die Signalmultiplizitäten werden wie folgt abgekürzt: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, p = Pentuplett, x = Sechstuplett, m = Multiplett, br = breit.

¹³C-NMR Spektren wurden mit den Spektrometern *Bruker AC 200* (50.32 MHz) und *Bruker AM 400* (100.64 MHz) aufgenommen. Das verwendete Lösungsmittel ist jeweils vermerkt. Als externer Standard diente Tetramethylsilan; die chemische Verschiebung wurde in dimensionslosen δ -Werten [ppm] angegeben. Die Anzahl der direkt gebundenen Protonen wurde aus DEPT-Spektren ermittelt.

GC-MS Spektren wurden auf einem GC HP 5890 II mit nachgeschaltetem MSD HP 5971 der Firma *Hewlett-Packard* gemessen. Die Injektionstemperatur betrug 250°C, die Detektortemperatur 280°C. Als GC-Säule wurde eine 25 m lange CP Sil 5 CB der Firma *Chrompak* verwendet, als Trägergas diente Helium.

Infrarotspektren (IR) wurden mit dem *Perkin-Elmer* Spektrometer 881, sowie mit einem *Nicolet 750 FT-IR* Spektrometer mittels ATR (Attenuated Total Reflectance) aufgenommen. Charakteristische Absorptionen sind in Wellenzahlen (cm^{-1}) aufgeführt. Die Intensitäten sind wie folgt abgekürzt:

s = stark, m = mittel, w = schwach, br = breite Bande.

Massenspektren (MS) und hochaufgelöste Massenspektren (HRMS) wurden auf einem *Finigan MAT 95 SQ* bzw. *Varian MAT 711* aufgenommen. Bei EI-Messungen betrug das Ionisierungspotential 70 eV. Bei FAB-Messungen diente 3-Nitrobenzylalkohol als Matrix.

Spezifische Drehwerte $[\alpha]$ wurden mit einem *Perkin-Elmer* Polarimeter 141 bei 589 nm (Natrium-D-Linie) bei Raumtemperatur gemessen. Das verwendete Lösungsmittel ist jeweils vermerkt, die Konzentrationen sind in g/mL angegeben.

Schmelzpunkte wurden mit einem *Leica* Galen III Heiztischmikroskop bestimmt und sind nicht korrigiert.

3.1.2. Chromatographie.

Dünnschichtchromatographien wurden auf Aluminium-DC-Folien mit Fluoreszenzindikator 254 der Firma *Merck* (Kieselgel 60 F 254, Schichtdicke 0.2 mm) entwickelt. Zur Detektion wurde UV-Licht (254 und 366 nm) sowie Kaliumpermanganatlösung, Dimethylaminobenzaldehyd und Molybdätophosphorsäure als Sprühreagenzien verwendet.

Säulenchromatographien wurden mit Kieselgel der Firma *Merck* (Korngröße 0.040-0.063) bei 0.1-0.5 bar Überdruck durchgeführt.

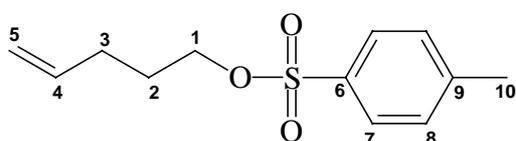
Quantitative und semipräparative HPLC wurde auf einem *Knauer* HPLC-64 mit Gradientenmischer durchgeführt, der mit einer *Waters*-C-18-RP Säule (8mm × 30 mm) ausgestattet war. Als Laufmittel diente ein MTBE/Petrolether Gradient (1:20 - 1:100). Als Detektor wurde ein massensensitiver *Sedere* SEDEX-55 Evaporative Light Scattering Detector verwendet.

3.1.3. Lösungsmittel

Lösungsmittel wurden vor der Verwendung destilliert. Wasserfreie Lösungsmittel wurden wie folgt getrocknet: Tetrahydrofuran über Kalium, Diethylether über Natrium mit Benzophenon als Indikator, Methanol und Ethanol über Magnesium, Dichlormethan über Calciumhydrid. Wasserfreies DMF wurde von der Firma *Aldrich* bezogen. Dichlormethan, Benzol und Toluol für Olefin Metathesen wurden über Molekularsieb in der Handschuhbox unter Argon gelagert.

3.2. Versuchsvorschriften und spektroskopische Daten

3.2.1 Zu kapitel 2.1



p-Toluolsulfonsäure-(4-pentenyl)-ester (14)

Die Synthese wurde nach einer Literaturvorschrift¹¹² ausgehend von 420 mg (4.87 mmol) 4-Pentenol in 5 mL absolutem Dichlormethan durchgeführt. Zur Aufarbeitung wurde die wäßrige Phase viermal mit MTBE extrahiert, die organische Phase einmal mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Produkt wurde nach Flashchromatographie mit MTBE:PE 1:7 in 93 % (1089 mg, 4.53 mmol) Ausbeute als durchsichtige Flüssigkeit erhalten. R_f (MTBE:PE 1:2) = 0.45

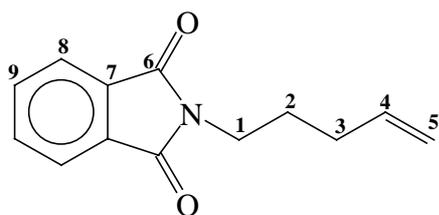
¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.78 (d, J = 8Hz, 2H, 2×H-7), 7.33 (d, J = 8Hz, 2H, 2×H-8), 5.82-5.58 (ddt, J = 18/10/7 Hz, 1H, H-4), 4.94 (dm, 2H, H-5), 4.03 (t, J = 7.5 Hz, 2H, H-1), 2.44 (s, 3H, H-10), 2.07 (dt, J = 7.5/7 Hz, 2H, H-3), 1.73 (p, J = 7.5Hz, 2H, H-2)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 144.54 (Cq, C-6), 136.37 (CH, C-4), 132.80 (Cq, C-9), 129.62 (2×CH, C-8), 127.56 (2×CH, C-7), 115.52 (CH₂, C-5), 69.60 (CH₂, C-1), 29.08 (CH₂, C-3), 27.68 (CH₂, C-2), 21.30 (CH₃, C-10)

IR (ATR): ν(cm⁻¹) = 3068 (w), 2978 (w), 2925 (w), 1641 (w), 1598 (w), 1495 (w), 1447 (w), 1356 (m), 1189 (m), 1175 (s), 915 (m), 663 (m)

MS (70 eV): m/z (%) = 200 (M⁺-C₃H₄, 7), 173 (5), 155 (24), 107 (6), 91 (73), 68 (100), 65 (16), 55 (8)

HR/MS (C₉H₁₂SO₃, M⁺-C₃H₄): Ber.: 200.0507, Gef.: 200.0503

**2-Pent-4-enyl-isoindol-1,3-dion**

14 (721 mg, 3.0 mmol) wurde unter Argon Atmosphäre zusammen mit 970 mg (4.5 mmol) Kaliumphthalimid in 5 mL absolutem DMF zwei Stunden bei 70°C gerührt. Zur Aufarbeitung wurde das Reaktionsgemisch mit gesättigter NH₄Cl Lösung hydrolysiert und viermal mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach FC an Kieselgel mit MTBE:PE 1:4 wurden 563 mg (2.61 mmol, 87 % Ausbeute) einer leicht gelblichen Flüssigkeit erhalten. R_f (MTBE:PE 1:2) = 0.37

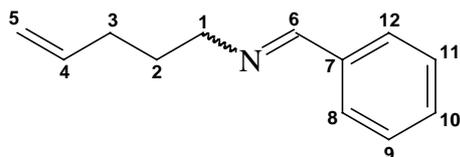
¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.84 (dd, J = 8/3 Hz, 2H, 2×H-8), 7.80 (dd, J = 8/3 Hz, 2H, 2×H-9), 5.82 (ddd, J = 17/11/7 Hz, 1H, H-4), 5.02 (ddd, J = 17/11/2 Hz, 2H, H-5a, H-5b), 3.69 (t, J = 7 Hz, 2H, H-1), 2.12 (q, J = 7 Hz, 2H, H-3), 1.78 (p, J = 7 Hz, 2H, H-2)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 168.07 (2×Cq, C-6), 137.08 (CH, C-4), 133.62 (2×CH, C-8), 131.91 (2×Cq, C-7), 122.89 (2×CH, C-9), 115.05 (CH₂, C-5), 37.29 (CH₂, C-1), 30.74 (CH₂, C-3), 27.40 (CH₂, C-2)

IR (ATR): ν(cm⁻¹) = 3077 (w), 2939 (w), 1772 (w), 1709 (s), 1640 (w), 1615 (w), 1394 (m), 1369 (m), 1187 (w), 781 (m)

MS (70 eV): m/z (%) = 215 (8), 186 (2), 173 (12), 160 (100), 148 (19), 130 (11), 117 (2), 104 (12), 77 (12), 68 (6), 51 (2)

HR/MS (C₁₃H₁₃NO₂): Ber.: 215.0946, Gef.: 215.0942

**Benzyliden-pent-4-enylamin (15)**

2-Pent-4-enyl-isoindol-1,3-dion (570 mg, 2.65 mmol) wurden in 10 mL absolutem EtOH mit 1.1 Äquivalent $\text{NH}_2\text{NH}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ unter Rückfluß bis zur Bildung einer festen Masse gekocht. Nach Abdestillieren des Ethanols wurde der Rückstand mit 10 mL 6N HCl versetzt und eine weitere Stunde bei 100°C gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde dann abfiltriert, das Filtrat mit NaOH Lösung bis $\text{pH} > 10$ alkalisiert und mit Et_2O extrahiert. Die organische Phase wurde anschließend über Na_2SO_4 getrocknet und der größte Teil des Lösungsmittels abdestilliert. Der Rückstand wurde in einem zweihalskolben zu 7 mL Toluol, 4\AA Molsieb und 1.0 Äquivalent Benzaldehyd (100 % Umsatz vermutet) zugegeben und 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Imin wurde in 37 % Ausbeute (137 mg, 0.79 mmol) durch Kugelrohrdestillation als gelbliches Öl erhalten.

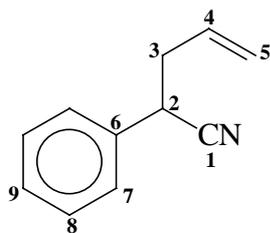
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.28 (t, 1H, $J = 1\text{Hz}$, H-6), 7.78-7.69 (m, 2H, H-8, H-12), 7.45-7.36 (m, 3H, H-9, H-10, H-11), 5.85 (ddt, 1H, $J = 17/10/7$ Hz, H-4), 5.03 (ddd, 2H, $J = 17/10/2$ Hz, H-5), 3.62 (dt, 2H, $J = 7/1$ Hz, H-1), 2.14 (dt, 2H, $J = 7/7$ Hz, H-3), 1.80 (p, 2H, $J = 7\text{Hz}$, H-2)

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): **E-Isomer** δ (ppm) = 161.05 (CH, C-6), 138.35 (CH, C-4), 136.29 (Cq, C-7), 130.47 (CH, C-12), 128.55 (CH, C-8), 128.03/128.00 (2 \times CH, C-9, C-11), 125.66 (CH, C-10), 114.77 (CH_2 , C-5), 61.30 (CH_2 , C-1), 31.38 (CH_2 , C-2), 29.95 (CH_2 , C-3); **Z-Isomer** δ (ppm) = 161.05 (CH, C-6), 138.35 (CH, C-4), 136.29 (Cq, C-7), 128.55 (CH, C-8), 128.03/128.00 (2 \times CH, C-9, C-11), 127.45 (CH, C-12), 125.66 (CH, C-10), 114.77 (CH_2 , C-5), 60.97 (CH_2 , C-1), 29.95 (CH_2 , C-3), 28.50 (CH_2 , C-2)

IR (ATR): $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3062$ (w), 2931 (m), 1715 (m), 1645 (s), 1602 (w), 1581 (w), 1450 (m), 913 (m), 754 (s), 694 (s)

MS (70 eV): m/z (%) = 173 (14, M^+), 172 (100), 158 (2), 144 (5), 130 (5), 118 (59), 104 (25), 91 (56), 77 (11), 65 (7), 51 (7)

HR/MS ($\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}$): Ber.: 173.1204, Gef.: 173.1204

**2-Phenyl-pent-4-en-nitril**

Unter Wasserausschlußbedingungen wurden 300 mg (10.0 mmol) NaH (80 %ig in Paraffin) in 7 mL absolutem DMF suspendiert. Bei 0°C wurden 2.9 mL (25.0 mmol) Benzylcyanid langsam hinzugegeben und anschließend 0.82 mL (10.0 mmol) Allylchlorid. Das Reaktionsgemisch wurde nach einstündigem Rühren bei 0°C mit Wasser versetzt und viermal mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit ges. Kochsalzlösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Durch Flashchromatographie mit MTBE:PE 1:20 als Eluent wurden in 60 % Ausbeute, 934 mg (5.94 mmol) eines durchsichtigen Öls erhalten. R_f (MTBE:PE 1:7) = 0.34

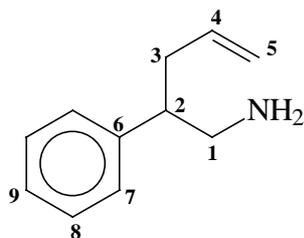
¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.40-7.30 (m, 5H, Ar), 5.92-5.70 (ddt, 1H, J = 17/10/7 Hz, H-4), 5.18 (ddd, 2H, J = 17/10/1 Hz, H-5), 3.86 (t, 1H, J = 7Hz, H-2), 2.65 (ddt, J = 7/7/1 Hz, H-3)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 135.19 (Cq, C-6), 132.56 (CH, C-4), 129.05 (2×CH, C-8), 128.15 (2×CH, C-7), 127.32 (CH, C-9), 120.18 (Cq, C-1), 119.36 (CH₂, C-5), 39.83 (CH₂, C-3), 37.52 (CH, C-2)

IR (ATR): ν(cm⁻¹) = 3082 (s), 3067 (s), 3032 (s), 2983 (s), 2922 (s), 2241 (s), 1643 (s), 1601 (s), 1587 (s), 1495 (m), 1455 (m), 1441 (s), 1344 (s), 926 (m), 755 (l), 698 (l)

MS (70 eV): m/z (%) = 158 (M⁺+1, 17), 157 (M⁺, 87), 140 (2), 128 (17), 117 (55), 116 (100), 104 (13), 91 (4), 89 (53), 77 (11), 63 (14), 51 (17)

HR/MS (C₁₁H₁₁N): Ber.: 157.0891, Gef.: 157.0895

**2-Phenyl-4-pentenylamin (39)**

In einem mit Rückflußkühler versehenem 100 mL Zweihalskolben wurden unter Argon-Atmosphäre (362 mg, 9.540 mmol) LiAlH_4 in 10 mL absolutem Diethylether suspendiert. Das in 2 mL wasserfreiem Ether gelöste 2-Phenyl-pent-4-en-nitril (300 mg, 1.908 mmol) wurde zur Suspension langsam zutropft, und das Gemisch bei 40°C unter Rückfluß gekocht, bis kein Edukt mehr laut DC feststellbar war. Nach Kühlung wurden 10 mL Ether zugegeben und anschließend Wasser, bis eine weiße Masse ausgefallen war. Davon wurde der Ether abdekantiert und über Na_2SO_4 getrocknet. Das Produkt wurde nach vollständigem Einengen als gelbe Flüssigkeit in 96 % Ausbeute (295 mg, 1.83 mmol) isoliert.

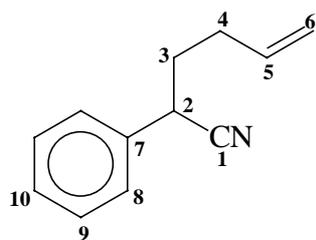
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.38-7.15 (m, 5H, Ar), 5.80-5.57 (ddt, 1H, $J = 17/11/7$ Hz, H-4), 4.99 (m, 2H, $J = 17/10/2$ Hz, H-5), 2.93 (m, 2H, H-1), 2.80 (tt, 1H, $J = 7/6$ Hz, H-2), 2.39 (t-br, $J = 7/2$ Hz, H-3), 1.40 (s-br, 2H, NH_2)

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 143.06 (Cq, C-6), 136.60 (CH, C-4), 128.52 (2 \times CH, C-8), 127.96 (2 \times CH, C-7), 126.51 (CH, C-9), 116.10 (CH_2 , C-5), 49.42 (CH, C-2), 47.46 (CH_2 , C-1), 38.35 (CH_2 , C-3)

IR (ATR): $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3254$ (s), 3062 (s), 3028 (s), 3001 (s), 2976 (s), 2914 (m-br), 1665 (m), 1640 (m), 1602 (s), 1582 (s), 1494 (m), 1453 (m), 914 (m), 760 (m), 700 (l)

MS (70 eV): m/z (%) = 161 (M^+ , 4), 160 (29), 146 (9), 130 (29), 120 (21), 115 (27), 103 (26), 92 (9), 91 (100), 83 (2), 77 (39), 70 (21), 65 (19), 63 (11), 53 (10), 51 (21)

HR/MS ($\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}$, M^+ - $\text{C}_{11}\text{H}_{12}$): Ber.: 144.0939, Gef.: 144.0931

**2-Phenyl-hex-5-en-nitril (16)**

Die Substanz wurde analog zu **39** in 82 % Ausbeute synthetisiert. Reinigung erfolgte durch FC MTBE:PE 1:25. R_f (MTBE:PE 1:7) = 0.42

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.44-7.28 (m, 5H, Ar),

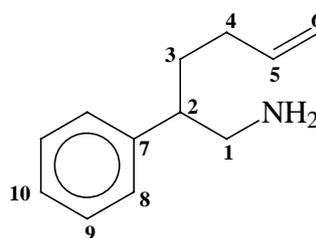
5.90-5.67 (ddt, 1H, $J = 17/10/6$ Hz, H-5), 5.17-5.03 (ddd, 2H, $J = 17/10/2$ Hz, H-6), 3.8 (dd, 1H, $J = 6/6$ Hz, H-2), 2.24 (dt, 2H, $J = 6/6$ Hz, H-3), 2.08-1.90 (tdt, 2H, $J = 6/6/2$ Hz, H-4)

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 136.07 (Cq, C-7), 135.72 (CH, C-5), 129.10 (2 \times CH, C-9), 128.10 (CH, C-10), 127.29 (2 \times CH, C-8), 120.66 (Cq, C-1), 116.65 (CH_2 , C-6), 36.51 (CH, C-2), 34.91 (CH_2 , C-3), 30.90 (CH_2 , C-4)

IR (ATR): $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3079$ (s), 3066 (s), 3032 (s), 2979 (s), 2931 (s), 2241 (s), 1642 (s), 1601 (s), 1494 (m), 1459 (m), 1342 (s), 917 (m), 755 (m), 699 (l)

MS (70 eV): m/z (%) = 171 (M^+ , 12), 156 (2), 142 (1), 129 (100), 117 (86), 116 (24), 114 (1), 103 (3), 89 (15), 77 (8), 65 (3), 63 (3), 55 (40), 51 (5)

HR/MS ($\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}$): Ber.: 171.1047, Gef.: 171.1051

**2-Phenyl-5-hexenylamin (17)**

Die Substanz wurde analog zu **39** in 93 % Ausbeute als gelbliche Flüssigkeit synthetisiert.

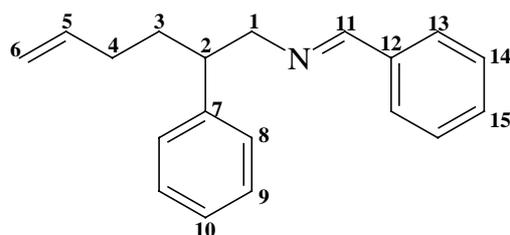
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.37-7.14 (m, 5H, Ar), 5.88-5.66 (ddt, 1H, $J = 17/11/7$ Hz, H-5), 4.92 (ddd, 2H, $J = 17/11/1$ Hz, H-6), 2.88 (d, 2H, $J = 8$ Hz, H-1), 2.60 (tt, 1H, $J = 8/6$ Hz, H-2), 1.93 (dt, 2H, $J = 8/6$ Hz, H-3), 1.71 (tdt, 2H, $J = 7/6/1$ Hz, H-4), 1.20 (sbr, 2H, NH_2)

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 143.13 (Cq, C-7), 138.36 (CH, C-5), 128.41 (2 \times CH, C-9), 127.88 (2 \times CH, C-8), 126.32 (CH, C-10), 114.47 (CH_2 , C-6), 49.09 (CH, C-2), 48.02 (CH_2 , C-1), 32.85 (CH_2 , C-3), 31.38 (CH_2 , C-4)

IR (ATR): $\nu(\text{cm}^{-1})$ = 3378 (br), 3076 (w), 3062 (w), 3027 (w), 2975 (w), 2921 (m), 1665 (m), 1640 (w), 1602 (w), 1494 (w), 1452 (m), 1368 (w), 910 (m), 760 (m), 701 (s)

MS (70 eV): m/z (%) = 175 (M^+ , 4), 158 (4), 144 (10), 141 (2), 132 (6), 129 (10), 117 (8), 115 (13), 104 (42), 103 (21), 92 (11), 91 (100), 84 (19), 77 (27), 65 (15), 57 (25), 51 (11)

HR/MS ($\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}$): Ber.: 175.1360, Gef.: 175.1367



Benzyliden-(2-phenyl-hex-5-enyl)-amin (18)

17 (100 mg, 0.57 mmol) wurden mit 73 mg (0.69 mmol) Benzaldehyd und einer katalytischen Menge *p*-Toluolsulfonsäure in 10 mL Toluol bei Raumtemperatur eine Stunde gerührt. Das Lösungsmittel wurde anschließend abdestilliert und somit 146 mg (0.55 mmol) des Produkts in 97 % Ausbeute als gelbes Öl erhalten.

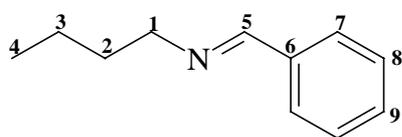
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.08 (s, 1H, H-11), 7.67 (dd, 2H, $J = 8/6$ Hz, H-13, H-16), 7.42-7.16 (m, 8H, Ar), 5.86-5.67 (ddd, 1H, $J = 17/10/6$ Hz, H-5), 4.94 (ddd, 2H, $J = 17/10/2$ Hz, H-6), 3.80 (dt, 2H, $J = 7/1$ Hz, H-1), 3.12-2.95 (m, 1H, H-2), 2.00-1.90 (m, 2H, H-3), 1.90-1.70 (m, 2H, H-4)

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 161.54 (CH, C-11), 143.53 (Cq, C-7), 138.63 (CH, C-5), 136.25 (Cq, C-12), 130.49 (CH, C-15), 129.00/128.52/128.31/128.10/128.05 (CH, Ar), 126.29 (CH, C-6), 67.93 (CH_2 , C-1), 46.48 (CH, C-2), 32.69 (CH_2 , C-3), 31.56 (CH_2 , C-4)

IR (ATR): $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3062$ (m), 3027 (m), 3002 (w), 2975 (w), 2921 (m,br), 2838 (m,br), 1645 (s), 1602 (w), 1581 (s), 1494 (m), 1451 (s), 1377 (s), 1310 (s), 1026 (s), 910 (m), 754 (s), 700 (s), 693 (s)

MS (70 eV): m/z (%) = 262 (11), 118 (100), 104 (17), 91 (84), 65 (8)

HR/MS ($\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{N}$): Ber.: 263.1673, Gef.: 263.1673



Benzyliden-butylamin (25)

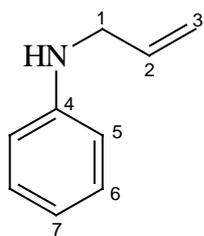
Butylamin reagierte mit Benzaldehyd unter den gleichen Bedingungen wie in der Vorschrift zur Darstellung von **18** in

97 % Ausbeute.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.27 (dd, 2H, $J = 1.5/1.5$ Hz, H-5), 7.76-7.66 (m, 2H, 2×H-7), 7.45-7.35 (m, 3H, 2×H-8, H-9), 3.61 (dt, $J = 7/1.5$ Hz, 2H, H-1), 1.67 (p, $J = 7$ Hz, 2H, H-2), 1.39 (x, $J = 7$ Hz, 2H, H-3), 0.94 (t, $J = 7$ Hz, 2H, H-4)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 160.29 (CH, C-5), 136.10 (Cq, C-6), 130.09 (CH, C-9), 128.22 (2×CH, C-8), 127.72 (2×CH, C-7), 61.15 (CH_2 , C-1), 32.75 (CH_2 , C-2), 20.19 (CH_2 , C-3), 13.65 (CH_3 , C-4)

IR (ATR): $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3062$ (w), 3026 (w), 2958 (m), 2930 (m), 2872 (w), 1646 (s), 1600 (m), 1584 (m-br), 1541 (m), 1378 (s), 754 (s), 719 (m), 693 (s)

**N-Allylanilin (28)**

Die Synthese wurde nach der Literaturvorschrift von Jenkins et al. *J. Org. Chem.* 1957, 22, 1418 in 55 % Ausbeute (33 % d. T.) durchgeführt.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.17 (dd, 2H, J = 8Hz, H-5), 6.72 (dt, 1H, J = 8/0.5 Hz, H-7), 6.64 (dd, 2H, J = 8/0.5 Hz, H-6), 6.09-5.87 (ddt, 1H, J = 17/10/6 Hz, H-2), 5.29 (dd, 1H, J = 17/2 Hz, H-3a), 5.18 (dd, 1H, J = 10/2 Hz, H-3b), 3.78 (dt, 2H, J = 6/1 Hz, H-1)

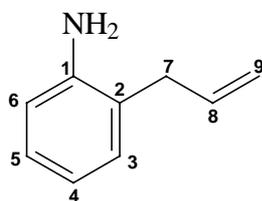
¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 148.00 (CH₂, C-1), 135.41 (CH, C-2), 129.11 (2×CH, C-5), 117.42 (CH, C-7), 116.02 (CH₂, C-3), 112.88 (2×CH, C-6), 46.47 (CH₂, C-1)

IR (ATR): ν(cm⁻¹) = 3399 (br), 2955 (s), 2926 (s), 2855 (m), 1726 (w), 1640 (w), 1603 (--m), 1505 (w), 1448 (m), 1105 (m), 843 (m), 689 (m)

MS (70 eV): m/z (%) = 133 (98, M⁺), 134 (9), 132 (75), 131 (12), 117 (22), 106 (100), 103 (23), 91 (9), 65 (21), 56 (4), 51 (17)

HR/MS (C₉H₁₁N): Ber.: 133.0891, Gef.: 133.0891

Sdp: 218-220°C

**o-Allylanilin (29)**

Die Substanz wurde nach der Vorschrift von Jenkins et al. *J. Org. Chem.* 1957, 22, 1418 in 21 % Ausbeute (42 % d. T.) dargestellt. Das ZnCl₂ wurde nicht vorher mit SOCl₂ wasserfrei gekocht.

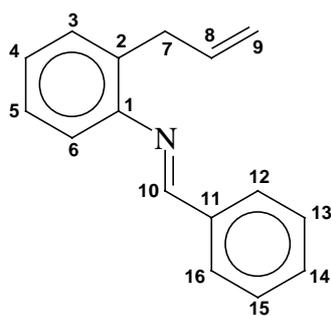
¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.05 (d, 1H, J = 7Hz, H-6), 6.77 (d, 1H, J = 7Hz, H-3), 6.74 (t, 1H, J = 7Hz, H-4), 6.70 (dd, 1H, J = 8/7 Hz, H-5), 6.10-5.84 (m, 1H, J = 17/10/6 Hz, H-8), 5.12 (m, 2H, J = 17/10/2 Hz, H-9), 3.86 (br, NH₂), 3.31 (ddd, J = 6/1/1 Hz, H-7)

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 144.7 (Cq, C-1), 135.9 (CH, C-2), 130.1 (CH, C-5), 127.5 (CH, C-4), 124.1 (Cq, C-2), 118.9 (CH, C-3), 116.1 (CH_2 , C-9), 115.9 (CH, C-6), 36.5 (CH_2 , C-7)

IR (ATR): $\nu(\text{cm}^{-1})$ = 3274 (br), 3064 (w), 3029 (w), 2945 (m), 1676 (m), 1641 (m), 1602 (w), 1495 (m), 1454 (s), 1067 (m), 916 (m), 760 (m), 700 (s)

MS (70 eV): m/z (%) = 134 (M^++1 , 10), 133 (100, M^+), 132 (53), 130 (13), 118 (56), 115 (26), 106 (37), 91 (12), 77 (21), 65 (9), 51 (7)

HR/MS ($\text{C}_9\text{H}_9\text{N}$, M^+-2): Ber.: 131.0734, Gef.: 131.0722



(2-Allyl-phenyl)-benzylidenamin (30)

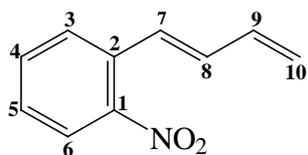
50 mg (0.37 mmol) o-Allylanilin und 78 mg (0.74 mmol) Benzaldehyd in 10 mL Toluol wurden mit einer katalytischen Menge p-Toluensulfonsäure zwei Stunden am Wasserabscheider bei 110°C gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde dann eingeeengt, der Benzaldehyd mit Toluol azeotrop abdestilliert und das Produkt mittels Kugelrohrdestillation in 82 % Ausbeute als gelbes Öl isoliert. Siedepunkt: 125°C, 0.1 torr., Schmelzpunkt 76°C (weißer Feststoff).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.37 (s, 1H, H-10), 7.95-7.86 (m, 2H, Ar), 7.53-7.43 (m, 3H, Ar), 7.28-7.16 (m, 3H, Ar), 7.00-6.91 (m, 1H, Ar), 6.09-5.87 (ddt, $J = 17/10/7$ Hz, 1H, H-8), 5.09-4.94 (ddd, $J = 17/10/3$ Hz, 2H, H-9a, H-9b), 3.56 (d, $J = 7$ Hz, 2H, H-7).

IR (ATR): $\nu(\text{cm}^{-1})$ = 3060 (w), 3027 (w), 2925 (m), 1673 (m), 1602 (m), 1586 (m), 1493 (s), 1452 (s), 916 (m), 750 (s), 700 (s)

MS (70 eV): m/z (%) = 221 (M^+ , 26), 220 (100), 206 (10), 193 (3), 178 (2), 165 (2), 152 (2), 144 (14), 130 (4), 117 (12), 115 (19), 104 (9), 91 (10), 77 (9), 65 (4), 51 (3).

HR/MS ($\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}$): Ber.: 221.1204, Gef.: 221.1209

**o- Butadienylnitrobenzol (32)**

Zu einer Suspension aus 6.48 g (16.93 mmol) $\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{I}$ in abs. THF wurde unter Wasserausschlußbedingungen bei -78°C 6.72 mL 2.5 M Butyllithium Lösung in Hexan langsam zugetropft. Nach 30 Minuten wurden bei Raumtemperatur zur dunkelroten Lösung 2.00 g (11.29 mmol) o-Nitro-zimtaldehyd in 100 mL abs. THF dazugegeben. Nach 3 Stunden wurde das Reaktionsgemisch mit gesättigter NH_4Cl Lösung hydrolysiert, eingengt, und mit DCM viermal extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden einmal mit ges. NaCl Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach FC an Kieselgel mit Aceton:Hexan 1:20 als Laufmittel wurde das Produkt (1443 mg, 8.24 mmol) als gelber Feststoff in 73 % Ausbeute erhalten. Smp. 63°C

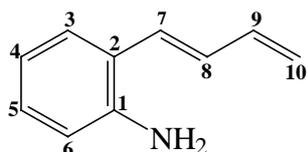
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.90 (dd, $J = 8/2$ Hz, 1H, H-6), 7.66 (dd, $J = 8/2$ Hz, 1H, H-3), 7.55 (dt, $J = 8/2$ Hz, 1H, H-4), 7.37 (dt, $J = 8/2$ Hz, 1H, H-5), 7.05 (d, $J = 15$ Hz, 1H, H-7), 6.85-6.45 (dddd, $J = 17/15/15/10$ Hz, 2H, H-8, H-9), 5.39 (ddd, $J = 17/10/1$ Hz, 2H, H-10a, H-10b)

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 147.74 (Cq, C-1), 136.54 (CH, C-9), 134.41 (CH, C-4), 132.78 (CH, C-7), 132.30 (Cq, C-2), 127.82 (CH, C-3), 127.71 (CH, C-5), 126.97 (CH, C-8), 124.49 (CH, C-6), 120.18 (CH_2 , C-10)

IR (ATR): $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3101$ (w), 3045 (w), 3015 (w), 2970 (w), 2851(w), 1607 (m), 1594 (m), 1566 (w), 1520 (s), 1470 (m), 1345 (s), 1007 (s), 957 (m), 918 (s), 741 (s)

MS (70 eV): m/z (%) = 175 (M^+ , 60), 158 (7), 146 (24), 130 (33), 128 (67), 119 (79), 115 (37), 104 (47), 92 (100), 91 (51), 77 (47), 63 (30), 55 (35), 51 (30)

HR/MS ($\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_2$): Ber.: 175.0633, Gef.: 175.0633

**o-Butadienylanilin (33)**

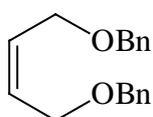
Hergestellt nach Vorschrift in *Org. Syn. Coll.* 1943, Vol. 2., 447 in 65 % Ausbeute.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.31 (dd, $J = 8/2$ Hz, 1H, H-6), 7.07 (dt, $J = 8/2$ Hz, 1H, H-5), 6.82-6.43 (m, 5H, H-3, H-4, H-7, H-8, H-9), 5.23 (ddd, $J = 17/10/2$ Hz, 2H, H-10a, H-10b), 3.87-3.56 (br, 2H, NH₂)

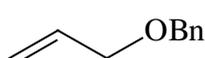
¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 143.80 (Cq, C-1), 137.45 (CH, C-9), 131.00 (CH, C-7), 128.64 (CH, C-3), 128.17 (CH, C-5), 127.05 (CH, C-8), 123.33 (Cq, C-2), 119.07 (CH, C-4), 117.25 (CH₂, C-10), 116.26 (CH, C-6)

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3336 (br), 3226 (br), 2885 (br), 2582 (br), 1665 (m), 1619 (m), 1599 (m), 1489 (s), 1456 (s), 1309 (m), 1003 (s), 902 (m), 749 (s)

MS (70 eV): m/z (%) = 146 (M⁺+1, 5), 145 (56), 144 (100), 127 (16), 117 (9), 115 (7), 103 (4), 91 (5), 77 (4), 71 (5), 65 (4), 51 (2)

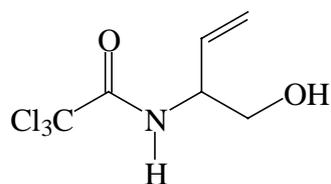
3.2.2 Zu Kapitel 2.2**1,4-Dibenzyloxy-but-2-en (43)**

Synthese und Charakterisierung siehe: S. Shigeki, Y. Kobayashi, S. Murayama *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 2079-2100.

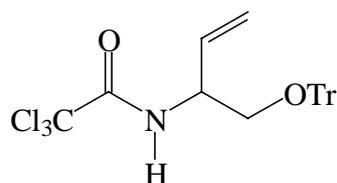
**Allylbenzylether (48)**

Synthese und Charakterisierung siehe: R. Menicagli, C. Malanga, M. Dell'Innocenti, L. Lardicci, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 5700-5704.

3.2.3 Zu Kapitel 2.3

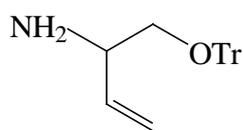
**2,2,2-Trichlor-N-(1-hydroxymethyl-allyl)-acetamid (55)**

Synthese und Charakterisierung siehe D.M. Vyas, Y. Chiang, T.W. Doyle *J. Org. Chem.* 1984, 49, 2039.

**2,2,2-Trichlor-N-(trityloxymethyl-allyl)-acetamid**

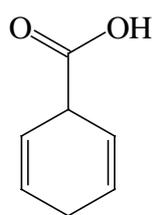
Charakterisierung siehe J. Pernerstorfer Dissertation S. 58

65 (2.00 g, 8.60 mmol) wurden zu einer Lösung aus 2.68 g (9.46 mmol) Tritylchlorid in abs. DCM zugegeben. Bei 0°C wurden 2.2 mL (14.62 mmol) Et₃N langsam zugetropft und 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach dieser Zeit wurde mit verdünnter HCl Lösung hydrolysiert und bei pH ~ 1 viermal mit DCM extrahiert. Die organische Phase wurde mit ges. NaHCO₃ und ges. NaCl Lösung je einmal gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Filtration über Kieselgel mit MTBE:Hexan 1:9 wurde das Produkt als weißer Feststoff in quantitativer Ausbeute (4.083 g, 8.60 mmol) erhalten.

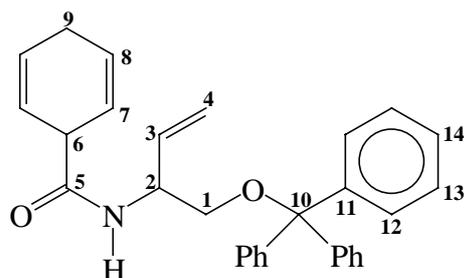
**1-Trityloxymethyl-allylamin (56)**

Synthese und Charakterisierung siehe J. Pernerstorfer Dissertation S. 58.

Leichte Variationen wurden eingeführt: Als Lösungsmittel diente EtOH, das einfacher zu entfernen ist aus dem Produkt als Isopropanol. Als Lösungsmittel für die Extraktion diente DCM. Die Ausbeute war ebenfalls quantitativ.

**Cyclohexa-2,5-dienecarbonsäure (58)**

Synthese und Charakterisierung siehe A.J. Birch, J. Cymerman-Craig, M. Slaytor, *Austral. J. Chem.* 1955, 8, 512.

**Cyclohexa-2,5-dien-carbonsäure-(1-trityloxymethyl)-amid (59)**

Unter Argon Atmosphäre wurden 149 mg (1.20 mmol) **58** mit 0.13 mL (1.80 mmol) Thionylchlorid in 3 mL Dioxan unter Rückfluß drei Stunden gekocht. Nach Abdestillieren des restlichen SOCl_2 im Wasserstrahlvakuum, wurden 330 mg (1.0 mmol) des Amins und 0.12 mL (1.5 mmol) Pyridin in 3 mL Dioxan langsam zum Rückstand zugegeben. Die Lösung wurde nach 30 Minuten mit Eiswasser hydrolysiert und mit DCM viermal extrahiert. Waschen mit gesättigter NaCl Lösung, Trocknen über MgSO_4 und Reinigung durch FC an Kieselgel mit MTBE:Cyclohexan 1:4 als Eluent lieferten 62 mg (0.14 mmol, 15 % Ausbeute) des Diens. R_f (MTBE:Cyclohexan 1:3) = 0.21.

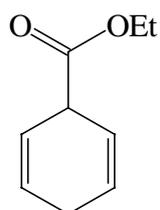
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.49-7.18 (m, 15H, 6×H-12, 6×H-13, 3×H-14), 6.26 (d, $J = 8$ Hz, 1H, N-H), 6.02-5.77 (m, 5H, H-3, 2×H-8, 2×H-7), 5.17 (ddd, $J = 17/11/2$ Hz, 2H, H-4a, H-4b), 4.70-4.59 (m, 1H, H-6), 3.75-3.61 (m, 1H, H-2), 3.20 (d, $J = 5$ Hz, 2H, H-1), 2.78-2.67 (d-m, 2H, H-9)

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 171.67 (Cq, C-5), 143.62 (Cq, C-11), 136.28 (CH, C-3), 128.52 (6×CH, C-13), 127.79 (6×CH, C-12), 127.01 (3×CH, C-14), 126.89 (2×CH, C-7), 123.78 (2×CH, C-8), 115.53 (CH_2 , C-4), 86.30 (Cq, C-10), 64.80 (CH_2 , C-1), 50.94 (CH, C-2), 45.06 (CH, C-6), 25.88 (CH_2 , C-9)

IR (ATR): $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3425$ (w), 3298 (br), 3058 (w), 3031 (w), 2922 (w), 2870 (w), 1683 (m), 1657 (s), 1597 (w), 1506 (m), 1491 (s), 1449 (s), 1090 (m), 1077 (m), 765 (m), 747 (m), 705 (s)

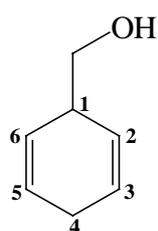
MS (70 eV): m/z (%) = 244 (M^+ - $C_{11}H_{13}NO_2$, 19), 243 (100), 228 (3), 192 (2), 165 (13), 137 (1), 111 (1), 105 (4), 81 (2), 69 (5)

HR/MS ($C_{11}H_{14}NO_2$, M^+ -Tr): Ber.: 192.1021, Gef.: 192.1021



Cyclohexa-2,5-dienylcarbonsäureethylester (69)

Synthese und Charakterisierung siehe J.L. Marshall, K.C. Erickson, T.K. Folson *Tetrahedron Lett.* 1970, 46, 4011-4014.



Cyclohexa-2,5-dienylmethanol (64)

Cyclohexa-2,5-dienylcarbonsäureethylester (1.0 g, 6.56 mmol), wurde nach der Aufarbeitung ohne weitere Reinigung zu einer Suspension $NaBH_4$ (1.0 g, 26.28 mmol), in 10 mL absolutem Et_2O zugegeben. Nach 16 Stunden wurde absolutem Methanol zur Reaktionsmischung zugetropft und anschließend mit ges. Ammoniumchloridlösung hydrolysiert. Extraktion mit Et_2O , Waschen der organischen Phasen mit ges. $NaHCO_3$ (1×), und $NaCl$ Lösung (2×), Trocknen über $MgSO_4$, und Filtration über Kieselgel mit MTBE:PE 1:2 ($R_f = 0.22$) als Eluent ergaben 484 mg, 4.39 mmol des Alkohols in 67 % Ausbeute als durchsichtige Flüssigkeit.

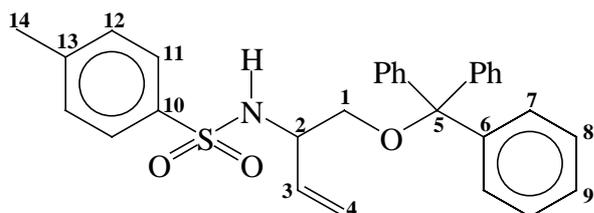
1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 5.90 (dm, $J = 10.0$ Hz, 2H, H-2, H-6), 5.66 (dm, $J = 10.0$ Hz, 2H, H-3, H-5), 3.62 (d, $J = 4$ Hz, 2H, $\underline{CH_2}OH$), 3.03-2.85 (m-br, 1H, H1), 2.74-2.63 (m-br, 2H, H-4), 1.50 (s-br, $\underline{CH_2}OH$)

^{13}C -NMR (50 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 127.14 (2x-CH, C-2, C-6), 125.67 (2x-CH, C-3, C-5), 66.19 ($\underline{CH_2}OH$), 38.48 (CH, C-1), 26.37 (CH_2 , C-4)

IR (ATR), $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3359$ (br, OH), 3020 (w), 2929 (m), 2859 (m), 1635 (w), 1482 (m), 1424-1414 (m), 1359 (m), 1321 (m), 1210 (m), 1020 (m), 695 (m)

MS(EI): m/z (%): 110 (M^+ , <1), 92 (9), 91 (5), 81 (9), 79 (100), 77 (53), 68 (1), 65 (2), 53 (5), 51 (7)

HR/MS ($C_7H_{10}O$): Ber.: 110.0731, Gef.: 110.0734.



4-Methyl-N-(1-trityloxymethyl-allyl)-benzenesulfonamid (63)

Zu einer Lösung des Amins **56** (329 mg, 1.00 mmol) und Tosylchlorid (248 mg, 1.30 mmol) in 3 mL abs. DCM wurde bei 0°C 0.16 mL (2.0 mmol) Pyridin und 6 mg (0.05 mmol) DMAP dazugegeben. Nach 16 Stunden bei Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit Eiswasser hydrolysiert und bei pH ~ 1 viermal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter $NaHCO_3$ Lösung einmal, mit $NaCl$ Lösung zweimal gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. FC an Kieselgel mit MTBE:Cyclohexan 1:2 als Laufmittel ($R_f = 0.32$) lieferte das Tosylamid in 70 % Ausbeute (338 mg, 0.70 mmol) als weißer Feststoff. Smp.: 109°C

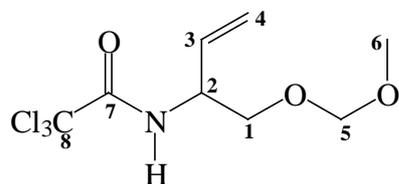
1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.69 (d, $J = 8$ Hz, 2H, 2×H-11), 7.39-7.23 (m, 15H, 6×H-7, 6×H-8, 3×H-9), 7.23 (d, $J = 8$ Hz, 2H, 2×H-12), 5.74 (ddd, $J = 17/11/6$ Hz, 1H, H-2), 5.14 (ddd, $J = 17/11/1$ Hz, 2H, H-4a, H-4b), 4.99 (d, $J = 7$ Hz, 1H, N-H), 3.94-3.76 (m, 1H, H-2), 3.13 (ddd, $J = 9$ Hz, 2H, H-1), 2.41 (s, 3H, H-14)

^{13}C -NMR (50 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 143.31 (Cq, C-6), 143.08 (Cq, C-10), 137.55 (Cq, C-13), 135.48 (CH, C-3), 129.48 (2×CH, C-11), 128.45 (6×CH, C-8), 127.81 (6×CH, C-7), 127.10 (3×CH, C-9), 117.18 (CH_2 , C-4), 86.85 (Cq, C-5), 65.40 (CH_2 , C-1), 56.11 (CH, C-2), 21.45 (CH_3 , C-14)

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3280 (br), 3057 (w), 3031 (w), 2923 (w), 2871 (w), 1645 (w), 1597 (w), 1491 (m), 1449 (m), 1331 (m), 1163 (s), 1091 (s), 765 (m), 706 (s)

MS (70 eV): m/z (%) = 482 ($M^+ - 1$, <1), 440 (<1), 412 (<1), 369 (1), 271 (1), 243 (100), 228 (4), 210 (18), 165 (27), 155 (10), 105 (2), 91 (12), 69 (2)

HR/MS (C₃₀H₂₈NO₃S, M⁺-1): Ber.: 482.1789, Gef.: 482.1783



2,2,2-Trichlor-N-(1-methoxymethoxymethyl-allyl)-acetamid (67)

1.323 g (5.690 mmol) **65** in 6 mL absolutem DCM wurden bei 0°C mit 0.65 mL (8.53 mmol) MOMCl und 1.40 mL (8.53 mmol) DIPEA versetzt und bei Raumtemperatur zehn Stunden gerührt. Zur Aufarbeitung wurde mit Wasser hydrolysiert und bei pH ~ 1 viermal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Reinigung durch FC an Kieselgel mit MTBE:Cyclohexan 2:3 als Eluent lieferte 1.495 g (5.41 mmol) des Substanzes als gelbliche Flüssigkeit, was 95 % Ausbeute entspricht.
R_f (MTBE:PE 1:1) = 0.43

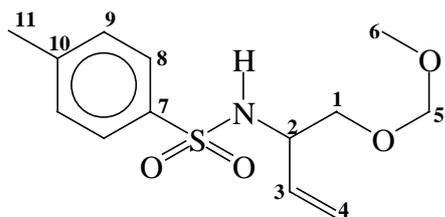
¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.41-7.24 (br, 1H, N-H), 5.85 (ddd, J = 18/10/6 Hz, 1H, H-3), 5.27 (ddd, J = 18/10/1 Hz, 2H, H-4a, H-4b), 4.66-4.49 (m-br, 1H, H-2), 4.61 (s, 2H, H-5), 3.72 (ddd, J = 10/8/8 Hz, 2H, H-1), 3.33 (s, 3H, H-6)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 161.28 (Cq, C-7), 133.79 (CH, C-3), 117.13 (CH₂, C-4), 96.85 (CH₂, C-5), 92.60 (Cq, C-8), 69.51 (CH₂, C-1), 55.46 (CH₃, C-6), 53.06 (CH, C-2)

IR (ATR): ν(cm⁻¹) = 3424 (w), 3335 (br), 3087 (w), 2989 (w), 2948 (w), 2934 (m), 2888 (m), 1709 (s), 1646 (w), 1515 (s), 1380 (w), 1149 (s), 1114 (s), 1040 (s), 924 (m), 821 (s), 681 (m)

MS (70 eV): m/z (%) = 276 (M⁺, <1), 246 (2), 215 (17), 213 (16), 204 (27), 202 (95), 200 (100), 174 (7), 167 (16), 165 (26), 150 (2), 136 (7), 128 (29), 117 (13), 96 (11), 84 (27), 75 (15), 54 (13)

HR/MS (C₈H₁₂Cl₃NO₃): Ber.: 274.9882, Gef.: 274.9887



N-(1-Methoxymethoxymethyl-allyl)-4-methyl-benzol-sulfonamid (68)

Hergestellt wie Substanz **63**. Erhalten in 64 % Ausbeute als gelbliches Öl. MTBE:Cyclohexan 1:1 ($R_f = 0.19$) wurde als Laufmittel für die Flashchromatographie verwendet.

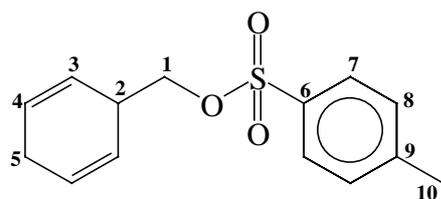
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.70 (d, $J = 8$ Hz, 2H, 2×H-8), 7.22 (d, $J = 8$ Hz, 2H, 2×H-9), 5.63 (ddd, $J = 17/11/6$ Hz, 1H, H-3), 5.06 (ddd, $J = 17/11/1$ Hz, 2H, H-4a, H-4b), 4.45 (s, 2H, H-5), 3.97-3.83 (m, $J = 6/5/1$ Hz, 1H, H-2), 3.43 (dd, $J = 5$ Hz, 2H, H-1), 3.23 (s, 3H, H-6), 2.35 (s, 3H, H-11)

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 143.05 (Cq, C-7), 137.77 (Cq, C-10), 134.90 (CH, C-3), 129.30 (2×CH, C-8), 127.00 (2×CH, C-9), 117.12 (CH₂, C-4), 96.42 (CH₂, C-5) 69.88 (CH₂, C-5), 55.52 (CH₃, C-6), 55.20 (CH, C-2) 21.27 (CH₃, C-11)

IR (ATR): $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3271$ (br), 2920 (w), 2866 (w), 2850 (w), 1700 (w), 1644 (w), 1598 (w), 1495 (w), 1439 (w), 1328 (m), 1151 (s), 1091 (s), 1031 (s), 918 (m), 813 (m), 663 (s)

MS (70 eV): m/z (%) = 286 (M^+ , <1), 254 (3), 263 (1), 224 (2), 211 (11), 210 (100), 184 (3), 155 (70), 139 (3), 100 (24), 91 (84), 81 (6), 69 (14), 65 (13), 57 (8), 55 (8)

HR/MS ($\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{NO}_3\text{S}$, $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{O}$): Ber.: 254.0851, Gef.: 254.0842



Toluol-4-sulfonsäure-cyclohexa-2,5-dienylmethylester (71)

Hergestellt wie Substanz **14**. Reinigung durch FC an Kieselgel mit MTBE:Cyclohexan 1:5 als Eluent. Erhältet als durchsichtiges Öl in 96 % Ausbeute. R_f

(MTBE:Cyclohexan 1:2) = 0.43

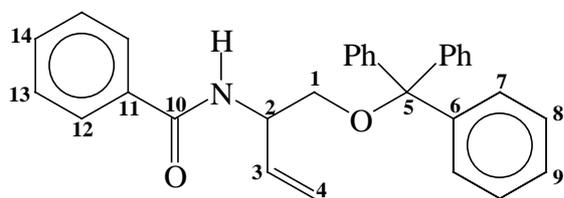
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.78 (d, J = 8 Hz, 2H, H-7), 7.33 (d, J = 8 Hz, 2H, H-8), 5.80 (d-m, J = 10 Hz, 2H, H-3), 5.55 (d-m, J = 10 Hz, 2H, H-4), 3.90 (d, J = 7 Hz, 2H, H-1), 3.14-2.95 (m, 1H, H-2), 2.67-2.55 (m, 2H, H-5), 2.44 (s, 3H, H-10)

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 144.60 (Cq, C-6), 132.77 (Cq, C-9), 129.64 (2 \times CH, C-7), 127.46 (2 \times CH, C-4), 126.86 (2 \times CH, C-4), 123.45 (2 \times CH, C-8), 73.19 (CH_2 , C-1), 35.08 (CH, C-2), 26.01 (CH_2 , C-5), 21.37 (CH_3 , C-10)

IR (ATR): $\nu(\text{cm}^{-1})$ = 3028 (w), 2951 (w), 2886 (w), 1637 (w), 1598 (w), 1495 (w), 1457 (w), 1359 (s), 1189 (s), 1176 (s), 1098 (m), 955 (s), 815 (m), 788 (m), 703 (m), 605 (s)

MS (70 eV): m/z (%) = 262 (M^+ -2, <1), 186 (1), 173 (2), 156 (29), 139 (2), 107 (9), 92 (100), 79 (37), 77 (20), 65 (13), 51 (4)

HR/MS ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{SO}_3$, M^+ - H_2): Ber.: 262.0663, Gef.: 262.0662



N-(1-Trityloxymethyl-allyl)-benzamid (61)

Unter Wasserausschlußbedingungen wurde bei 0°C zu einer Mischung aus 930 mg (2.82 mmol) **56** und 0.36 mL (3.11 mmol) Benzoylchlorid in 10 mL absolutem DCM, 0.90 mL (11.23 mmol)

Pyridin langsam zutropft. Die Lösung wurde weitere 10 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde sie wie bei der Synthese von **59** aufgearbeitet. Reinigung an Kieselgel mit MTBE:Cyclohexan 1:7 als Eluent ergab das Benzamid x in 65 % Ausbeute (792 mg, 1.827 mmol). Weißer Feststoff. Schmelzpunkt 99°C. R_f (MTBE:Cyclohexan 1:2) = 0.26

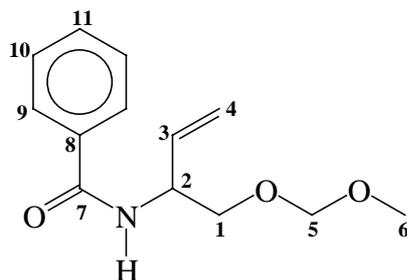
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.79 (dd, J = 8/1 Hz, 2H, H-12), 7.58-7.19 (m, 18H, 6 \times H-7, 6 \times H-8, 3 \times H-9, 2 \times H-13, H-14), 6.59 (d-br, J = 8 Hz, 1H, N-H), 6.17-5.97 (ddd, J = 18/10/7, 1H, H-3), 5.33 (ddd, J = 18/10/1 Hz, 2H, H-4a, H-4b), 5.00-4.85 (s-br, 1H, H-2), 3.42 (dd, J = 6/1 Hz, 2H, H-1)

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 166.71 (Cq, C-10), 143.61 ($3\times\text{Cq}$, C-6), 136.00 (CH, C-3), 134.52 (Cq, C-11), 131.41 ($2\times\text{CH}$, C-14), 128.54 ($6\times\text{CH}$, C-7), 127.87 ($6\times\text{CH}$, C-8), 127.12 ($3\times\text{CH}$, C-12), 126.86 (CH, C-13), 116.07 (CH_2 , C-4), 86.55 (Cq, C-5), 65.19 (CH_2 , C-1), 51.76 (CH, C-2)

IR (ATR): $\nu(\text{cm}^{-1})$ = 3312 (br), 3058 (w), 3031 (w), 2971 (w), 2926 (w), 1702 (w), 1637 (s), 1602 (w), 1579 (m), 1535 (s), 1490 (s), 1449 (s), 1309 (m), 1076 (m), 765 (m), 705 (s)

MS (70 eV): m/z (%) = 443 (M^+ , <1), 224 (29), 243 (100), 228 (4), 215 (2), 190 (5), 165 (26), 160 (3), 105 (18), 77 (3)

HR/MS ($\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{NO}_2$, M^+): Ber.: 443.2041, Gef.: 443.2041



N-(1-Methoxymethoxymethyl-allyl)-benzamid (74)

66 (726 mg, 2.625 mmol) wurde in 2.6 mL einer 3 M NaOH Lösung bei Raumtemperatur 10 Stunden gerührt. Die Lösung wurde mit DCM extrahiert und über Na_2SO_4 getrocknet. Die DCM Lösung (ca. 15 mL), wurde entgast und mit 0.3 mL (2.625 mmol) Benzoylchlorid und 0.8 mL (10.5 mmol) Pyridin bei 0°C versetzt. Das Reaktionsgemisch rührte 24 Stunden bei Raumtemperatur und wurde anschließend wie in der Vorschrift zur Darstellung von **59** aufgearbeitet. Reinigung an Kieselgel mit MTBE:Cyclohexan 1:2 lieferte 375 mg (1.59 mmol) des Produkts als blaßgelbes Öl, was 60 % Ausbeute entspricht. R_f (EE:DCM 1:9) = 0.26

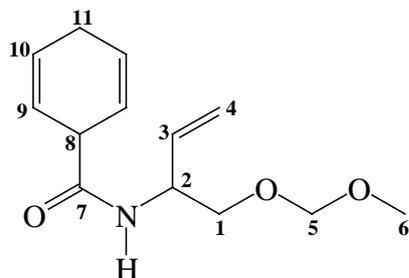
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.82 (dd, 2H, $J = 8/2$ Hz, $2\times\text{H-9}$), 7.57-7.37 (m, 3H, H-11, $2\times\text{H-10}$), 6.74 (d-br, 1H, N-H), 5.96 (ddd, 1H, $J = 18/11/7$ Hz, H-3), 5.29 (ddd, 2H, $J = 18/11/2$ Hz, H-4a, H-4b), 4.95-4.81 (m-br, 1H, H-2), 4.66 (s, 2H, H-5), 3.78 (ddd, 2H, $J = 11$ Hz, H-1), 3.37 (s, 3H, H-6)

^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 166.63 (Cq, C-7), 135.46 (CH, C-3), 134.25 (Cq, C-8), 131.25 (CH, C-11), 128.29 (2 \times CH, C-10), 126.81 (2 \times CH, C-9), 116.02 (CH_2 , C-4), 96.72 (CH_2 , C-5), 70.10 (CH_2 , C-1), 55.22 (CH_3 , C-6), 51.30 (CH, C-2)

IR (ATR): $\nu(\text{cm}^{-1})$ = 3306 (br), 3060 (w), 2928 (w), 2885 (w), 1635 (s), 1579 (w), 1532 (s), 1489 (m), 1303 (m), 1149 (m), 1111 (s), 1037 (s), 917 (m), 693 (m)

MS (70 eV): m/z (%) = 236 ($\text{M}^+ + 1$, 1), 204 (2), 174 (3), 122 (1), 105 (100), 77 (36), 51 (14)

HR/MS ($\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{NO}_3$, $\text{M}^+ + 1$): Ber.: 236.1286, Gef.: 236.1288



Cyclohexa-2,5-dien-carbonsäure-(1-methoxymethoxythyl-allyl)-amid (75)

Unter Argon Atmosphäre wurden 350 mg (1.487 mmol) **74** in 4.5 mL tert-Butanol vorgelegt. Mittels eines Trockeneis-Aceton Bades wurden 25 mL Ammoniak einkondensiert. Ohne äußere Kühlung wurden 103 mg (4.461 mmol) Natrium in kleinen Stücken zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde gelegentlich kurz gekühlt. Bei vollständiger Entfärbung der tiefgrünen Lösung wurden 4 g NH_4Cl in kleinen Portionen dazugegeben. Der Ammoniak wird an der Wasserstrahlpumpe abgedampft, der Rückstand in Wasser gelöst und mit DCM siebenmal extrahiert. Die organischen Phasen werden mit ges. NaCl Lösung einmal gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. FC an Kieselgel mit EE:DCM 1:5 als Laufmittel ergab 298 mg (1.255 mmol) des Produkts als gelbliches Öl, was einer Ausbeute von 85 % entspricht. R_f (EE:DCM 1:9) = 0.19

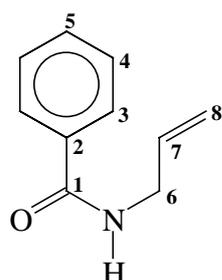
^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 6.09 (d-br, 1H, $J = 8$ Hz, N-H), 5.86 (dm, 2H, $J = 10$ Hz, 2 \times H-9), 5.76 (ddd, $J = 18/11/7$ Hz, 1H, H-3), 5.65 (dm, 2H, $J = 10$ Hz, 2 \times H-10), 5.05 (ddd, $J = 18/11/2$ Hz, 2H, H-4a, H-4b), 4.68-4.54 (m-br, 1H, H-8), 4.50 (s, 2H, H-5), 3.70-3.56 (m-br, 1H, H-2), 3.54 (ddd, $J = 10$ Hz, 2H, H-1), 3.26 (s, 3H, H-6), 2.73-2.61 (m-br, 2H, H-11)

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 172.00 (Cq, C-7), 135.36 (CH, C-3), 126.84 (2 \times CH, C-9), 123.27 (2 \times CH, C-10), 115.64 (CH_2 , C-4), 96.44 (CH_2 , C-5), 69.51 (CH_2 , C-1), 55.09 (CH_3 , C-6), 50.57 (CH, C-2), 44.57 (CH, C-8), 25.70 (CH_2 , C-11)

IR (ATR): $\nu(\text{cm}^{-1})$ = 3290 (br), 3029 (w), 2928 (w), 2883 (w), 1651 (s), 1522 (m), 1378 (w), 1148 (m), 1111 (s), 1038 (s), 917 (s)

MS (70 eV): m/z (%) = 237 (M^+ , 1), 206 (2), 176 (1), 162 (8), 158 (12), 128 (55), 114 (4), 96 (15), 92 (12), 79 (100), 69 (5), 56 (35)

HR/MS ($\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NO}_3$): Ber.: 237.1364, Gef.: 237.1366



N-Allyl-benzamid (78)

Hergestellt wie Substanz **61**. In 96 % Ausbeute als gelbes Öl erhalten. Das Produkt wurde ohne Reinigung weiter verwendet. R_f (EE:DCM 1:20) = 0.20

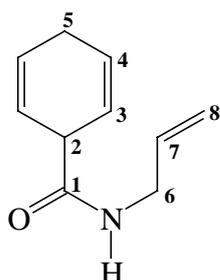
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.78 (dd, $J = 8/2$ Hz, 2H, H-3), 7.55-7.35 (m, 3H, 2 \times H-4, H-5), 6.37- 6.10 (br, 1H, N-H), 5.94 (ddt, $J = 18/10/6$ Hz, 1H, H-7), 5.21 (ddd, $J = 18/10/1$ Hz, 2H, H-8a, H-8b), 4.09 (dd, $J = 6/1$ Hz, 2H, H-6)

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 167.46 (Cq, C-1), 134.05 (Cq, C-2), 133.94 (CH, C-7), 130.96 (CH, C-5), 127.98 (2 \times CH, C-3), 126.85 (2 \times CH, C-4), 115.65 (CH_2 , C-8), 42.05 (CH_2 , C-6)

IR (ATR): $\nu(\text{cm}^{-1})$ = 3311 (br-m), 3066 (w), 3029 (w), 2985 (w), 2916 (w), 1639 (s), 1602 (m), 1578 (m), 1538 (s), 1490 (s), 1422 (m), 1307 (s), 921 (m), 712 (m), 694 (s)

MS (70 eV): m/z (%) = 162 ($M^+ + 1$, 2), 161 (14), 146 (3), 105 (100), 78 (3), 77 (33), 56 (2), 51 (9)

HR/MS ($C_{10}H_{11}NO$): Ber.: 161.0840, Gef.: 161.0841



Cyclohexa-2,5-dien-1-carboxamide allyl derivative (79)

Hergestellt wie Substanz **75**. In 72 % Ausbeute als weißer Feststoff erhalten. (Smp.: 34°C). R_f (EE:DCM 1:20) = 0.14

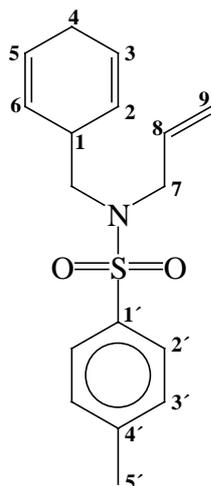
1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 6.02-5.60 (m-br, 5H, 2×H-4, 2×H-3, H-7), 5.09 (ddd, $J = 18/10/2$ Hz, 2H, H-8a, H-8b), 3.90-3.75 (m-br, 2H, H-6), 3.69-3.52 (m-br, 1H, H-2), 2.78-2.63 (m-br, 2H, H-5)

^{13}C -NMR (50 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 172.21 (Cq, C-1), 134.10 (CH, C-7), 126.82 (2×CH, C-13), 123.40 (2×CH, C-4), 115.85 (CH_2 , C-8), 44.62 (CH, C-2), 41.68 (CH_2 , C-6), 25.78 (CH_2 , C-5)

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3275 (m), 3079 (w), 3029 (w), 2929 (w), 2861 (w), 1641 (s), 1544 (m), 1422 (w), 1353 (w), 1221 (m), 919 (m), 695 (w)

MS (70 eV): m/z (%) = 165 ($M^+ + 2$), 152 (5), 138 (6), 126 (9), 112 (60), 99 (25), 84 (79), 81 (100), 79 (68), 77 (19), 67 (60), 57 (52)

HR/MS ($C_{10}H_{15}NO$, $M^+ + 2$): Ber.: 165.1153, Gef.: 165.1155



N-Allyl-N-(cyclohexa-2,5-dienylmethyl)-4-methyl-benzosulfonamid (81)
77 (740 mg, 4.53 mmol) wurde eine Borch Reduktion unterworfen. (Tetrahedron Letters **1968**, 61). Das Rohprodukt der Reduktion wurde mit Tosylchlorid wie bei der Darstellung der Substanz **61** behandelt. Durch eine erste Reinigung an Kieselgel (MTBE:Cyclohexan 1:2), Trennung des Monoens durch HPLC (MTBE:PE 1:40) und eine zweite Reinigung durch Kieselgel auf Silbernitrat (MTBE:Cyclohexan 1:9), wurde das Produkt in 31 % Ausbeute (430 mg, 1.42 mmol) als durchsichtiges Öl isoliert. R_f (MTBE:PE 1:2) = 0.56

$^1\text{H-NMR}$ (200 Mhz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.69 (d, $J = 8$ Hz, 2H, H-2'), 7.28 (d, $J = 8$ Hz, 2H, H-3'), 5.77 (dm, $J = 10$ Hz, 2H, H-2, H-6), 5.63 (dm, $J = 10$ Hz, 2H, H-3, H-5), 5.63-5.46 (ddd, $J = 18/10/6$ Hz, 1H, H-8), 5.14 (ddd, $J = 18/10/2$ Hz, 2H, H-9), 3.85 (dt, $J = 6/1$ Hz, 2H, H-7), 3.14-2.95 (br, 1H, H-1), 3.08 (s-br, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 2.70-2.60 (br, 2H, H-4), 2.41 (s, 3H, H-5')

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 143.11 (Cq, C-1'), 136.88 (Cq, C-4'), 132.96 (CH, C-8), 129.55 (2x-CH, C-3'), 127.14 (2x-CH, C-2'), 125.88 (2x-CH, C-3, C-5), 125.50 (2x-CH, C-2, C-6), 118.89 (CH_2 , C-9), 52.67 (CH_2 , C-7), 51.52 ($\text{CH}_2\text{-N}$), 34.32 (CH, C-1), 26.34 (CH_2 , C-4), 21.40 (CH_3 , C-5')

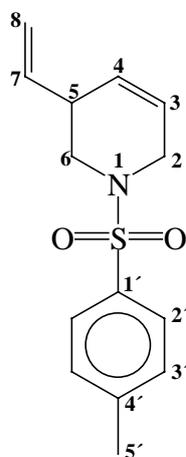
IR (ATR), $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3024$ (w), 2980 (w), 2919 (w), 2860 (w), 2818 (w), 1724 (w), 1638 (w), 1597 (w), 1495 (w), 1446 (w), 1338 (s), 1304 (m), 1145 (s), 1090 (m), 908 (m), 760 (m), 658 (s)

MS (70 eV): m/z (%) = 301 ($\text{M}-2\text{H}^+$, <1), 256 (1), 246 (4), 224 (100), 155 (52), 91 (62), 79 (16), 77 (11), 65 (10), 51 (2)

HR/MS ($\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NSO}_2$, $\text{M}-2\text{H}^+$): Ber.: 301.1136, Gef.: 301.1139

Allgemeiner Vorschrift der Olefinmetathese mit dem Katalysator 3. Darstellung von 82.

Unter Schutzgas Atmosphäre wurden 30 mg (0.099 mmol) des Edukts in 5 mL abs. DCM (0.02 M Lösung) gelöst. In die Lösung wurden 15 mL Ethylen eingeleitet und anschließend 12 mg (15 mol %) **3** dazugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 4 Tage bei 40°C gerührt. Die Reinigung und Isolierung der Produkte erfolgte durch Abdestillieren der Lösungsmittel, Filtration an Kieselgel, um dem Katalysator zu entfernen, und HPLC des Rohprodukts. Das Trien **82** und das Dien **83** wurden so in 37.5 % (12 mg, 0.039 mmol) bzw. 25 % (7 mg, 0.026 mmol) Ausbeute erhalten.

**1-(Toluol-4-sulfonyl)-3-vinyl-1,2,3,6-tetrahydropyridin (83)**

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.66 (d, J = 8 Hz, 2H, H-2'), 7.32 (d, J = 8 Hz, 2H, H-3'), 5.76-5.66 (ddd, J = 17/10/7 Hz, H-7), 5.67 (s, 2H, H-4, H-5), 5.12 (ddd, J = 17/10/1, H-8a, H-8b), 3.66 (d, J = 16 Hz, H-6a), 3.43 (d, J = 16 Hz, H-6a'), 3.42 (dd, J = 12 Hz, H-2a), 3.07-2.98 (br, H-3), 2.75 (dd, J = 12 Hz, H-2a'), 2.43 (s, 3H, H-5')

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 143.53 (Cq, C-1'), 137.57 (CH, C-7), 133.26 (Cq, C-4'), 129.62 (2x-CH, C-3'), 128.03 (CH, C-3), 127.64 (2x-CH, C-2'), 122.89 (CH, C-4), 116.39 (CH₂, C-8), 47.48 (CH₂, C-2), 44.65 (CH₂, C-6), 39.48 (CH, C-5), 21.49 (CH₃, C-5')

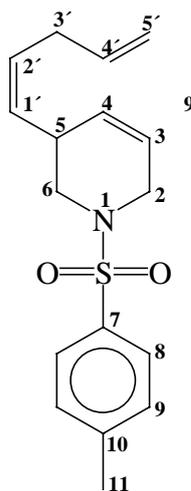
IR (ATR), ν(cm⁻¹) = 3079 (w), 3037 (w), 2923 (w), 2854 (w), 1921 (w), 1725 (w), 1638 (w), 1597 (m), 1494 (w), 1457 (m), 1348 (s), 1165 (s), 1095 (m), 931 (m), 816 (m), 723 (m), 667 (m)

MS (70 eV): m/z (%) = 263 (M⁺, <1), 224 (1), 210 (1), 167 (1), 155 (11), 139 (2), 118 (1), 106 (6), 91 (55), 80 (100), 79 (73), 77 (17), 65 (22), 53 (8)

HR/MS (C₁₄H₁₇NSO₂): Ber.: 263.0980, Gef.: 263.0982

R_f (MTBE:PE 1:7) = 0.20

Smp.: 33°C


3-(Z)-Penta-1,4-dienyl-1-(toluol-4-sulfonyl)-1,2,3,6-tetrahydropyridin
(82)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.67 (d, J = 8 Hz, 2H, H-8), 7.32 (d, J = 8 Hz, 2H, H-9), 5.87-5.74 (ddd, J = 17/10/7 Hz, 1H, H-4'), 5.64 (dm, J = 10 Hz, 1H, H-3), 5.58-5.46 (m, 1H, H-2'), 5.55 (dm, J = 10 Hz, 1H, H-4), 5.36 (dd, J = 10/10 Hz, 1H, H-1'), 5.03 (ddd, J = 17/10/1 Hz, 2H, H-5'a, H-5'b), 3.70 (d-br, 1H, H-2a), 3.46-3.36 (m, 2H, H-2b, H-6b), 3.34-3.24 (br, 1H, H-5), 2.83 (dt, J = 7/2 Hz, 2H, H-3'), 2.69 (dd, J = 7/7 Hz, 1H, H-6a), 2.43 (s, 3H, H-11)

¹³C-NMR (50 Mhz, CDCl₃): δ = 143.54 (Cq, C-7), 136.34 (CH, C-4'), 133.40 (Cq, C-10), 129.78 (CH, C-1'), 129.65 (2×CH, C-8), 128.91 (CH, C-2'), 128.78 (CH, C-3), 127.69 (2×CH, C-9), 122.50 (CH, C-4), 115.16 (CH, C-5'), 47.24 (CH₂, C-2), 44.54 (CH₂, C-6), 34.00 (CH, C-5), 31.76 (CH₂, C-3'), 21.52 (CH₃, C-11)

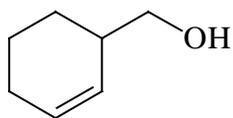
IR (ATR), ν(cm⁻¹) = 2925 (w), 1700 (m), 1597 (m), 1494 (m), 1456 (m), 1345 (m), 1164 (s), 1092 (m), 972 (m), 816 (m), 718 (w)

MS (70 eV): m/z (%) = 303 (4), 268 (4), 184 (9), 155 (24), 146 (12), 134 (23), 120 (64), 105 (19), 91 (100), 79 (62), 66 (36), 58 (88)

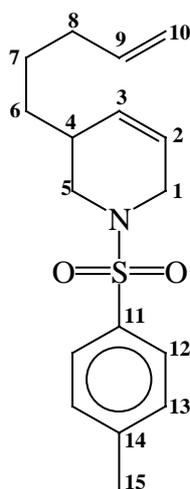
HR/MS (C₁₇H₂₁NSO₂): Ber.: 303.1293, Gef.: 303.1294

R_f (MTBE:PE 1:7) = 0.20

Smp.: 58°C

**1-Hydroxymethyl-2-Cyclohexen (84)**

Synthese und Charakterisierung siehe: O. Kovacs, *Tetrahedron* **1967**, *23*, 4181-4196.

**3-Pent-4-enyl-1-(toluol-4-sulfonyl)-1,2,3,6-tetrahydropyridin (86)**

Synthetisiert nach allgemeiner Vorschrift zur Metathese mit dem Katalysator **3**. Reinigung an Kieselgel mit MTBE:PE 1:10 als Eluent lieferte **86** als durchsichtiges Öl in 67 % Ausbeute.

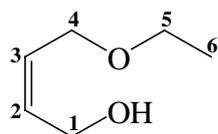
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.54 (d, J = 8, 2H, 2×H-12), 7.24 (d, J = 8 Hz, 2H, 2×H-13), 5.79-5.56 (ddd, J = 17/10/7 Hz, 1H, H-9), 5.57 (ddt, J = 10/3/2 Hz, 1H, H-2), 5.47 (ddt, J = 10/3/2 Hz, 1H, H-3), 4.85 (ddd, J = 17/10/2 Hz, 2H, H-10a, H-10b), 3.55 (ddt, J = 16/2/1 Hz, 1H, H-1a), 3.37 (ddt, J = 16/2/1 Hz, 1H, H-1b), 3.31 (dd, J = 12 Hz, 1H, H-5a), 2.58 (dd, J = 12 Hz, 1H, H-5b), 2.35 (s, 3H, H-15), 2.30-2.11 (m-br, 1H, H-4), 1.99 (p, J = 7 Hz, 2H, H-7), 1.48-1.22 (m, 4H, H-6, H-8)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 143.42 (Cq, C-11), 138.44 (CH, C-9), 133.38 (Cq, C-14), 129.97 (CH, C-2), 129.59 (2×CH, C-13), 127.62 (2×CH, C-12), 122.00 (CH, C-3), 114.68 (CH₂, C-10), 47.53 (CH₂, C-1), 44.93 (CH₂, C-5), 35.16 (CH, C-4), 33.70 (CH₂, C-8), 32.53 (CH₂, C-7), 25.98 (CH₂, C-6), 21.48 (CH₃, C-15)

IR (ATR), ν(cm⁻¹) = 3020 (w), 2922 (w), 2860 (w), 1642 (w), 1598 (w), 1494 (w), 1448 (w), 1343 (m), 1157 (s), 1090 (m), 909 (m), 761 (m), 660 (m)

MS (70 eV): m/z (%) = 306 (M⁺+1, <1), 278 (1), 224 (18), 155 (33), 139 (3), 91 (100), 81 (90), 77 (16), 65 (32), 53 (20)

HR/MS (C₁₇H₂₄NSO₂, M⁺+1): Ber.: 306.1527, Gef.: 306.1525

**(Z)-4-Ethoxy-but-2-en-1-ol (90)**

Et₃OBF₄ 4.0 g (21.05 mmol) in DCM wurden zu einer Lösung 3.5 mL (42.11 mmol) 2-Butendiol in 5 mL abs. DCM dazugegeben. Bei 0°C wurde anschließend 4.5 mL (26.31 mmol) DIPEA zugetropft. Nach zweistündigen Rühren bei 10°C wurde das Gemisch mit Wasser hydrolysiert und bei pH ~ 1 mit DCM extrahiert. Die organischen Phasen wurden einmal mit ges. NaCl Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Reinigung an Kieselgel mit Et₂O:Pentan 3:1 als Eluent lieferte 1335 mg (15.15 mmol, 72 % Ausbeute) des Produkts als durchsichtige Flüssigkeit. R_f (MTBE:PE 5:1) = 0.56

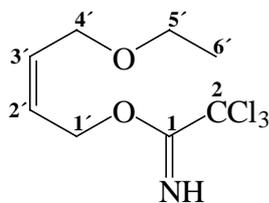
¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 5.76 (m, J = 12/6/1 Hz, 2H, H-2, H-3), 4.20 (dd, J = 6/1 Hz, 2H, H-1), 4.04 (d, J = 6 Hz, 2H, H-4), 3.51 (q, J = 7 Hz, 2H, H-5), 1.21 (t, J = 7 Hz, 3H, H-6)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 132.05 (CH, C-2), 128.58 (CH, C-3), 66.24 (CH₂, C-4), 66.01 (CH₂, C-5), 58.80 (CH₂, C-1), 15.16 (CH₃, C-6)

IR (ATR), ν(cm⁻¹) = 3376 (m-br), 3024 (w), 2976 (w), 2930 (w), 2868 (w), 1700 (w), 1653 (w), 1445 (w), 1394 (w), 1094 (s), 1022 (s)

MS (70 eV): m/z (%) = 115 (M⁺-1, <1), 98 (39), 85 (57), 70 (84), 57 (100)

HR/MS (C₆H₁₀O, M⁺-H₂O): Ber.: 98.0731, Gef.: 98.0722

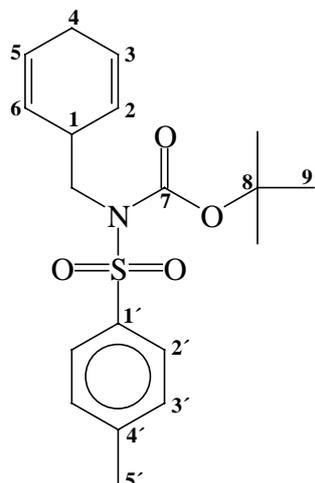
**2,2,2-Trichlor-acetimidssäure-((Z)-4-ethoxy-but-2-enyl)-ester (92)**

Dargestellt nach dem Vorschrift M. Isobe, *J. Org. Chem.* 1998, 63, 189. Erhalten in 79 % Ausbeute als gelbliches Öl. R_f (MTBE:PE 1:2) = 0.42

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.31 (s-br, NH), 5.93-5.71 (m, 2H, H-2', H-3'), 4.88 (d, $J = 5$ Hz, 2H, H-1'), 4.13 (d, $J = 5$ Hz, 2H, H-4'), 3.51 (q, $J = 7$ Hz, 2H, H-5'), 1.22 (t, $J = 7$ Hz, 3H, H-6')

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 162.53 (Cq, C-1), 131.92 (CH, C-2'), 125.37 (CH, C-3'), 66.34 (CH_2 , C-1'), 65.94 (CH_2 , C-4'), 65.09 (CH_2 , C-5'), 15.19 (CH_3 , C-6')

IR (ATR), $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3345$ (w), 3032 (w), 2976 (m), 2931 (w), 2869 (w), 1767 (m), 1664 (s), 1291 (s), 1076 (s), 828 (s), 798(s)



N-Cyclohexa-2,5-dienyl-methyl, N-(4-methylbenzenesulfonyl)-carbaminsäure-tert-butylester (93)

Unter Argon-Atmosphäre wurden 500 mg (4.54 mmol) des Alkohols **64**, 1847 mg (6.81 mmol) N-tert-Butoxycarbonyl-4-methylbenzolsulfonamid und 1786 mg (6.81 mmol) Triphenylphosphin bei Raumtemperatur in 5 mL THF vorgelegt. Dazu wurden 0.9 mL (590 mmol) DEAD, gelöst in 2 mL absolutem THF, langsam hinzugefügt. Nach 48 Stunden wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand flashchromatographisch mit MTBE:Hexan 1:10 als

Eluent gereinigt. 1374 mg (3.78 mmol) des Produkts wurden als weißer Feststoff in 83 % Ausbeute erhalten. R_f (MTBE:PE 1:2) = 0.46

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.78 (d, $J = 8$ Hz, 2H, H-2'), 7.29 (d, $J = 8$ Hz, 2H, H-3'), 5.82 (dm, $J = 10$ Hz, 2H, H-2, H-6), 5.69 (dm, $J = 10$ Hz, 2H, H-3, H-5), 3.85 (d, $J = 7$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 3.32-3.14 (br, 1H, H-1), 2.74-2.36 (m-br, 2H, H-4), 2.43 (s, 3H, H-5'), 1.32 (s, 9H, H-9)

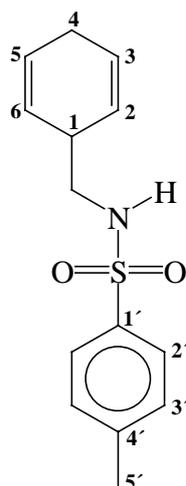
$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 151.14 (Cq, C-7), 144.04 (Cq, C-1'), 137.43 (Cq, C-4'), 129.18 (2x-CH, C-3'), 127.96 (2x-CH, C-2'), 125.74+125.68 (2x-2CH, C-2 + C-6, C-3 + C-5), 84.16 (Cq, C-8), 51.67 ($\text{CH}_2\text{-N}$), 35.95 (CH, C-1), 27.81 (3x- CH_3 , C-9), 26.39 (CH_2 , C-4), 21.59 (CH_3 , C-5)

IR (ATR), $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3030$ (w), 2981 (w), 2934 (w), 2879 (w), 1728 (s), 1637 (w), 1598 (w), 1496 (w), 1456 (w), 1368-1355 (s), 1287 (m), 1258 (m), 1154 (s), 1089 (m), 849 (w), 814 (m), 721 (m), 673 (s)

MS (70 eV): m/z (%) = 364 ($\text{MH}^+ < 1$), 308 (21), 216 (6), 198 (6), 184 (13), 155 (52), 139 (4), 91 (100), 77 (12), 57 (60)

HR/MS($\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{NSO}_4$, MH^+): Ber.: 364.1582, Gef.: 364.1589

Smp.: 84°C



N-Cyclohexa-2,5-dienylmethyl-4-methylbenzenesulfonamid (94)

700 mg (1.926 mmol) des Edukts Y wurden in 7 mL einer 5 %iger TFA/DCM Lösung 7 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wurde das Reaktionsgemisch zweimal mit gesättigter NaHCO_3 Lösung und einmal mit NaCl (aq.) gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Einengen und Reinigen durch Flashchromatographie mit MTBE:Hexan 1:2 ($R_f = 0.21$) wurden 480 mg (1.823 mmol) eines weißen Feststoffes (Smp.: 63°C) in 95 % Ausbeute (78 % d. T.) erhalten.

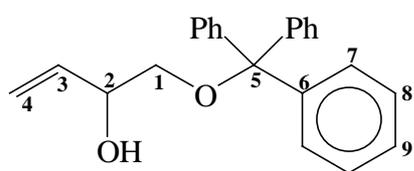
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.72 (d, $J = 8$ Hz, 2H, H-2'), 7.29 (d, $J = 8$ Hz, 2H, H-3'), 5.81 (dm, $J = 10$ Hz, 2H, H-2, H-6), 5.43 (dm, $J = 10$ Hz, 2H, H-3, H-5), 4.44 (t-br, $J = 5$ Hz, 1H, NH), 3.01- 2.84 (m, 1H, H-1), 2.97 (d, $J = 6$ Hz, 2H, CH_2NH), 2.68- 2.57 (m-br, 2H, H-4), 2.42 (s, 3H, H-5')

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 143.28 (Cq, C-1'), 136.86 (Cq, C-4'), 129.58 (2x-CH, C-3'), 127.44 (2x-CH, C-2'), 127.13+125.24 (2x-2CH, C-2 + C-6, C-3 + C-5), 47.20 (CH_2NH), 34.99 (CH, C-1), 26.12 (CH_2 , C-4), 21.48 (CH_3 , C-5')

IR (ATR), $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3281$ (br, NH), 3026 (w), 2957 (w), 2924 (w), 2863 (w), 1921 (w), 1723 (w), 1636 (w), 1598 (w), 1495 (w), 1454 (w), 1423 (m), 1324 (s), 1306 (s), 1159 (s), 1094 (s), 814 (m), 698 (m), 663 (s)

MS (70 eV): m/z (%) = 264 (MH^+ , <1), 243 (1), 228 (1), 213 (1), 199 (1), 185 (8), 184 (34), 156 (6), 155 (54), 106 (17), 91 (100), 79 (36), 77 (41), 65 (30), 51 (14)

HR/MS ($\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{NSO}_2$, MH^+): Ber.: 264.1058, Gef.: 264.1041



1-Trityloxy-but-3-en-2-ol (96)

Hergestellt wie Substanz **66**. Die Synthese erfolgte ausgehend von 3-Buten-1,2-diol. Als weißer Feststoff (Schmelzpunkt 62°C) in 95 % Ausbeute isoliert. R_f

(MTBE:PE 1:3) = 0.37

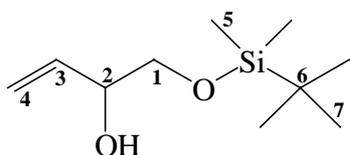
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.54$ -7.50 (m, 6H, 6 \times H-7), 7.39-7.21 (m, 9H, 6 \times H-8, 3 \times H-9), 5.86 (ddd, $J = 17/11/7$ Hz, 1H, H-3), 5.25 (ddd, $J = 17/11/1.5$ Hz, 2H, H-4a, H-4b), 4.39-4.26 (br, 1H, H-2), 3.22 (dddd, $J = 9$ Hz, 2H, H-1), 2.61 (d-br, $J = 4$ Hz, CH-OH)

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): $\delta = 143.71$ (Cq, C-6), 137.05 (CH, C-3), 128.58 (6 \times CH, C-8), 127.79 (6 \times CH, C-7), 127.03 (3 \times CH, C-9), 116.14 (CH_2 , C-4), 86.67 (Cq, C-5), 71.88 (CH, C-2), 67.38 (CH_2 , C-1)

IR (ATR), $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3573$ (br), 3453 (br), 3085 (w), 3058 (w), 3033 (w), 2922 (w), 1646 (w), 1596 (w), 1490 (m), 1448 (s), 1318 (w), 1219 (m), 1075 (s), 764 (m), 746 (m), 706 (s)

MS (70 eV): m/z (%) = 330 (M^+ , <1), 243 (100), 215 (4), 202 (2), 183 (6), 165 (47), 115 (2), 105 (11), 91 (3), 77 (7), 65 (1), 57 (3)

HR/MS ($C_{23}H_{22}O_2$): Ber.: 330.1619, Gef.: 330.1616



1-(tert-Butyl-dimethyl-silyloxy)-but-3-en-2-ol (97)

Vorschrift zur Darstellung von TBS-Ethern siehe C. Huwe, Dissertation. Unter den Bedingungen wurde ein Gemisch aus den drei möglichen Produkten erhalten. Das Gewünschte entstand als durchsichtige Flüssigkeit in 19 % Ausbeute. R_f (MTBE:PE 1:7) = 0.24

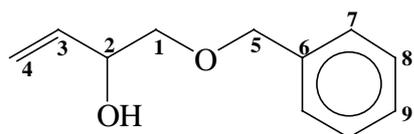
1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 5.75 (ddd, $J = 18/11/6$ Hz, 1H, H-3), 5.17 (ddd, $J = 18/11/1$ Hz, 2H, H-4a, H-4b), 4.14-4.02 (m, 1H, H-2), 3.48 (dddd, $J = 10$ Hz, H-1), 0.84 (s, 9H, 3 \times H-7), 0.01 (s, 6H, 2 \times H-5)

^{13}C -NMR (50 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 136.77 (CH, C-3), 116.04 (CH_2 , C-4), 72.80 (CH, C-2), 66.89 (CH_2 , C-1), 25.71 (3 \times CH_3 , C-7), 18.13 (Cq, C-6), -5.54 (2 \times CH_3 , C-5)

IR (ATR), ν (cm^{-1}) = 3405 (br), 2956 (m), 2929 (m), 2858 (m), 1645 (w), 1473 (m), 1361 (w), 1253 (m), 1098 (m), 836 (s), 777 (s)

MS (70 eV): m/z (%) = 187 ($M^+ - CH_3$, <1), 171 (16), 145 (24), 127 (4), 115 (4), 99 (8), 89 (2), 75 (100), 73 (36), 59 (4)

HR/MS ($C_9H_{19}SiO_2$, $M^+ - CH_3$): Ber.: 187.1154, Gef.: 187.1155

**1-Benzyloxy-but-3-en-2-ol (98)**

Unter Argon Atmosphäre wurden 930 mg (23 mmol) einer 60 %igen NaH Dispersion in Paraffin in 3 mL absolutem DMF suspendiert, und mit 1.0 g (11.35 mmol) des Diols in 9 mL DMF versetzt. Anschließend wurde Benzylbromid (1.35 mL, 11.35 mmol) in 3 mL abs. DMF bei -10°C langsam zuge-
tropft. Nach 16 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde das Gemisch mit Wasser hydro-
lysiert und mit MTBE viermal extrahiert, die organischen Phasen gewaschen und über MgSO_4
getrocknet. FC an Kieselgel mit MTBE:PE 1:1 als Laufmittel lieferte 791 mg (4.44 mmol, 39
% Ausbeute) des Produkts als durchsichtiges Öl. R_f (MTBE:PE 2:1) = 0.44

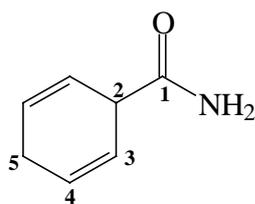
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.38-7.27 (m, 5H, 2×H-7, 2×H-8, H-9), 5.84 (ddd, J = 18/10/7 Hz, 1H, H-3), 5.27 (ddd, J = 18/10/1 Hz, 2H, H-4a, H-4b), 4.58 (s, 2H, H-5), 4.41-4.29 (m, 1H, H-2), 3.47 (dddd, J = 10 Hz, 2H, H-1)

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 137.69 (Cq, C-6), 136.54 (CH, C-3), 128.32 (2×CH, C-8), 127.67 (CH, C-9), 127.66 (2×CH, C-7), 116.24 (CH_2 , C-4), 73.91 (CH_2 , C-5), 73.21 (CH_2 , C-1), 71.33 (CH, C-2)

IR (ATR), $\nu(\text{cm}^{-1})$ = 3474 (m-br), 3064 (w), 3030 (w), 2862 (m), 1646 (w), 1605 (w), 1586 (w), 1496 (m), 1454 (s), 1362 (m), 1102 (s), 1074 (s), 928 (s), 737 (s), 698 (s)

MS (70 eV): m/z (%) = 178 (M^+ , <1), 160 (<1), 147 (1), 107 (7), 99 (4), 91 (100), 77 (2), 71 (1), 65 (7), 57 (14)

HR/MS ($\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$): Ber.: 178.0993, Gef.: 178.0991

**Cyclohexa-2,5-dien-carbonsäureamid (107)**

Synthese und Charakterisierung Siehe. Isoliert in 68 % Ausbeute.

Smp.: 137°C

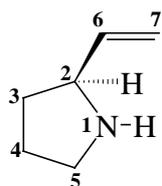
¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.30-6.01 (br, 2H, CO-NH₂), 5.92 (d-m, J = 10/2 Hz, 2H, 2×H-4), 5.78 (d-m, J = 10/2 Hz, 2H, 2×H-3), 3.66-3.50 (m, 1H, H-2), 2.79-2.65 (m, 2H, H-5)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 175.36 (Cq, C-1), 126.94 (2×CH, C-3), 123.29 (2×CH, C-4), 44.34 (CH₂, C-5), 25.83 (CH, C-2)

IR (ATR), ν(cm⁻¹) = 3022 (w), 2954 (w), 2925 (m), 2859 (m), 1729 (m), 1636 (w), 1465 (w), 1123 (m), 1074 (m), 1045 (s), 942 (m), 704 (m)

MS (70 eV): m/z (%) = 123 (M⁺, 5), 122 (16), 80 (34), 79 (96), 78 (39), 77 (100), 69 (2), 51 (18)

HR/MS (C₇H₈NO): Ber.: 122.0605, Gef.: 122.0605

**2-(S)-Vinylpyrrolidin (112)**

Hergestellt nach der Vorschrift für die Solvolyse von Carbaminsäureestern mit

TFA in DCM (Substanz **91**). Ausgehend von 480 mg (2.433 mmol) (S)-N-tert-

Butoxycarbonyl-2-vinylpyrrolidin entstanden 186 mg (1.914 mmol) des Amins

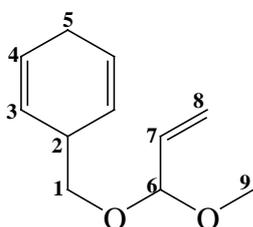
als flüchtige, durchsichtige Flüssigkeit in 79 % Ausbeute

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 5.84 (ddd, J = 17/10/7 Hz, 1H, H-6), 5.11 (ddd, J = 17/10/1 Hz, 2H, H-7a, H-7b), 3.52 (m, J = 7 Hz, 1H, H-1), 3.07 (ddd, J = 10/10/10 Hz, 1H, H-3a), 2.90 (ddd, J = 10/10/10 Hz, 1H, H-3b), 2.03-1.69 (m, 4H, 2×H-4, 2×H-5)

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 140.42 (CH, C-6), 114.66 (CH_2 , C-7), 61.46 (CH, C-2), 46.30 (CH_2 , C-5), 31.88 (CH_2 , C-3), 25.08 (CH_2 , C-4)

IR (ATR), $\nu(\text{cm}^{-1})$ = 3404 (br), 2924 (m), 2854 (w), 1730 (w), 1672 (m), 1200 (m), 1176 (m), 1129 (s), 721 (m)

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -15.0$ (c = 2.0, Et_2O)



3-(1-Methoxyallyloxymethyl)-cyclohexa-1,4-dien (117)

Unter Inertgas Atmosphäre wurde in einem dickwandigen Reaktionsgefäß 16 mg (0.07 mmol) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ und 30 mg (0.07 mmol) dppb in 3.5 mL abs. Acetonitril gelöst. Die Lösung wurde mit 350 mg (5.0 mmol) Methoxyallen, 110 mg (1.0 mmol) des Edukts und anschließend 0.2 mL (1.5 mmol) Et_3N versetzt und 4 Stunden bei 90°C gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt durch Zugabe von Wasser und Et_2O , viermalige Extraktion mit Et_2O , Waschen der organischen Phase mit ges. NaCl Lösung, Trocken über MgSO_4 und Reinigung durch FC an Kieselgel mit Et_2O :Pentan 1:20. Auf dieser Weise entstanden 147 mg (0.185 mmol) des Vinylacetals als durchsichtige Flüssigkeit in 81 % Ausbeute. R_f (Et_2O :Pentan 1:20) = 0.64

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 5.83 (ddd, $J = 18/10/5$ Hz, 1H, H-7), 5.80 (dm, $J = 11$ Hz, 2H, 2×H-3), 5.70 (dm, $J = 11$ Hz, 2H, 2×H-4), 5.36 (dddd, $J = 18/10/2/1$ Hz, 2H, H-8a, H-8b), 4.84 (ddd, $J = 5/1$ Hz, 2H, H-6), 3.44 (ddd, $J = 9$ Hz, 2H, H-1), 3.33 (s, 3H, H-9), 3.10-2.90 (m, 1H, H-2), 2.66 (dm, 2H, H-5)

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 134.88 (CH, C-7), 126.19 (2×CH, C-3), 125.49 (2×CH, C-4), 118.59 (CH_2 , C-8), 102.35 (CH, C-6), 69.83 (CH_2 , C-1), 52.79 (CH_3 , C-9), 36.22 (CH, C-2), 26.42 (CH_2 , C-5)

IR (ATR): $\nu(\text{cm}^{-1})$ = 3084 (w), 3022 (m), 2988 (w), 2863 (m), 2822 (m), 1636 (w), 1466 (w), 1426 (m), 1408 (m), 1349 (w), 1337 (w), 1044 (s), 986 (s), 939 (s), 704 (s), 696 (s)

MS (70 eV): m/z (%) = 180 (M^+ , <1), 149 (1), 118 (1), 101 (3), 93 (24), 91 (25), 79 (34), 77 (30), 72 (62), 71 (100), 65 (6), 57 (5), 51 (6)

HR ($C_{10}H_{13}O$, M^+-OCH_3): Ber.: 149.0966, Gef.: 149.0962

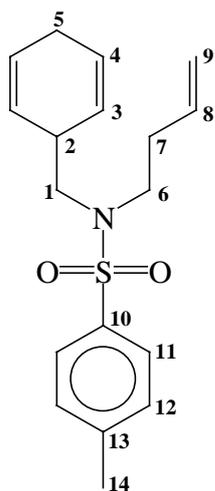
Allgemeine Vorschrift zur N- und O-Alkylierung 2,5-Cyclohexadienyllderivate mit ω -Alkenylbromide

N-Allyl-N-(cyclohexa-2,5-dienylmethyl)-4-methyl-benzenesulfonamid (83)

150 mg (0.57 mmol) des Edukts **7** wurden zu einer Suspension 55 %igem NaH (26 mg, 0.68 mmol) in 5 mL absolutem DMF zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde nach 10 Minuten mit 0.1 mL (1.14 mmol) Allylbromid versetzt und nach fünfstündigen Rühren bei Raumtemperatur mit verdünnter HCl Lösung hydrolysiert. Das Produkt wurde nach Extraktion mit MTBE, Waschen der organischen Phase mit gesättigter NaCl Lösung, Trocken über $MgSO_4$ und Reinigung durch Flashchromatographie mit MTBE:PE 1:7 als Eluent, lieferten 167 mg (0.55 mmol, 97 % Ausbeute) des Substanz **81** als durchsichtiges Öl. Charakterisierung siehe Seite 87.

Vorschrift zur Metathesereaktion N-Allyl-N-(cyclohexa-2,5-dienylmethyl)-benzolsulfonamid mit Katalysator 3.

Unter Inertgas-Atmosphäre wurden in einem dickwandigen Reaktionsgefäß durch einer Lösung aus 13 mg (0.0428) des Edukts **81** in 2 mL absolutem DCM (0.02 M Lösung) 5 mL Ethylen durchgeleitet und anschließend 2 mg (0.002 mmol, 5 mmol %) Katalysator **3** dazugegeben. Nach 24 Stunden Rühren bei 50°C wurde die Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit MTBE:Cyclohexan 1:9 chromatographiert. Auf dieser Weise wurden 9 mg (0.0342 mmol) des Produkts **83** in 80 % Ausbeute erhalten.



N-(But-3-enyl)-N-(cyclohexa-2,5-dienylmethyl)-4-methyl-benzensulfonamid (119)

Hergestellt nach der allgemeinen Vorschrift zur Alkylierung mit Alkenylbromiden. Gereinigt durch FC (SiO₂) mit MTBE:Cyclohexan 1:7. Isoliert in 46 % Ausbeute als durchsichtiges Öl. R_f (MTBE:Cyclohexan 1:2) = 0.51

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.69 (d, 2H, J = 8 Hz, 2×H-11), 7.28 (d, 2H, J = 8 Hz, 2×H-12), 5.79 (dm, 2H, J = 10 Hz, 2×H-3), 5.67 (ddt, 1H, H-8), 5.64 (dm, 2H, J = 10 Hz, 2×H-4), 5.01 (ddd, J = 17/10/7 Hz, 2H,

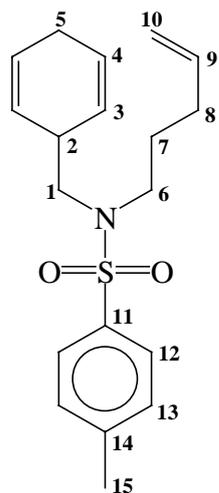
H-9a, H-9b), 3.23-3.04 (m, 5H, 2×H-1, 2×H-6, H-2), 2.72-2.61 (m-br, 2H, H-5), 2.43 (s, 3H, H-14), 2.29 (dt, 2H, J = 9/7 Hz, H-7)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 143.13 (Cq, C-10), 136.72 (Cq, C-13), 134.67 (CH, C-8), 129.59 (2×CH, C-12), 127.26 (2×CH, C-11), 125.93 (2×CH, C-3), 125.71 (2×CH, C-4), 117.00 (CH₂, C-9), 54.28 (CH₂-N, C-1), 49.00 (CH₂-N, C-6), 34.74 (CH, C-2), 33.21 (CH₂, C-7), 26.46 (CH₂, C-5), 21.48 (CH₃, C-14)

IR (ATR): ν(cm⁻¹) = 3065 (w), 3026 (w), 2923 (w), 2855 (w), 1640 (w), 1598 (w), 1495 (w), 1455 (w), 1337 (m), 1304 (w), 1155 (s), 1090 (m), 918 (m), 738 (m), 695 (m)

MS (70 eV): m/z (%) = 316 (M⁺, <1), 274 (16), 238 (26), 184 (6), 155 (29), 91 (100), 79 (20), 77 (13), 55 (6)

HR/MS (C₁₅H₁₆NO₂, M⁺-C₃H₅): Ber.: 274.0901, Gef.: 274.0903



N-(4-pentenyl)-N-(cyclohexy-2,5-dienylmethyl)-4-methyl-benzolsulfonamid (121)

Hergestellt nach der allgemeinen Vorschrift zur Alkylierung mit Alkenylbromide. Gereinigt durch FC (SiO₂) mit MTBE:Cyclohexan 1:5. Isoliert in 98 % Ausbeute.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.67 (d, J = 8 Hz, 2H, 2×H-12), 7.27 (d, J = 8 Hz, 2H, 2×H-13), 5.77 (dm, J = 10 Hz, 2H, 2×H-3), 5.63 (dm, J = 10 Hz, 2H, 2×H-4), 5.84-5.57 (ddd, J = 19/9/7 Hz, 1H, H-9), 4.98

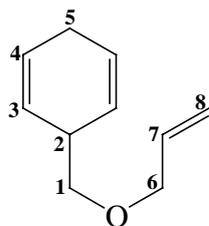
(ddd, J = 19/9/2 Hz, 2H, H-10a, H-10b), 3.13-3.01 (m, 5H, H-1, H-2, H-6), 2.70-2.59 (m, 2H, H-5), 2.40 (s, 3H, H-15), 2.00 (q, J = 7 Hz, 2H, H-8), 1.63 (p, J = 7 Hz, 2H, H-7)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 143.03 (Cq, C-11), 137.36 (CH, C-9), 136.58 (Cq, C-14), 129.52 (2×CH, C-13), 127.18 (2×CH, C-12), 125.91 (2×CH, C-3), 125.59 (2×CH, C-4), 115.18 (CH₂, C-10), 54.28 (CH₂, C-1), 49.09 (CH₂, C-6), 34.75 (CH, C-2), 30.82 (CH₂, C-8), 27.74 (CH₂, C-7), 26.39 (CH₂, C-5), 21.41 (CH₃, C-15)

IR (ATR): ν(cm⁻¹) = 3065 (w), 3025 (w), 2923 (w), 2862 (w), 1640 (w), 1598 (w), 1494 (w), 1451 (w), 1338 (m), 1156 (s), 1090 (m), 952 (m), 911 (m), 814 (m), 735 (m), 692 (m)

MS (70 eV): m/z (%) = 332 (M⁺+1, <1), 252 (20), 198 (12), 155 (23), 96 (10), 91 (100), 79 (26), 65 (16), 51 (5)

HR/MS (C₁₁H₂₆NO₂, M⁺+1): Ber.: 332.1684, Gef.: = 332.1688

**Allyl-(2,5-dienylmethyl)-ether (124)**

Hergestellt nach der allgemeinen Vorschrift zur Alkylierung mit Alkenylhalogenide in 62 % Ausbeute als durchsichtige, flüchtige Flüssigkeit.

R_f (MTBE:Cyclohexan 1:2) = 0.63

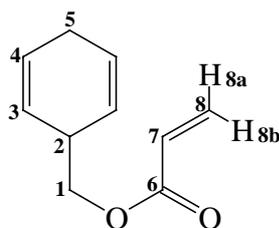
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 5.91 (ddt, 1H, $J = 18/10/6$ Hz, H-7), 5.78 (dm, 2H, $J = 10$ Hz, $2\times\text{H-4}$), 5.70 (dm, 2H, $J = 10$ Hz, $2\times\text{H-3}$), 5.23 (ddd, 2H, $J = 18/10/2$ Hz, H-8a, H-8b), 4.00 (dt, 2H, $J = 6/1$ Hz, H-6), 3.38 (d, 2H, $J = 6$ Hz, H-1), 3.10-2.89 (m, 1H, H-2), 2.67 (d-br, 2H, $J = 7$ Hz, H-5)

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 134.93 (CH, C-7), 126.31 ($2\times\text{CH}$, C-3), 125.37 ($2\times\text{CH}$, C-4), 116.78 (CH_2 , C-8), 74.81 (CH_2 , C-6), 72.10 (CH_2 , C-1), 36.32 (CH, C-2), 26.41 (CH_2 , C-5)

IR (ATR): $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3078$ (w), 3020 (w), 2924 (m), 2854 (m), 1734 (w), 1647 (w), 1636 (w), 1457 (w), 1378 (w), 1272 (w), 1109 (m), 922 (m), 704 (m)

MS (70 eV): m/z (%) = 150 (M^+ , <1), 120 (1), 94 (10), 92 (61), 80 (9), 79 (100), 78 (75), 77 (72), 72 (5), 71 (12), 65 (5), 51 (8)

HR/MS ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$): Ber.: 150.1044, Gef.: 150.1045

**Acrylsäure-(cyclohexa-2,5-dienylmethyl)-ester (126)**

Alkohol x 174 mg (1.58 mmol) und Acrylsäurechlorid 0.17 mL (2.05 mmol) wurden unter Argon Atmosphäre in 5 mL abs. DCM gelöst und bei 0°C mit 0.31 mL (3.16 mmol) Pyridin versetzt. Nach 4 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch wie üblich in der Synthese von Amidinen aus Säurechloriden (Seite 81) aufgearbeitet. Reinigung: FC (Et₂O:Pentan 1:15). Ausbeute: 202 mg, 1.23 mmol, 78 %. Durchsichtige, flüchtige Flüssigkeit.

R_f (MTBE:Cyclohexan 1:2) = 0.56

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.41 (dd, 1H, J = 18/2 Hz, H-8b), 6.14 (dd, 1H, J = 18/11 Hz, H-7), 5.83 (dd, 1H, J = 11/2 Hz, H-8a), 5.83 (dm, 2H, J = 10 Hz, 2×H-3), 5.67 (dm, 2H, J = 10 Hz, 2×H-4), 4.10 (d, 2H, J = 7 Hz, H-1), 3.14-3.03 (m-br, 1H, H-2), 2.70-2.64 (m, 2H, H-1)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ(ppm) = 166.13 (Cq, C-6), 130.64 (CH₂, C-8), 128.43 (CH, C-7), 126.29 (2×CH, C-3), 124.97 (2×CH, C-4), 67.89 (CH₂, C-1), 35.28 (CH, C-2), 26.27 (CH₂, C-5)

IR (ATR): ν(cm⁻¹) = 3026 (w), 2956 (m), 2926 (m), 2858 (w), 1725 (s), 1636 (w), 1618 (w), 1463 (w), 1405 (m), 1268 (s), 1182 (s), 984 (m), 808 (m), 706 (m)

MS (70 eV): m/z (%) = 162 (M⁺-2, <1), 144 (1), 117 (2), 92 (75), 91 (42), 79 (100), 77 (35), 55 (69), 51 (10)

HR/MS (C₁₀H₁₀O₂, M⁺-2): Ber.: 162.0680, Gef.: 162.0684

3.3 Anhang

3.3.1 Abkürzungsverzeichnis

δ	chemische Verschiebung
abs.	absolut
Ac	Acetat
ADDP	Azodicarbonsäuredipiperidin
ber.	berechnet
Boc	<i>tert</i> -Butoxycarbonyl
BuLi	Butyllithium
Bu ₃ P	Tributylphosphin
bzw.	beziehungsweise
DBU	1,8-Diazabicyclo-[5.4.0]-undec-7-en
DC	Dünnschichtchromatographie
DCC	Dicyclohexylcarbodiimid
DCM	Dichlormethan
DEAD	Azodicarbonsäurediethylester
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer
DIBAH	Diisobutylaluminiumhydrid
DIPEA	Ethyl-diisopropylamin
DMAP	Dimethylaminopyridin
DMF	Dimethylformamid
dppb	1,4-Bis-(diphenylphosphin)-butan
EE = EtOAc	Essigsäureethylester
EtBr	Ethylbromid
Et ₃ N	Triethylamin
Et ₂ O	Diethylether
EtOH	Ethanol
eV	Elektronvolt
FAB	Fast Atomic Bombardement

FC	Flashchromatographie
GC	Gas Chromatographie
gef.	gefunden
ges.	gesättigt
HPLC	High Performance Liquid Chromatographie
HR-MS	hochaufgelöstes MS
Hz	Hertz
IR	Infrarotspektrum
LAH	Lithiumaluminiumhydrid
MeCN	Acetonitril
MeOH	Methanol
MOM	Methyloxymethyl
MTBE	Methyl-tert-butyl-ether
Na-Np	Natrium Naphtalin
PE	Petrolether
Ph	Phenyl
Ph ₃ P	Triphenylphosphin
ppm	part per million
PS-PEG	Polystyrol-Ethylenglycol
Py	Pyridin
R _f	Retentionsverhältnis
RT	Raumtemperatur
SG	Schutzgruppe
Smp	Schmelzpunkt
TBS	<i>tert</i> -Butyldimethylsilyl
<i>t</i> -BuOH	<i>tert</i> -Butanol
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
TLC	Thin Layer Chromatographie
Tr	Trityl
Ts	Tosyl
z.B.	zum Beispiel

3.3.2 Literaturstellen und Anmerkungen

- 1 Louis. S. Hegedus, „Organische Synthese mit Übergangsmetallen“, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Bundesrepublik Deutschland, **1995**
- 2 Übersichtsartikel: a) R.H. Grubbs, S.J. Miller, G.C. Fu, *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 446-452; b) H.-G. Schmalz, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1981-1984; c) S.A.K. Hashmi, *J. Prakt. Chem.* **1997**, 339, 195; d) M. Schuster, S. Blechert, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2125-2144; e) R.H. Grubbs, S. Chang, *Tetrahedron* **1998**, 54, 4413-4450; f) S.K.J. Armstrong, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1998**, 371-388; g) A. Fürstner, *Top. Organomet. Chem.* **1998**, 1, 37; h) K.J. Ivin, *J. Mol. Catal. A-Chem.* **1998**, 133, 1; i) M.L. Randall, M.L. Snapper, *J. Mol. Catal. A-Chem.* **1998**, 133, 29; j) A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3140-3172.
- 3 Gewinnung von Olefinen in großtechnischen Maßstab: i) Phillips-Triolefin-Prozeß, Phillips Petroleum Company, *Hydrocarbon Process* **1967**, 46, 232; ii) Shell-Higher-Olefin-Prozeß (SHOP), a) E.R. Freitas, C.R. Gum, *Chem. Eng. Prog.* **1979**, 75, 73; b) Shell International Chemical Company, SHOP-Linear Alpha Olefins (Publication der Gesellschaft) **1982**; c) W.A. Herrmann, *Kontakte*, (Darmstadt) **1991**, 3, 22-42 [*Chem. Abs.* **1991**, 115,16208].
Herstellung von Polymere: i) Norsorex-Prozeß, F. Ohm, *Chemtech* **1980**, 10, 183-187 [*Chem. Abs.* **1980**, 92, 164991]; ii) Hüls-Verstenamer-Verfahren, a) A. Dräxler, *Lichtbogen* **1980**, 19, 4; b) A. Dräxler, A. Konietzny, *Lichtbogen* **1986**, 35, 24;
- 4 a) T. Katz, T. Sivavec, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 109, 737-738; b) T. Katz, M. Chiang, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 5895-5898; c) M. Mori, S. Watanuki, N. Ochifuji, *Organometallics* **1994**, 13, 4129-4130.
- 5 a) B. Trost, M. Yanai, H. Hoogsteen, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 5294-5295; b) S. Murai, T. Muto, T. Morimoto, N. Chatani, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6049-6050; c) A. Padwa, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 4285-4288.
- 6 Y. Chauvin, J.L. Herisson, *Makromol. Chem.* **1970**, 141, 161-176.
- 7 a) T.J. Katz, *Adv. Organomet. Chem.* **1978**, 16, 283; b) R.H. Grubbs, W. Thomas, *Science* **1989**, 243, 907.

- 8 Arbeiten von H. Sousa Eleuterio [a) DE-B 1, 072, 881, **1957**; b) *Chem. Abs.* **1961**, 55, 16005] erschienen 1957 über die katalytische Umsetzung von Norbornen zu Polynorbornen. Weitere Publicationen von G. Natta [a) *Angew. Chem.* **1964**, 76, 765-772; b) *Makromol. Chem.* **1963**, 69, 163-179] deuten auch auf der Verwendung von Ziegler-Typ Katalysatoren die die Polymerisation von Olefinen ermöglichen.
- 9 R.L. Banks, G.C. Bayley, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.* **1964**, 3, 170-173.
- 10 C. Bradshaw, E. Howman, L. Turner, *Journal of Cat.* **1967**, 7, 269-276.
- 11 a) N. Calderon, H.Y. Chen, K.W. Scott, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 34, 3327-3329; b) J.L. Wang, H.R. Menapace, *J. Org. Chem.* **1968**, 33, 3794-3796; c) W.B. Hughes, *Chem. Commun.* **1969**, 431-432; d) E.A. Zuech, W.B. Hughes, D.H. Kubicek, E.T. Kittleman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 528-531.
- 12 P.B. van Dam, M.C. Mittelmeijer, C. Boelhouver, *Chem. Commun.* **1972**, 1221-1222.
- 13 a) E. Verkuijen, C. Boelhouver, *Chem. Commun.* **1974**, 793-794; b) R. Nakamura, S. Fukahara, S. Matsumoto, K. Komatsu, *Chem. Lett.* **1976**, 253-256; c) H.G. Alt, F.P.D. Sanzo, M.D. Rausch, P.C. Uden, *Organomet. Chem.* **1976**, 107, 257; d) H.G. Alt, F.P.D. Sanzo, M.D. Rausch, P.C. Uden, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 51, 389.
- 14 a) D. Villemin, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 21, 1715-1718; b) J. Tsuji, S. Hashiguchi, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 21, 2955-2958.
- 15 M. Lindmar-Hamberg, K.B. Wagener, *Macromolecules* **1987**, 20, 2951.
- 16 a) R.R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 158-165; b) R.R. Schrock, J.S. Murdzek, G.C. Bazan, J. Robbins, M. Di Mare, M. O'Regan, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3875-3886; c) R.R. Schrock, G.C. Bazan, E. Khosravi, W.J. Feast, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8378-8387; d) R.R. Schrock, G.C. Bazan, J.H. Oskam, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 6899-6907.
- 17 a) S.J. Nuygen, L.K. Jonson, R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3974-3975; b) S.J. Nuygen, J.W. Ziller, R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9858-9859; c) Z. Wu, S.J. Nuygen, J.W. Ziller, R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5503-5511
- 18 a) R.H. Grubbs, P. Schwab, M.B. France, J.W. Ziller, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2179-2181; b) R.H. Grubbs, P. Schwab, J.W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 100-110.

- 19 a) R.H. Grubbs, G.C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5426-5427; b) R.H. Grubbs, G.C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7324-7325.
- 20 W.A. Herrmann, T. Weskamp, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2631-2633.
- 21 a) H.W. Wanzlick, H.J. Schönherr, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 154; b) K. Öfele, J. *Organomet. Chem.* **1968**, *12*, 42; c) A.J. Arduengo, R.L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361-363; d) W.A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2256-2282.
- 22 S.P. Nolan, J.L. Petersen, J. Huang, E.D. Stevens, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2674-2678.
- 23 a) R.H. Grubbs, J.P. Morgan, T.M. Truka, M. Scholl, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2247-2250; b) R.H. Grubbs, C. Lee, S. Ding, M. Scholl, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953; c) R.H. Grubbs, A.K. Chatterjee, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1759.
- 24 J.S. Kingsbury, J.P.A. Harrity, P.J. Bonitatebus, A.H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 791-799.
- 25 S. Gessler, S. Randl, S. Blechert, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 9973-9976.
- 26 a) S.D. La, G.J. Ford, E.S. Sattely, R.R. Schrock, A.H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11603-11604; b) J.B. Alexander, D.S. La, D.R. Cefalo, A.H. Hoveyda, R.R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4041-4042; c) J.B. Alexander, D.R. Graf, D.S. La, D.R. Cefalo, A.H. Hoveyda, R.R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9720- 9721; d) S. Zhu, D.R. Cefalo, D.S. La, J.Y. Jamieson, W.M. Davies, A.H. Hoveyda, R.R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8251-8259; e) Review: R.H. Grubbs, S. Chang, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 4413-4450; R.R. Schrock, *Top. Organomet. Chem.* **1998**, *1*, 1; f) G.S. Weatherhead, J.G. Ford, E.J. Alexanian, R.R. Schrock, A.H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1828; g) S.D. Burke, N. Müller, C.M. Beandry, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1827; h) O. Fujimura, R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2499-2500.
- 27 a) B. Mohr, D. Lynn, R.H. Grubbs, *Organometallics* **1996**, *15*, 4317-4325; b) D. Lynn, B. Mohr, R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1627-1628; c) D. Lynn, B. Mohr, L.M. Heuling, M.W. Day, R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6601; d) M. Saoud, A. Romerosa, M. Peruzzini, *Organometallics* **2000**, *19*, 4005-4007; e) T.A. Kirkland, D.M. Lynn, R.H. Grubbs, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 9904-9909.

- 28 a) E.L. Diaz, R.H. Grubbs, *Organometallics* **1998**, *17*, 2758-2767; b) 2j: Lit.: [44-46]
- 29 a) A. Hafner, A. Mühlebach, P.A. van der Schaaf, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2213-2216; b) L. Ackermann, A. Fürstner, *Chem. Commun.* **1999**, 95-96.
- 30 S.T. Nuygen, R.H. Grubbs, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *497*, 195-200.
- 31 M. Ahmed, A.G.M. Barrett, D.C. Braddock, S.M. Cramp, P.A. Procopiou, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 8057-8060.
- 32 Q. Yao, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4060-4061.
- 33 S. Gessler, S.C. Schürer, N. Buschmann, S. Blechert, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4062.
- 34 a) T.J. Katz, J. McGinnis, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1592-1594; b) J.H. Wengrovius, J. Sancho, R.R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3932-3934; c) S.M. Rocklage, S.F. Pedersen, J.H. Wengrovius, J. Sancho, R.R. Schrock, *Organometallics* **1982**, *1*, 1645-1651; d) J.H. Freudenberger, R.R. Schrock, M.R. Churchill, A.L. Rheingold, J.W. Ziller, *Organometallics* **1984**, *3*, 1563-1573; e) R.R. Schrock, *Polyhedron* **1995**, *14*, 3177.
- 35 a) A. Mortreux, M. Blanchard, *Chem. Commun.* **1974**, 786-787; b) A. Mortreux, M. Blanchard, N. Dy, *J. Mol. Catal.* **1975**, *1*, 101; c) J.A.K. Du Plessis, H. Vosloo, *J. Mol. Catal.* **1991**, *65*, 51; d) J.A.K. Du Plessis, H. Vosloo, *J. Mol. Catal.* **1998**, *113*, 205; e) A. Bencheick, M. und F. Petit, A. Mortreux, *J. Mol. Catal.* **1982**, *15*, 93; f) L. Kloppenburg, D. Song, U. Bunz, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7973-7974; g) R.R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 342-348; Übersichtsartikel: R.R. Schrock, *Polyhedron* **1995**, *14*, 3177.
- 36 a) S.A. Krouse, R.R. Schrock, *Macromolecules* **1989**, *22*, 2569; b) K. Weis, A. Michel, E.-M. Auth, U.H.F. Bunz, T. Mangel, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 522-525; c) X.-P. Zang, G.C. Bazan, *Macromolecules* **1994**, *27*, 4627; d) H.H. Fox, R.R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2827; e) L. Kloppenburg, D. Jones, U. Bunz, *Macromolecules* **1999**, *32*, 4194; f) N.G. Pschirer, M.E. Vanghu, Y.B. Dong, H.-C. zur Loye, U. Bunz, *Chem. Commun.* **2000**, 85-86.
- 37 a) D. Villemin, P. Cadiot, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 5139-5142; b) N. Kaneta, K. Hikichi, S.-I. Asaka, M. Uemura, M. Mori, *Chem. Lett.* **1995**, 1055; c) J. Sancho, R.R. Schrock, *J. Mol. Catal.* **1982**, *15*, 75; d) N. Kaneta, T. Hirori, M. Mori, *Chem. Lett.* **1995**, 627-628.

- 38 a) A. Fürstner, G. Seidel, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1758-1760; b) A. Fürstner, O. Guth, A. Rumbo, G. Seidel, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11108-11113; c) A. Fürstner, G. Seidel, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *606*, 75; d) N.G. Pschierer, W. Fu, R.D. Adams, U. Bunz, *Chem. Commun.* **2000**, 87-88; e) A. Fürstner, K. Grela, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1292.
- 39 a) A. Fürstner, C. Mathes, C.W. Lehman, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9453-9454; b) C.C. Cummins, *Chem. Commun.* **1998**, 1777-1786.
- 40 J.-U. Peters, S. Blechert, *Chem. Commun.* **1997**, 1983-1984.
- 41 M.J. Marsella, H.D. Maynard, R.H. Grubbs, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1147-1150.
- 42 K. Langemann, A. Fürstner, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9130-9136.
- 43 Ausgewählte Referenzen. Synthese von: a) Silyloxyde, V. Sirinivasa, P.A. Evans, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 6768-6769; b) Unnatürliche Aminosäure und Peptide, i) F. Rutjes, H. Schoemaker, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 677-680; ii) S.J. Miller, R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5855-5856; iii) S.J. Miller, H.E. Blackwell, R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9606-9614; c) Alkenylboronate, S.G. Ouellet, J. Renaud, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7995-7996; d) Dehydropyrane und Tetrahydrooxepine, F. Rutjes, T. Kooistra, H. Hiemstra, H. Schoemaker, *Synlett.* **1998**, 192; e) β -Lactame, A. Barrett, S. Baugh, V. Gibson, P.A. Procopiou, *Chem. Commun.* **1996**, 2231-2232; f) „Fused“-N- Heterocyclen, S.F. Martin, Y. Liao, H. Chen, M. Pätzelt, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 6005-6008; g) Cylindrische Peptide, T.D. Clark, M. Reza Ghadiri, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12364-12365; h) Hetero- und Carbocyclen allgemein, i) L.R. Sita, *Macromolecules* **1995**, *28*, 656; ii) J.P. Morken, M.T. Didiuk, M.S. Visser, A.H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3123-3124; iii) O. Fujimura, G.C. Grubbs, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 4029-4031; iiiii) M. Forbes, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10978-10980; j) Catenane, i) B. Mohr, M. Weck, J.-P. Sauvage, R.H. Grubbs, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1365; ii) M. Weck, B. Mohr, J.-P. Sauvage, R.H. Grubbs, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 5463-5471; j) Cyclen in der Koordinationssphäre von Metallen, i) A.M. Martín- Álvarez, F. Hampel, A.M. Arif, J.A. Gladysz, *Organometallics* **1999**, *18*, 955; ii) P.L. Ng, J.N. Lambert, *Synlett.* **1999**, 1749; k) Spiro-Verbindungen, i) M. Bassindale, P. Hamley, A. Leitner, J.P.A. Harrity *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 3247-3250;

- ii) C. Baylon, M.-P. Heck, C. Mioskoski, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3354-3360; iii) D.J. Wallace, C.J. Cowden, U.H. Dolling *Tetrahedron Lett.* **2000**, *42*, 2027-2030; iiiii) M. Lautens, G. Hughes, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 160-162.
- 44** Ausgewählte Referenzen. Synthese von: a) (R)-(+)-Lasiodiplodin., N. Kindler, A. Fürstner, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 7005-7008; b) Azazucker., C. Huwe, S. Blechert, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 1621-1624; c) Fluvirucin B₁ Aglykon., A.F. Hourii, M.T. Didiuk, Z.M. Xu, N.R. Horan, A.H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6614-6624; d) Tricolorine., i) A. Fürstner, T. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7814-7821; ii) A. Fürstner, T. Miller, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 424-425; e) (-)-Cylindrocyclophan F., A.B. Smith, S.A. Kozmin, D.V. Paone, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7423-7424; f) (+)-Laurencin., M.T. Crimmins, A.L. Choy, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5653-5660; g) Nonylprodigiosin., A. Fürstner, J. Grabowsky, C.W. Lehman, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 8275; h) Makrocyclische Membrane-Lipide., K. Arawaka, Z. Eguchi, K. Kakinuma, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 4741-4745; i) (R)-(-)-Muscon., V.P. Kamat, H. Hagiwara, T. Suzuki, M. Ando, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1998**, 2253.
- 45** a) S.F. Martin, Y. Liao, Y. Wong, T. Rein, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 691-694; b) B.C. Borer, S. Deerenberg, H. Bierängel, U.K. Pandit, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 3191-3194; c) B.C. Borer, S. Deerenberg, H. Bierängel, U.K. Pandit, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 2131.
- 46** L.M. Martín Cabrejas, S. Rohrbach, D. Wagner, J. Kallen, G. Zenke, J. Wagner, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2595.
- 47** a) B.M. Novak, R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 960-961; b) W. Tumas, R.H. Grubbs, *Science* **1989**, *243*, 907; c) S.T. Nguyen, L.K. Johnson, R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3974-3975; d) Z. Wu, A.D. Benedictino, R.H. Grubbs, *Macromolecules* **1993**, *26*, 4975; e) L. Delaude, A. Demonceau, A.F. Noels, *Macromolecules* **1999**, *32*, 2091; f) D.A. Robson, V.C. Gibson, R.G. Davies, M. North, *Macromolecules* **1999**, *32*, 6371; g) A. Barrett, S.M. Cramp, R.S. Roberts, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1083.

- 48 a) V.G. Zaikin, *J. Mol. Catal.* **1994**, *90*, 21; b) M.L. Randall, J.A. Tallarico, M.L. Snapper, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *115*, 9610-9611; c) M. Schneider, S. Blechert, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 479-481; d) M. Schneider, N. Lucas, J. Velder, S. Blechert, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 257-258; e) R. Stragies, S. Blechert, *Synlett* **1998**, 169.
- 49 B.M. Novak, W. Risse, R.H. Grubbs, *Adv. Polymer. Sci.* **1992**, *102*, 47.
- 50 a) J.T. Patton, J. Boncella, K.B. Wagener, *Macromolecules* **1992**, *25*, 3892; b) D. Smith, K.B. Wagener, *Macromolecules* **1993**, *26*, 1633; c) D. Tao, K.B. Wagener, *Macromolecules* **1994**, *27*, 1281.
- 51 a) W.E. Crowe, D.R. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5162-5163; b) A. Barrett, *Chem. Commun.* **1996**, 2229-2230; c) S.E. und V.C. Gibson, S.P. Kenn, *Chem. Commun.* **1997**, 1107-1108; d) A. Barret, P.A. Procopiou, *Chem. Commun.* **1997**, 155-196; e) J. Feng, M. Schuster, S. Blechert, *Synlett* **1997**, 129; f) D.J. O'Leary, H.E. Blackwell, R. Waschenfelder, R.H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 7427-7430; g) R. Roy, R. Dominique, S.K. Das, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 5408-5412; h) H.E. Blackwell, D.J. O'Leary, R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 58.
- 52 O. Brümmer, A. Rückert, S. Blechert, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 441-446.
- 53 a) R. Stragies, M. Schuster, S. Blechert, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2628-2630; b) A. Kinoshita, N. Sakekibara, M. Mori, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12388-12389;
- 54 a) A. Kinoshita, M. Mori, *Synlett* **1994**, 1020; b) J.S. Klark, O. Hamelin, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 380-382; c) L.A. Leenwenburg, J. H. van Boom, *Synlett* **1999**, 1945; d) A. Kinoshita, M. Mori, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8356-8357.
- 55 S. Schürer, S. Blechert, *Chem. Commun.* **1999**, 1203-1204.
- 56 a) G.W. Coates, R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 229-230; b) S.-H. Kim, N. Bowden, R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10801-10802; c) S.-H. Kim, N. Bowden, W.J. Zürcher, R.H. Grubbs, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1073-1081; d) W.J. Zürcher, M. Scholl, R.H. Grubbs, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 4291-4298; e) D. Eisele, *Dissertation*, TU-Berlin **2001**.
- 57 a) W.J. Zürchner, M. Hashimoto, R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6634-6640; b) J. Harrity, M. Visser, J. Gleason, A.H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1488-1489; Für Beispiele mit RCM-ROM-CM siehe: c) R. Stragies, S. Blechert, *Synlett* **1998**, 169; d) O. Arjona, A.G. Csaky, M.C. Murcia, J. Plumet, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 9739-9741.

- 58** Synthese von (-)-Halosalin., R. Stragies, S. Blechert, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 8179-8188.
- 59** Übersichtsartikel: J.S. Früchtel, G. Jung, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 19-46.
- 60** L. Weber, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1994**, *42*, 698 und dort zitierte Literatur.
- 61** Allgemeine Einführungen: a) *Combinatorial Libraries-Synthesis, Screening and Application Potential* (Hrsg.: R. Cortese), Walter de Gruyter, Berlin, **1996**; b) *Combinatorial Libraries: The Theory and Practice of Combinatorial Chemistry* (Hrsg.: R.A. Houghten), ESCOM, Leiden, **1995**; c) *Combinatorial Peptide and Non Peptide Libraries- a Handbook* (Hrsg.: G. Jung), VCH, Weinheim, **1996**; d) *Molecular Diversity and Combinatorial Chemistry: Libraries and Drug Discovery* (Hrsg.: I. Chaiken, K.D. Janda), ACS, Washington, **1996**.
- 62** a) C. Zechel, A. Lansky, F. Balkenkohl, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2436-2487; b) A. Holzwarth, K.M. Kühling, M.H. Becker, M.T. Reetz, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2792-2794; c) A. Holzwarth, H.-W. Schmidt, W.F. Maier, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2788-2792 und dort zitierte Literatur.
- 63** a) N. Lucas, S. Blechert, *Chem. Commun.* **1997**, 823-824; b) K.C. Nicolau, F. Murphy, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5132-5133; c) M. Schuster, S. Blechert, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 2295-2298; d) S. Schürer, S. Blechert, *Synlett* **1998**, 166; e) S. Schürer, S. Blechert, *Synlett* **1999**, 1879; f) D.A. Heerding, D. Takata, J. Samanen, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 5815-5818; g) Beispiel für ROM/CM-Tandem an fester Phase Siehe: G.D. Cuny, J. Cao, J.R. Hauske, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 5237-5240.
- 64** a) J. Pernerstorfer, M. Schuster, S. Blechert, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2111-2112; b) J.-U. Peters, S. Blechert, *Synlett* **1997**, 348; c) S.J. Miller, H.E. Blackwell, R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9606-9614.
- 65** a) J.H. van Maarsereen, J. den Hartog, V. Engelen, C.G. Kruse, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 8249-8252; b) R.B. Andrade, O.J. Plaute, L.G. Meleau, P.H. Seeberger, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1811; c) L. Kerr, R.R. Schmidt, *Synlett* **1999**, 1802; d) J. Pernerstorfer, M. Schuster, S. Blechert, *Chem. Commun.* **1997**, 1949-1950; e) A.D. Piscopio, J.F. Miller, K. Koch, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 7143-7146; f) A.D. Piscopio, J.F. Miller, K. Koch, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 8189-8198; g) F. Rutjes, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 2583.

- 66** K.C. Nicolau, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2181-2187.
- 67** C. Huwe, J. Velder, S. Blechert, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2542-2544.
- 68** M. Lautens, G. Hughes, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 160-162. Andere Beispiele: D.J. Wallace, U.-H. Dolling, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 2027-2030.
- 69** a) G.J. Cantrell, T.Y. Meyer, *Organometallics* **1997**, *16*, 5381-5383; b) G.J. Cantrell, T.Y. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8035-8042; c) G.J. Cantrell, T.Y. Meyer, *Organometallics* **1999**, 4250-4252.
- 70** a) B. Pugin, L.M. Venanzi, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6877-6881; b) T. Naota, H. Taki, S.-I. Murahashi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 613-614; c) Y. Li, J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9295-9306;
Für weitere Synthese cyclischer und acyclischer Imine siehe: d) M.B. Smith, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 4397-4399; e) C.H. Cummins, R.M. Coates, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2070-2076; f) S. Chemburkar, R.E. Gawley, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 2071-2074; g) M.M. Plat, A. Astier, *Tetrahedron Lett.* **1978**, *23*, 2051-2054; h) E.J. Termine, R.E. Gawley, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1946-1951; i) G. Adam, J. Andrieux, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 1937-1940; j) G. Adam, M. Plat, J. Andrieux, *Tetrahedron* **1982**, *38*, 2403.
- 71** a) F.T. Smith, J. Deruiter, D.A. Carter, *J. Heterocycl. Chem.* **1989**, *26*, 1815; b) S.J. Danishefsky, C. Vogel, *J. Org. Chem.* **1986**, *61*, 3915-3916; c) A. Dondoni, T. Dall'Occo, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 3637-3640; d) J.M. Grisar, G.P. Claxton, K.T. Stewart, *Synthesis* **1974**, 284-286.
- 72** R. Schlund, W.E. Crowe, R.R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8004-8006.
- 73** G.C. Fu, R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3800-3801.
- 74** M.S. Gibson, R.W. Bradshaw, *Angew. Chem.* **1968**, *23*, 986-996.
- 75** Imine sind stabil gegenüber CDCl_3 , das sauren Charakter haben sollte. Nach mehreren Tagen wurde keine Aldehydsignal beobachtet.
- 76** H. Fukawa, Y. Terao, K. Achiwa, M. Sekiya, *Chem. Lett.* **1982**, 231-232.
- 77** Testversuche mit Diallylmalonsäurediethylester in Anwesenheit von Indol und Chinolin (1.5 mmol % Ru-Kat, 18 mmol % Indol bzw. Chinolin, in CDCl_3) verliefen wie im Falle des Butanbenzimin **25** (Schema **20**) vollständig.

- 78 R. Stragies, U. Voigtman, S. Blechert, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 5465-5468.
- 79 A. Kinoshita, N. Sakakibara, M. Mori, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12388-12389.
- 80 G. Brieger, J.N. Bennet, *Chem. Rev.* **1980**, *80*, 63-97.
- 81 B.M. Trost, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 285-307.
- 82 *Acetylenic Compounds*, T.F. Rutledge, Reinhold Book Co. **1968**, Kapitel 2.
- 83 M. Mikolajczyk, P. Kielbasinski, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 233-284.
- 84 N.F. Albertson, *Org. React.* **1962**, *12*, 157-529.
- 85 H. Becker, *Organikum*, 20. Auflage, Heidelberg-Leipzig: Barth **1996**, S. 462.
- 86 D.L. Hughes, *Org. React.* **1992**, *42*, 335-656.
- 87 D.M. Vyas, Y. Chang, T.W. Doyle, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 2037-2039.
- 88 N.A. Nelson, J.H. Fassnacht, J.U. Piper, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 206-213.
- 89 M.E. Kühne, B.F. Lambert, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 4278.
- 90 F. Waldmeier, S. De Bernardini, C.A. Leach, C. Tamm, *Helv. Chim. Acta.* **1982**, *65*, 2472-2475.
- 91 M. Bessodes, D. Komiotis, K. Antonakis, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 579-580.
- 92 M. McCos, D.J. Cameron, *Carbohydr. Res.* **1978**, *60*, 206.
- 93 H. Becker, *Organikum*, 20. Auflage, Heidelberg-Leipzig: Barth **1996**, S. 512.
- 94 E. Winterfeldt, *Synthesis* **1975**, 617-630.
- 95 S. Kano, Y. Tanaka, E. Sugino, S. Hibino, *Synthesis* **1980**, 695-697.
- 96 N.M. Yoon, H.C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 2927-2938.
- 97 R.F. Borch, *Tetrahedron Lett.* **1968**, *1*, 61-65.
- 98 E. Merck AG, *J. Chromat.* **1963**, *12*, 189.
- 99 M. Isobe, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 189-192.
- 100 H. Meerwein, *Chem. Ber.* **1956**, 2060.
- 101 G. Grykiewicz, H. Burzynska, *Tetrahedron* **1976**, *32*, 2109.
- 102 J.W. Suggs, G. Pearson, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 1515-1517.
- 103 L. Dickson, C.A. Matuszak, A.H. Qazi, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 1007-1009.
- 104 T. Satoh, S. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **1969**, *52*, 4555-4558.
- 105 S. Ji, L.B. Gortler, A. Waring, A. Battitsi, S. Bank, W.D. Closson, P. Wriede, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5311-5312.

- 106** a) „*Alkaloids: Chemical and Biological Perspectives*“, S.W. Pelletier, Wiley-Interscience, New York **1988**; b) G. Bernardinelli, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6404-6405; c) Y. Kishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8115-8116.
- 107** a) F.P. Guengerich, S.J. DiMari, H.P. Broquist, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2055-2056; b) M. J. Schneider, F.S. Ungemacht, H. P. Broquist, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 29-32.
- 108** T. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5974.
- 109** C. Serino, N. Stehle, Y. Sun Park, S. Florio, P. Beak, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1160-1165.
- 110** D. Scholz, U. Schmidt, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 2295-2298
- 111** a) R. Fallis, *Organic Letters* **1999**, *1*, 573; b) K. Okuro, H. Alper, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1566.
- 112** H. Becker, *Organikum*, 20. Auflage, Heidelberg-Leipzig: Barth **1996**, S. 606.

Persönliche Daten

Name: García Ruiz
Vornamen: Víctor, Manuel
Geburtsort und -datum: Madrid (Spanien), 15.02.1973
Staatsangehörigkeit: spanisch
Familienstatus: ledig
Adresse: Eisenacher Str. 97, 10781 Berlin

Schulbildung

01.09.1978-01.06.1987 Besuch der Grundschulen Nuestra Señora del Pilar und C.P. Víctor de la Serna in Madrid, Spanien
01.09.1987-01.07.1991 Besuch der Oberschule Cardenal Herrera Oria in Madrid, Spanien. Abschluß: Abitur (Pruebas de aptitud para el acceso a la universidad)

Universitätsausbildung

01.10.1991-27.02.1997 Studium der Chemie an der Universidad Complutense de Madrid mit dem Schwerpunkt Organische Chemie, Abschluß: Diplom-Chemiker
01.08.1997-30.09.2000 Promotion unter Leitung von Prof. Dr. S. Blechert an der Technischen Universität Berlin, Thema: "Studien zur Anwendung der Olefinmetathese"

Studienprojekte

01.10.1995-01.08.1996 Studium an der Technischen Universität Berlin im Rahmen des ERASMUS-E.C.T.S. Programms
15.04.1996-01.08.1996 Arbeit an einem Forschungsprojekt über Festphasenchemie am Institut für Organischen Chemie der TU-Berlin unter Leitung von Herrn Prof. Dr. S. Blechert
01.04.1998-30.07.1998 Anfertigung einer Diplom-Arbeit an der TU-Berlin unter Leitung von Prof. Dr. S. Blechert, Thema: "Vinylindol Synthese an fester Phase - Anwendung in der kombinatorischen Chemie"

Fremdsprachenkenntnisse

1. Fremdsprache Englisch
2. Fremdsprache Deutsch