

**Beiträge zur Heterogenisierung oligomergebundener Metathesekatalysatoren
und
die diastereoselektive Ringumlagerungsmetathese**

vorgelegt von
Diplom-Chemikerin Verena Böhrsch
aus Stuttgart

Der Fakultät II
Mathematik und Naturwissenschaften
Institut für Chemie
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktorin der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:
Vorsitzender: Prof. Dr. rer. nat. R. Schomäker
Erster Bericht: Prof. Dr. rer. nat. S. Blechert
Zweiter Bericht: Prof. Dr. rer. nat. R. Süßmuth

Tag der mündlichen Prüfung: 9. Dezember 2005

Berlin 2005

D 83

Beiträge zur Heterogenisierung oligomergebundener Metathesekatalysatoren und die diastereoselektive Ringumlagerungsmetathese

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden zwei Themen aus dem Gebiet der Olefinmetathese bearbeitet. Die Immobilisierung polymergebundener Katalysatoren für die Metathese wurde unter unterschiedlichen Gesichtspunkten untersucht. Dabei wurden verschiedene Studien zur Fällungspolymerisation unternommen und - ausgehend von einem kieselgelgetragertem Katalysator des *Hoveyda-Blechert*-Typs - polymerummantelte Materialien hergestellt. Diese dienten als Ausgangsmaterialien für festphasengebundene Katalysatoren. Sie zeichneten sich durch Rutheniumfängereigenschaften (Scavenger-Effekt) aus, und können als Basis für die Entwicklung neuer, anwenderfreundlicher Katalysatoren dienen.

Desweiteren wurde das Konzept der diastereoselektiven Ringumlagerungsmetathese (dRRM) entwickelt und auf seine Anwendungsbreite hin untersucht. Es wurden monosubstituierte Ringe verschiedener Ringgrößen, darunter auch Diensysteme, dargestellt und in der dRRM untersucht. Dabei wurden mäßige bis exzellente Diastereoselektivitäten erzielt. Es zeigte sich, daß die Diastereoselektivität der Reaktion sowohl von der Substratstruktur als auch vom eingesetzten Katalysator abhängt. Es wurden neben gängigen auch neuartige Katalysatoren mit unsymmetrischen Carbenliganden untersucht. Mit dieser Methode konnten höher substituierte Carbazyklen und Heterozyklen unter Etablierung eines neuen Stereozentrums *via* dRRM dargestellt werden. Besonders interessant sind hierbei die 1,5-disubstituierten Piperidine, Dihydropyrrole und Dihydropyrane, welche Kernstrukturen von Natur- und Wirkstoffen darstellen.

Im Folgenden wurde die Methode der dRRM zur stereoselektiven Synthese des antibiotischen Naturstoffes (-)-Centrolabin angewandt. Hierbei kamen als Schlüsselschritte eine iridiumkatalysierte asymmetrische Veretherung, eine rutheniumkatalysierte Sequenz aus dRRM/Alkenisomerisierung und ein Eintopfverfahren der Kreuzmetathese mit anschließender Hydrierung zweier Doppelbindungen zum Einsatz. Die Gesamtausbeute betrug 22 % über 5 Stufen.

Meiner Familie

Die folgende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Siegfried Blechert in der Zeit von Oktober 2002 bis November 2005 am Institut für Chemie der Fakultät II der Technischen Universität Berlin angefertigt.

Herrn Prof. Dr. Blechert danke ich für die interessante Themenstellung, für die guten Arbeitsbedingungen und die große Freiheit, die er mir bei der Durchführung der Arbeit gewährte.

Herrn Prof. Dr. Süßmuth danke ich sehr für die Übernahme der zweiten Berichterstattung.

Meinen gegenwärtigen und ehemaligen Kollegen danke ich für das gute Arbeitsklima und die stete Hilfsbereitschaft. Besonders genannt seien hier das „Großraumlabor“ und mein Boxnachbar Dirk.

Für das Korrekturlesen der Arbeit bedanke ich mich bei Dirk Fischer, Peter Brüchner und Alexander Niethe.

Den Mitarbeitern des Instituts danke ich für die gute Zusammenarbeit. Im Besonderen sei hier Michael Grenz genannt, der jegliche organisatorischen Probleme schnellstmöglich löste. Herrn Dr. Zeisberg danke ich für die hilfreichen NMR-Diskussionen, Herrn Dr. Höhne für die Aufnahme von Massenspektren, Frau Klose für die IR-Spektren, Frau Becker für die Anfertigung der Elementaranalysen und Herrn Hahn für schnellstmögliche Reparaturen aller Art. Dem Arbeitskreis Linscheid der Humboldt-Universität zu Berlin danke ich für die Möglichkeit, MALDI-TOF-MS-Spektren in ihrer Gruppe anzufertigen und für die „last minute“-ESI-Spektren.

Andreas danke ich besonders für die Geduld und Unterstützung, die er mir auch spät abends noch entgegengebracht hat.

INHALTSVERZEICHNIS

1	<u>EINLEITUNG</u>	3
2	<u>FESTPHASENGEBUNDENE KATALYSATOREN FÜR DIE METATHESE</u>	4
2.1	MOLEKULARE METATHESEKATALYSATOREN	4
2.2	DIE ANBINDUNG VON METATHESEKATALYSATOREN AN DIE FESTE PHASE	5
2.3	MOTIVATION UND AUSGANGSPUNKT DER ARBEITEN	7
2.4	UNTERSUCHUNGEN ZU <i>IN SITU</i> ERZEUGTEN, POLYMERGEBUNDENEN KATALYSATOREN	8
2.5	TRÄGERUNG VON POLYMEREN AUF KIESELGEL	17
3	<u>DIE DIASTEREOSELEKTIVE RINGUMLAGERUNGSMETATHESE</u>	25
3.1	DOMINOREAKTIONEN	25
3.2	STEREOSELEKTIVE METATHESE	27
3.3	MOTIVATION UND KONZEPT	29
3.4	VORSTUDIEN ZUR DIASTEREOSELEKTIVEN RRM	31
3.5	DIE DIASTEREOSELEKTIVE RRM (DRRM)	34
3.6	DIE SYNTHESE VON (-)-CENTROLOBIN VIA DRRM	46
3.6.1	Retrosynthetische Analyse	47
3.6.2	Die Synthese von (-)-Centrolobin	48
4	<u>ZUSAMMENFASSUNG</u>	52

5	<u>EXPERIMENTELLER TEIL</u>	54
5.1	ALLGEMEINE BEMERKUNGEN	54
5.1.2	Geräte, Reagenzien, Lösungsmittel und Arbeitstechniken	56
5.2	DURCHFÜHRUNG DER EXPERIMENTE	59
5.2.1	Immobilisierung polymergebundener Metathesekatalysatoren	59
5.2.2	Diastereoselektive Ringumlagerungsmetathese	86
5.2.3	Vorschriften zur Synthese von (-)-Centrolobin	122
6	<u>LITERATURVERZEICHNIS</u>	127

1 Einleitung

Die Entwicklungen der Naturwissenschaften haben in den letzten Jahrzehnten unser Leben verändert. Die organische Synthese hat zu einer Erhöhung unseres Lebensstandards durch die Versorgung mit Medikamenten, Pflanzenschutzmitteln und (Hochleistungs-) Kunststoffen beigetragen. Der gezielte Aufbau solcher Verbindungen erfordert ein großes Methodenarsenal. Die Knüpfung von Kohlenstoff-Kohlenstoffbindungen spielt hier eine zentrale Rolle.

Insbesondere die Metathese (griech. Positionswechsel) hat ein weites Feld sowohl in der Zielstruktursynthese als auch in den Materialwissenschaften neu eröffnet. Die mannigfaltigen verschiedenen Formen der Olefinmetathese, Ringöffnende Metathesepolymerisation (ROMP), Ringöffnungs- (ROM), Ringschluss- (RCM), Ringumlagerungs- (RRM), und Kreuzmetathese (CM) verdeutlichen bereits die Anwendungsbreite. Hinzu kommen En-In- und Alkinmetathese als relativ neue Methoden.

Die Metathese eröffnet dem Synthesechemiker ganz neue Wege zum Aufbau hochfunktionalisierter Moleküle. Die Erforschung der Metathese und die Entwicklung von definierten, handhabbaren Katalysatoren wurde in diesem Jahr (2005) mit der Verleihung des Nobelpreises an Yves Chauvin, Richard R. Schrock und Robert H. Grubbs gewürdigt.

Die Metathese ist heute schon allgegenwärtig in der Herstellung neuer polymerer Werkstoffe, der pharmazeutischen Industrie oder in der akademischen Forschung.

2 Festphasengebundene Katalysatoren für die Metathese

2.1 Molekulare Metathesekatalysatoren

Die katalytische Olefinmetathese wurde bereits in den 50iger Jahren des 20. Jahrhunderts von *Ziegler* bei der Ethylenpolymerisation beobachtet.^[1] Wenig später schlug *Calderon* die Olefinmetathese als gemeinsamen Reaktionstypus für die Polymerisation zyklischer Olefine und die Disproportionierung von azyklischen Alkenen vor.^[2] Nach der Veröffentlichung des *Chauvin*-Mechanismus 1971 wurde intensiv an der Darstellung definierter Katalysatoren für die Metathese geforscht, jedoch gelang es *Schrock et al.* erst 1990, einen molekularen, wohl definierten, metatheseaktiven Metallkomplex herzustellen (Abbildung 1).^[3] Der Molybdänkomplex ist sehr aktiv in Ringschlussmetathesen (RCM) und ringöffnender Metathesepolymerisation (ROMP), weist jedoch eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Wasser und Sauerstoff auf. Zudem ist er mit vielen funktionellen Gruppen nicht kompatibel. Die wenig später von *Grubbs et al.* entwickelten Rutheniumkomplexe **2** und **3** weisen eine deutlich höhere Kompatibilität mit funktionellen Gruppen sowie eine größere Toleranz gegenüber Sauerstoff und Wasser auf.^[4] Durch die Einführung eines chelatisierenden Isopropoxystyrens als Ligand gelang es *Hoveyda et al.* die Stabilität der Komplexe noch weiter zu erhöhen und die Reaktivität zu verändern (**4**, **5**).^[5-7]

Weiterentwicklungen fanden durch Variation der Phosphin- und NHC-Liganden sowie unter anderem in unserer Arbeitsgruppe durch Substitution des Styrenliganden statt (**6**, **7**).^[8, 9] Hierbei stellte sich eine deutliche Abhängigkeit der Reaktivität von den elektronischen Eigenschaften heraus. In Abbildung 1 sind einige der erwähnten Metathesekatalysatoren dargestellt.

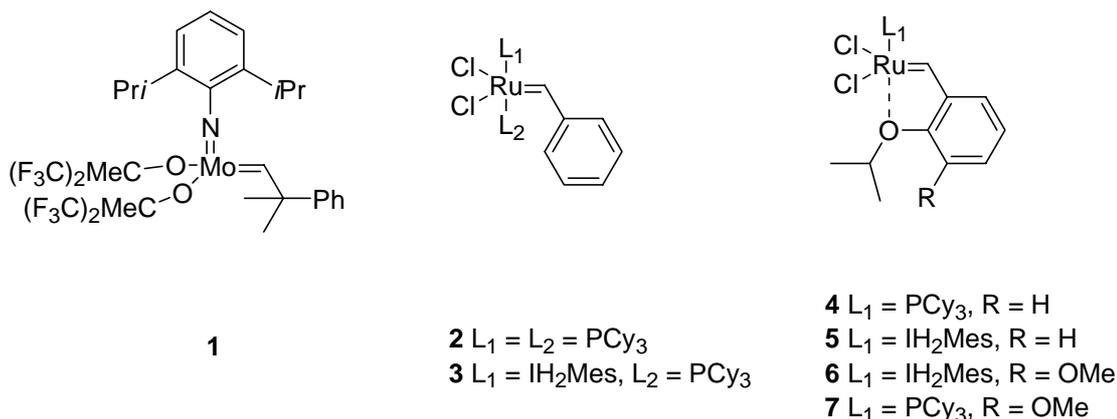


Abbildung 1: Häufig eingesetzte Katalysatoren für die Metathese.

Diese homogenen Katalysatoren zeichnen sich durch eine hohe Reaktivität aus, jedoch sind sie aufgrund der Lipophilie von Ruthenium nur schwer vom Produkt abzutrennen. Rutheniumreste im Substrat können zu unerwünschten Nebenreaktionen wie der Isomerisierung von Doppelbindungen führen oder Folgereaktionen beeinflussen. Eine Lösung stellt die Immobilisierung der Katalysatoren auf einem festen Träger dar. Idealerweise kann der immobilisierte Katalysator nach der Reaktion einfach abfiltriert und in einer neuen Reaktion eingesetzt werden, ohne dass Rutheniumrückstände im Produkt verbleiben.

2.2 Die Anbindung von Metathesekatalysatoren an die feste Phase

Bereits kurz nach der Einführung des *Grubbs I*-Katalysators **2** wurden immobilisierte Varianten synthetisiert (Abbildung 2).^[10] Der erste Katalysator **8** wurde von *Grubbs et al.* durch Ligandenaustausch mit an *Merrifield*-Harz geträgertem Phosphin dargestellt. **8** erwies sich als langlebiger, stabiler Katalysator, zeigte jedoch eine deutlich geringere Aktivität als sein homogenes Analogon. Auch wurde ein starkes Ausbluten des Katalysators beobachtet. Die Anbindung der Katalysatoren der zweiten Generation über den IH_2Mes -Liganden ist ebenfalls vielfach untersucht worden. Ein Beispiel stellt

die Anbindung an Polystyrol dar.^[7, 11] Diese Katalysatoren **9** und **10** sind reaktiver als **8** und stellen für Ringschlussmetathesen (RCM) eine gute Alternative zu den homogenen Katalysatoren dar. In Kreuzmetathesen (CM) sind sie jedoch aufgrund diffusionsbedingter Nachteile weniger geeignet. Die Anbindung an monolithische Träger und an polymerummanteltes Kieselgel in Durchflussreaktoren umgeht dieses Problem, jedoch ist auch hier ein Ausbluten zu beobachten.^[12]

Mol et al. synthetisierten einen immobilisierten Katalysator durch Chloridaustausch an **2**.^[13] Dieser Katalysator besaß eine höhere Aktivität als **8**, war jedoch kaum wiederverwendbar. *Buchmeiser et al.* entwickelten die Heterogenisierung dieser Katalysatorklasse weiter und konnten durch die Anbindung des Katalysators an *in situ* erzeugte monolithische ROMP-Gele Durchflussreaktoren herstellen, die eine deutlich verbesserte Wiederverwendbarkeit gegenüber den *Mol*-Katalysatoren besaßen (**11**, **12**).^[14] Eine kreative Variante stellten die von *Barrett et al.* entwickelten „Boomerang“-Katalysatoren **13** und **14** dar.^[15] Die Anbindung von **2** und **3** an styrensubstituierte Träger erfolgte über Alkylienaustausch. Im Zuge der Reaktion trennt sich der Katalysator vom Träger, so dass die eigentliche Metathese in Lösung stattfindet. Nach der Reaktion kehrt der Katalysator wieder an den Träger zurück (release-return-Mechanismus). Die Wiederverwendbarkeit war aufgrund der geringen Stabilität der katalytisch aktiven 14 e⁻-Spezies nur mäßig, jedoch waren die Rutheniumrückstände in den Proben deutlich niedriger als bei **8**. Dieses Konzept wurde mit den Katalysatoren des *Hoveyda-Blechert*-Typs **5** erweitert (**15**).^[5, 16, 17] Durch den Chelateffekt ist das Carben langlebiger und die „Rückkehr“ an den Träger begünstigt. Als besonders effizient erwiesen sich die von *Hoveyda et al.* vorgestellten Glaspellets.^[17] Der Katalysator konnte bis zu zehn Mal wiederverwendet werden und die Handhabung war besonders einfach, da die Pellets einfach mit einer Pinzette aus der Reaktionslösung entfernt werden konnten.

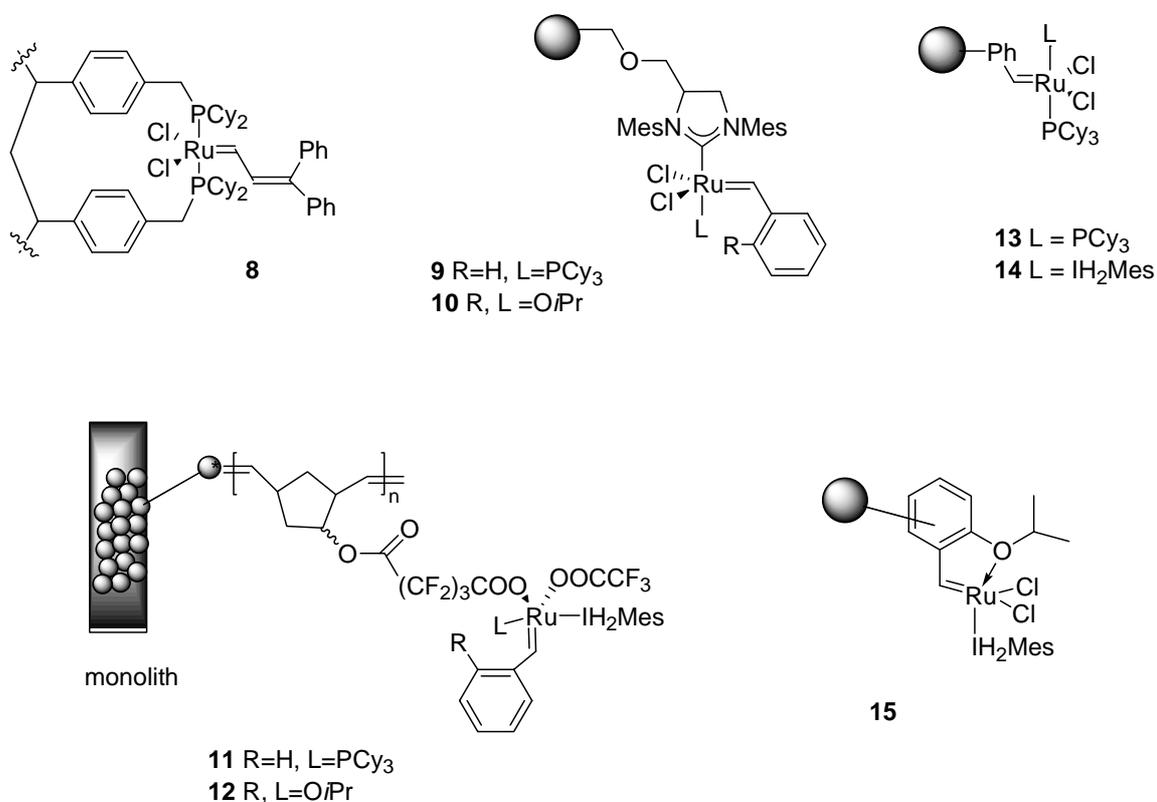


Abbildung 2: Anbindung eines Metathesekatalysators an die feste Phase.

Bei all diesen Ansätzen stellte das Ausbluten der Katalysatoren und die damit verbundenen Metallrückstände in den Produkten ein noch ungelöstes Problem dar.

2.3 Motivation und Ausgangspunkt der Arbeiten

In unserer Arbeitsgruppe war der lösliche, polymergebundene Katalysator **16** entwickelt worden (Abbildung 3).^[18] Dieser zeigte die hohe Aktivität eines homogenen Katalysators bei gleichzeitiger guter Abtrennbarkeit. Aufgrund der Struktur des Polymerrückgrats war der Rutheniumgehalt der Produkte um zwei Größenordnungen niedriger (0.004 % Ru) als bei bisher bekannten immobilisierten Katalysatoren, das

Polymer besaß also „Scavenger“-Eigenschaften. Allerdings war zur Ausfällung mindestens das Fünffache des Reaktionsvolumens an Ether nötig.

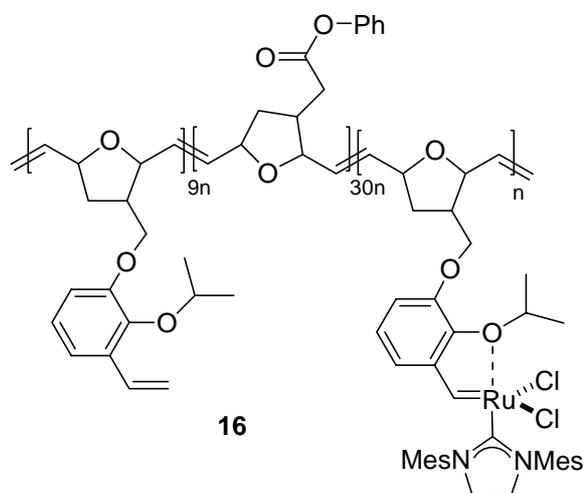


Abbildung 3: Ein löslicher, polymergebundener Bumerangkatalysator.

Ziel dieses Projektes war es nun, einen unlöslichen Katalysator mit ebendieser Polymerstruktur herzustellen, um die Vorteile der leichten Aufarbeitung (filtrieren) mit den Rutheniumfängereigenschaften des polaren Polymerrückgrats zu verbinden.

2.4 Untersuchungen zu *in situ* erzeugten, polymergebundenen Katalysatoren

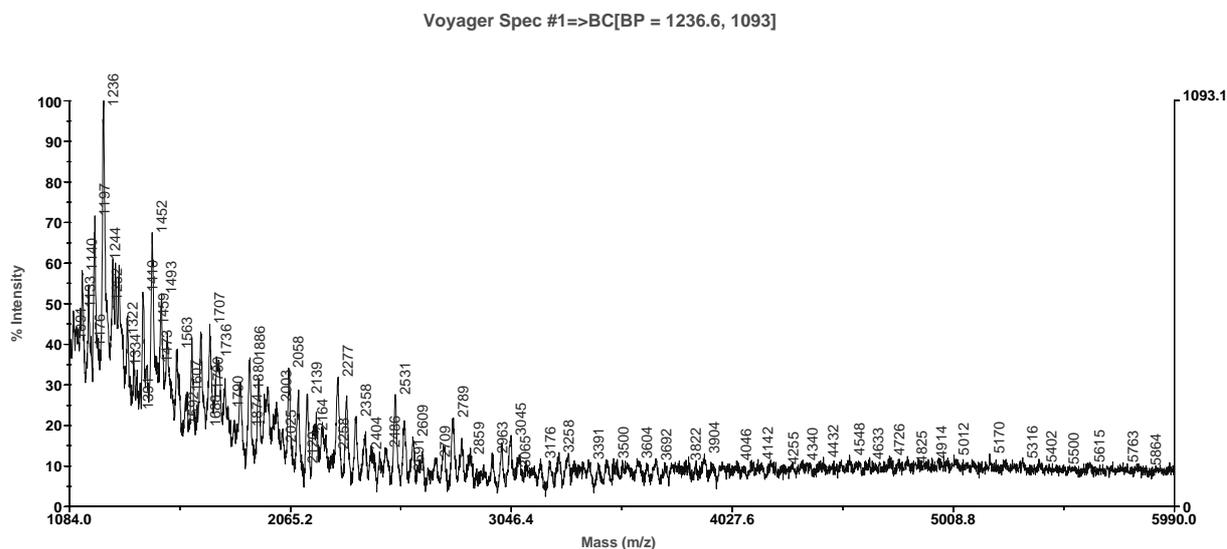
Da über das Polymer **16** bislang wenig bekannt war, musste zunächst sein Molekulargewicht bestimmt werden. Als preiswerte Standardmethoden wurden zunächst Kapillarviskosimetrie und Gelpermeationschromatographie (GPC) versucht. Die Viskosität des Polymers in Lösung erwies sich für aussagekräftige Messungen als zu niedrig. Eine Bestimmung über GPC war nicht möglich, da nach der Abspaltung des Rutheniums vom Polymer und bei dessen Aufreinigung das Polymer über die Styreneinheiten vernetzte und somit unlöslich wurde. Einzig für die Homopolymere des „Spacers“ konnten auf diese Weise Molekulargewichte zu ca. 4500 D bestimmt

2 Festphasengebundene Katalysatoren

werden (PD = 1.45), welches jeweils mit unterschiedlichen Katalysatorbeladungen (0.1 mol%, 1 mol%, 5 mol%) erreicht wurde.

MALDI-TOF-MS ist eine Methode zur Molekulargewichtsbestimmung, bei der Metalle in der Probe nicht stören, z. T. wegen der besseren Ionisierbarkeit sogar wünschenswert sind. Nachteilig ist die so genannte „high mass suppression“: der laserinitiierte Übergang kleinerer Moleküle in die Gasphase ist leichter zu bewerkstelligen als der größerer Moleküle, d. h. über die Molekulargewichtsverteilung kann ohne gleichartige Vergleichssubstanz keine quantitative Aussage getroffen werden.

Das katalysatorhaltige Copolymer konnte mittels MALDI-TOF-MS direkt vermessen werden (Abbildung 4). Eine Ionisierung des polymergebundenen Katalysators gelang nur mit der Matrix DHB und AgOTf-Zusatz. Dabei zeigte sich bei ca. zwei Monate alten Proben neben dem Hauptbereich der Signale zwischen 1 200 D und 4 000 D eine deutliche Vernetzung durch ein verbreitertes Signal bei 15 000 – 27 000 D. Frische Proben vom Vortag hingegen wiesen extrem hohe Polydispersitäten bei maximalen Molekulargewichten von 4 000 D auf. Es handelt sich also um sehr kurz-kettige Polymere mit nur ca. 10-20 Repetiereinheiten.

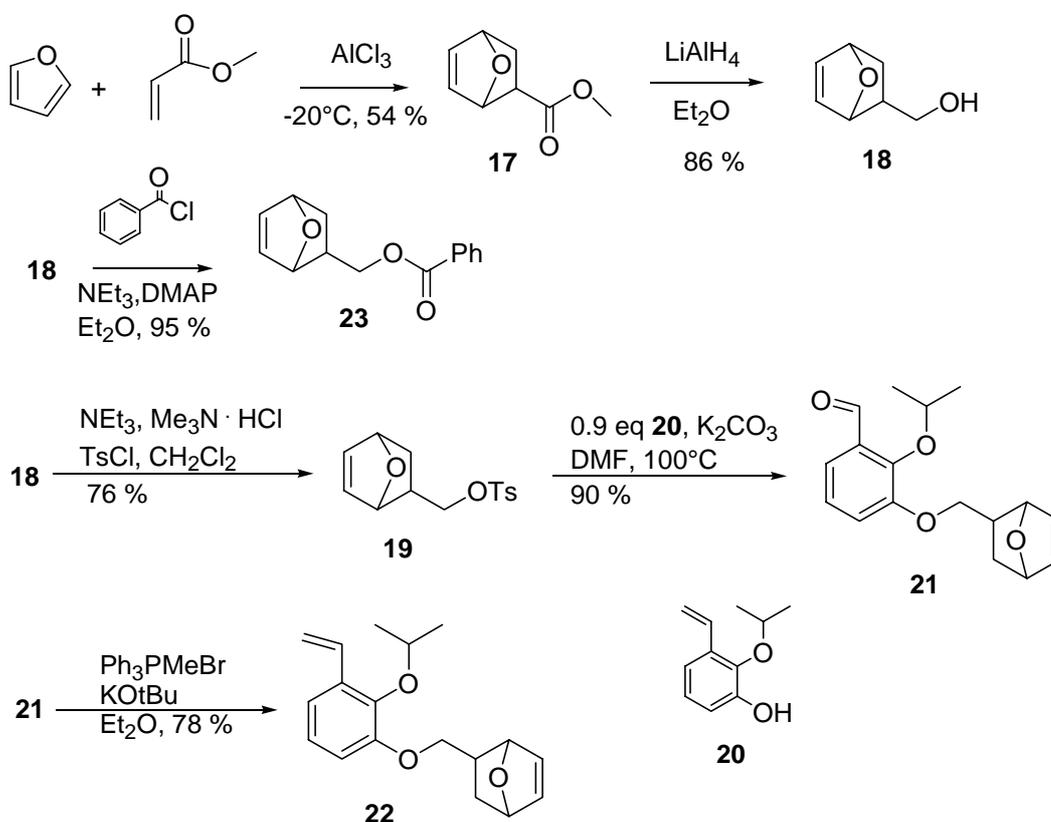


MALDI-TOF-MS: Matrix: DHB, AgOTf

Abbildung 4: Molekulargewicht des polymergebundenen Katalysators 16.

2. Festphasengebundene Katalysatoren

Für die systematischen Studien zur Heterogenisierung des Polymers wurde zunächst die Synthese des ligandhaltigen Monomers **22** optimiert (Schema 1). Durch Änderung der Reaktionsbedingungen konnte die Ausbeute bei der Reduktion des Esters **17** von 32 % auf 86 % gesteigert werden. Da das in der Literatur beschriebene Bromid unter Lichteinfluss zur radikalischen Polymerisation neigte, wurde der Alkohol **18** stattdessen in das Tosylat **19** überführt. Die Alkylierung des Phenols **20** zum Benzaldehyd **22** gelang mit 1.1 Äquivalenten **19** bei 100°C in DMF in 90 %. Die Gesamtausbeute über 3 Stufen konnte somit von 12 % (bei 3 äq Bromid) auf 59 % gesteigert werden, so dass die Monomere im Grammmaßstab verfügbar waren.

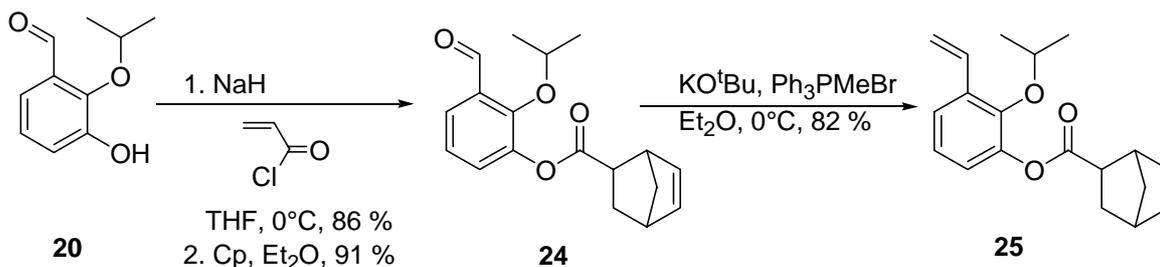


Schema 1: Optimierte Synthese der Monomere.

Zunächst wurde nach dem Prinzip der *in situ*-Erzeugung des Katalysators die Synthese unlöslicher, vernetzter Polymere angestrebt. Das Prinzip beruht auf der Polymerisation des Polymerrückgrats als Träger mit Ligandstrukturen in der Seitenkette *via* ROMP und der Anbindung des Polymerisationskatalysators an den Liganden im Eintopf-

verfahren. Der Katalysator soll dann für weitere, synthetisch interessante Transformationen genutzt werden.

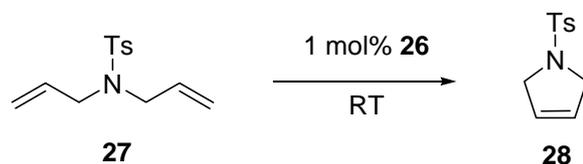
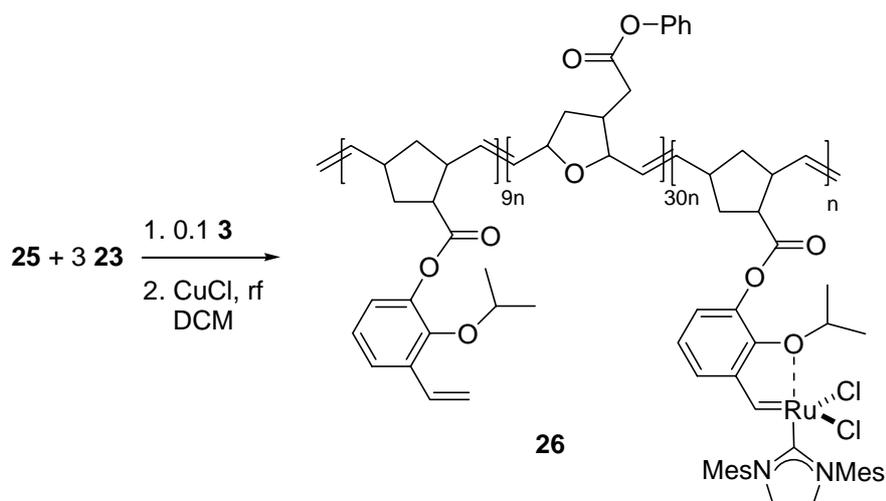
Im Hinblick auf die niedrigen Molmassen und die breite Molekulargewichtsverteilung der zuvor untersuchten Polymere, welche auf langsame Initiierung und schlechte Polymerisationspropargierung der Katalysatoren schließen lassen, wurde das von Norbornen abgeleitete Monomere **25** zum Vergleich dargestellt (Schema 2).



Schema 2: Darstellung des Monomers **25**.

Die Polymerisation *via* ROMP der Monomere **23** und **25** erfolgte komplett in Lösung, jedoch war **26** nach der Aufarbeitung in DCM nur schwach löslich. In Toluol dagegen war **26** unlöslich. Zu Testzwecken wurde die RCM von Diallyltosylamid (**27**) untersucht (Tabelle 1). In DCM konnte nur 93 % Umsatz erreicht werden, und das Polymer zeigte Quellung (Eintrag 4). In Toluol wurde keine Quellung beobachtet. In den ersten beiden Reaktionszyklen wurde mit undestilliertem Diallyltosylamid in einer Stunde ein vollständiger Umsatz erreicht, im dritten Reaktionszyklus nur noch 34 % (Einträge 1-3). Die Reaktionslösung konnte jeweils mit einer Glaspipette abpipettiert und der Katalysator gewaschen werden, bevor eine neue Substratlösung zugegeben wurde.

Im Allgemeinen handelt es sich bei Rutheniumverunreinigungen um farbige Verbindungen. Da die isolierten Produkte farblos waren, sollten diese Rückstände im Polymer verblieben sein. Dennoch ist der Katalysator vor allem durch die schlechten Ergebnisse in DCM gegenüber bekannten Katalysatoren hinsichtlich der Aktivität unterlegen.



	Zyklus	LM	t	Umsatz ^a
1	1	Toluol	60 min	> 98 %
2	2	Toluol	60 min	> 98 %
3	3	Toluol	60 min	34 %
4	1	CH ₂ Cl ₂	16 h	93 %

^a der Umsatz wurde ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt.

Tabelle 1: Testreaktionen mit Diallyltosylamid.

Im Folgenden wurde die Fällungspolymerisation unter Verwendung von vernetzenden Monomeren untersucht. Durch die Polymerisation in Anwesenheit von bifunktionalen Monomeren werden durch Querverbindung mehrerer Polymerketten höhere Molekulargewichte erreicht und damit die Löslichkeit des Polymers verringert. In Abbildung 5 sind die verwendeten Vernetzer dargestellt. Neben dem weithin eingesetztem Cyclopentadienyl-Dimer und dem *tris*(Norbornylmethoxy)methylsilan **29** wurden drei weitere Vernetzer (**30-32**) hergestellt. Das Augenmerk lag dabei auf der Struktur-erhaltung des Polymers um die „Scavenger“-Eigenschaften des polymeren Trägers zu

erhalten. Die Synthese erfolgte von den käuflich erhältlichen Dicarbonsäuren durch Umsetzung mit Oxalylchlorid zum Säurechlorid und anschließender Veresterung mit den korrespondierenden Alkoholen.

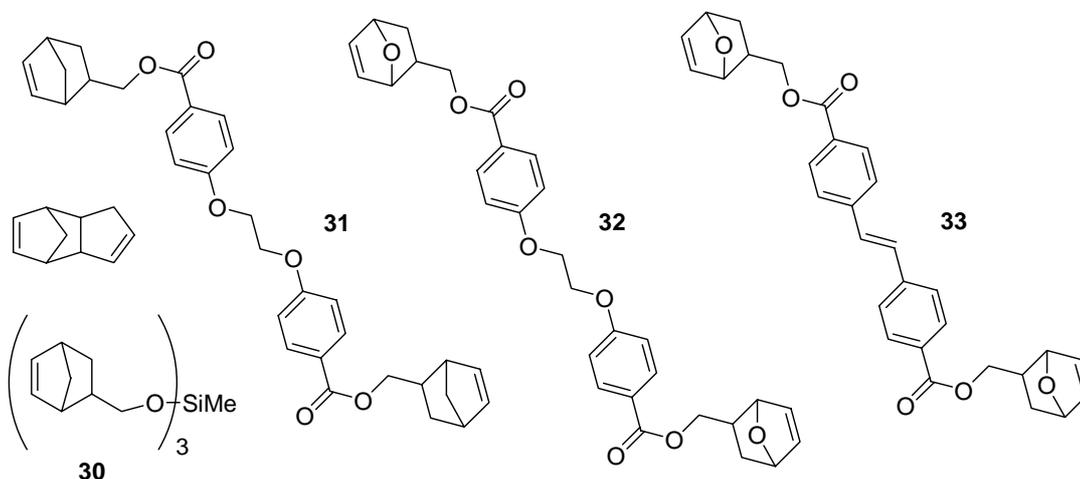


Abbildung 5: Vernetzer zur Darstellung unlöslicher Polymere.

In der Polymerisation wurden die Vernetzer in verschiedenen Gewichtsanteilen (10-70 wt%) eingesetzt, jedoch gelang in keinem der Fälle eine echte Fällungspolymerisation. Obwohl in Dichlormethan die Löslichkeit der erhaltenen Polymere gegenüber **16** geringer war, bzw. weniger Ether zur Fällung nötig war, waren sämtliche Polymere homogene Katalysatoren. Selbst bei kompletter Substitution des Benzoesäureesters **23** durch **33**, also einem Vernetzer/Ligand – Verhältnis von 3/2, wurden nur lösliche Polymere erhalten. Exemplarisch wurde für **34** ein Molekulargewichtsbereich von ca. 35 000 – 85 000 D bestimmt (MALDI-TOF-MS, Abbildung 6). Dieser liegt zwar 10-20 mal höher als beim unvernetzten Polymer, ist jedoch weit entfernt vom Bereich unlöslicher Polymere, welcher in der Größenordnung von mindestens 1 000 000 D liegt.

2. Festphasengebundene Katalysatoren

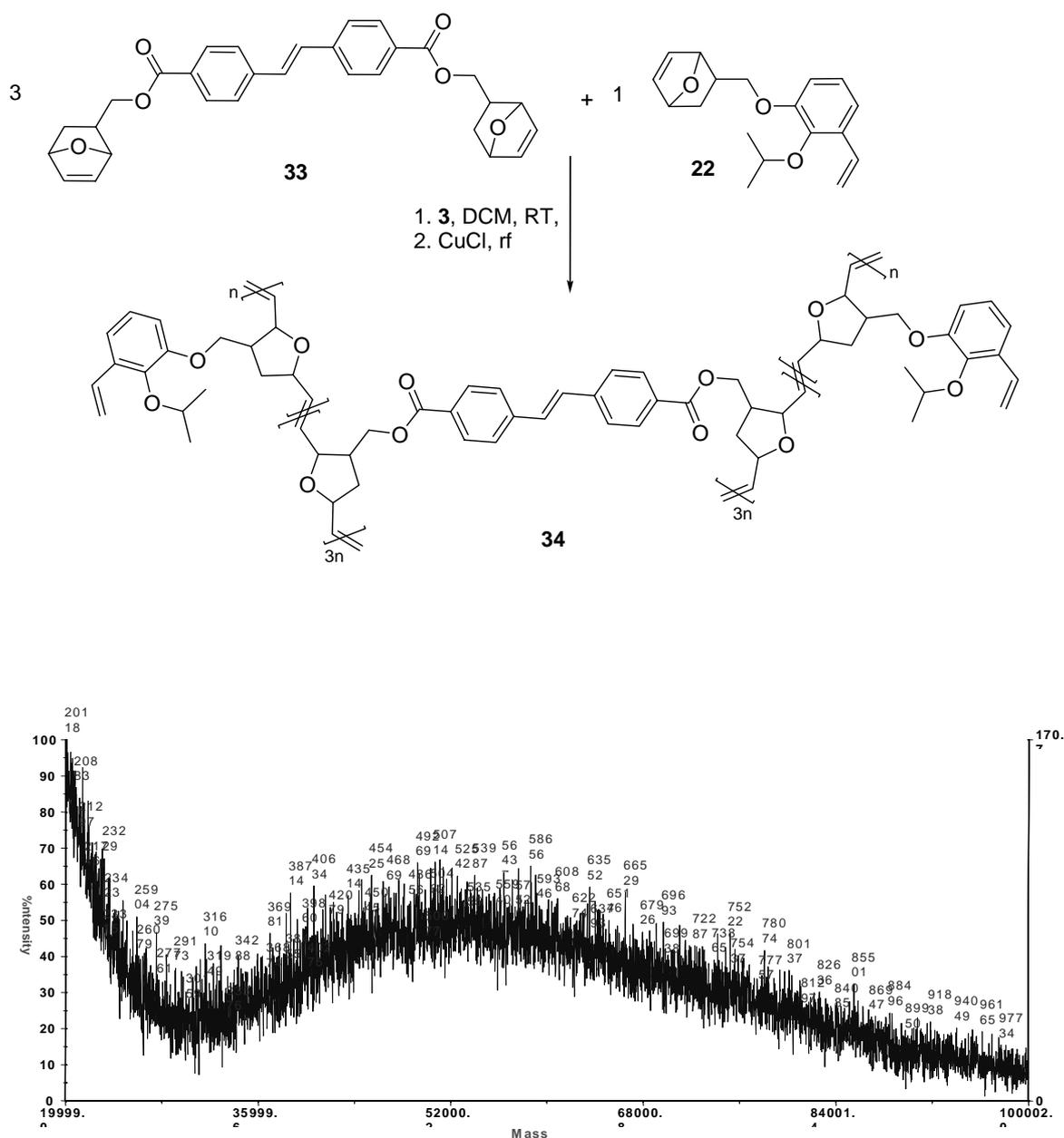


Abbildung 6: MALDI-TOF-MS eines Polymers mit **33** als vernetzendes Monomer.

Nach einiger Zeit an der Luft wurden die Polymere unlöslich, was auf eine radikalische Vernetzung der Styreneinheiten zurückzuführen ist. Da hierdurch jedoch die freien Liganden verbraucht werden, ist der Vorgang für die Katalysatorträgereigenschaften eher unerwünscht, so dass auf dieser Basis keine Katalysatoren getestet wurden.

Die Einführung der Vernetzer hatte keinen Einfluss auf die Metatheseaktivität dieser Katalysatoren in Lösung. Sie waren in der RCM mit Diallyltosylamid (**27**) mit der Aktivität des beschriebenen Boomerangkatalysators **16** vergleichbar.

Die niedrigen Molmassen und die breite Molekulargewichtsverteilung zeigten, dass es bei der Polymerisation dieser Monomere mit **3** zu Kettenübertragungsreaktionen kommt. Da zudem die Initiierung sehr langsam ist, wurde die Initiierungsgeschwindigkeit einiger Katalysatoren systematisch untersucht, um anhand der Befunde einen geeigneten Katalystor zum Erreichen hoher Molekulargewichte *via* lebender ROMP zu identifizieren.

In NMR-Kinetiken nach einer Methode von *Schrock et al.* wurde mit dem Benzoesäureester **23** die Initiierungsgeschwindigkeit verschiedener Katalysatoren relativ zur Polymerisationsgeschwindigkeit bestimmt (Tabelle 2).^[3] Dabei ist I die tatsächliche Initiorkonzentration, I_0 dessen Ausgangskonzentration, M_0 die Ausgangskonzentration an Monomer und R der Quotient aus Polymerisationsgeschwindigkeit k_p und Initiierungsgeschwindigkeit k_i . Es wurde mit dem Oxanorbonylderivat **23** bewusst ein verhältnismäßig schlecht polymerisierendes Monomer gewählt, um die unterschiedlichen Initiierungsgeschwindigkeiten besser aufzulösen. Dabei wurde festgestellt, dass **3** mit einem Wert für $R = 39 \cdot 10^3$ ein sehr langsamer Initiator ist. **7** ist nur wenig schneller. Auch **35**^[9] und der Trifluoracetatkomplex **36**^[19] sind lediglich um den Faktor 10 schneller. Einzig der Bromobispyridyl-Komplex **37**^[20] ist mit einem Quotienten R von 180 ein deutlich schnellerer Initiator. Keiner der Katalysatoren jedoch ist in der Initiierung schneller als in der Kettenpropargierung, eine unerlässliche Eigenschaft für eine quasi lebende Polymerisation, die sich durch einen Wert R kleiner eins manifestiert.

2. Festphasengebundene Katalysatoren

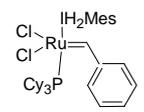
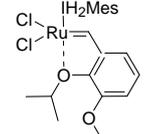
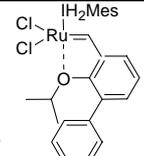
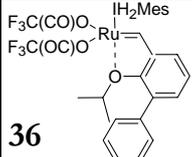
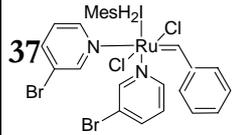
	KATALYSATOR	I/I ₀	M ₀ /I ₀	R = k _p /k _t
1		0,992	0,961	39 · 10 ³
2		0,993	0,963	
3		0,995	0,984	
4		0,993	1,032	31 · 10 ³
5		0,989	0,994	
6		1,000	1,09	
7		0,971	1,101	3,1 · 10 ³
8		0,973	1,145	
9		0,976	1,180	
10		0,984	0,693	5,2 · 10 ³
11		0,992	0,826	25 · 10 ³
12		0,892	0,792	180
13		0,872	0,810	
14		0,936	0,826	

Tabella 2: Initiierungsquotient verschiedener Metathesekatalysatoren.

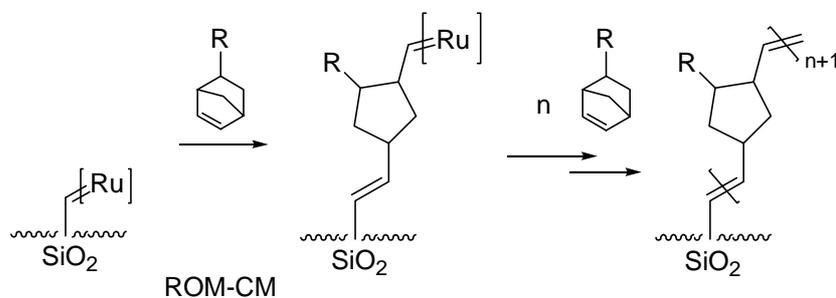
Da eine statistische Copolymerisation geplant war, diese kinetischen Daten sich jedoch nur auf ein Monomer bezogen, wurden mit **37** als schnellstem Initiator dahingehend Voruntersuchungen durchgeführt, ob eine Vernetzung ausgehend von lebenden Kettenenden nach dem Prinzip einer Tentakelpolymerisation möglich ist. Hierzu wurde die Polymerisation mit inverser Zugabe (Vorlage des Katalysators und Zutropfen des Monomergemischs) durchgeführt, um möglichst viele Ketten gleichzeitig zu initiieren. Anschließend wurde das aktive Kettenende mit AllylTMS abgefangen.

Die Analysen unterschiedlicher Polymere zeigten sehr kleine Mengen von TMS, welche am Polymer angebunden waren. Es waren also lebende Enden vorhanden, wenn auch mitnichten ausreichend, um von einer echten lebenden Polymerisation zu sprechen.

Der darauf folgende Versuch einer Vernetzung solcher lebenden Enden gelang auch nur in geringem Maße, angezeigt durch ausfallende Polymerpartikel. Ein Großteil des Polymers verblieb in Lösung.

2.5 Trägerung von Polymeren auf Kieselgel

Da die erhaltenen Polymere quellbar sind, und mit den Methoden der homogenen ROMP kein reproduzierbares, unlösliches Polymer unter Beibehaltung der „Scavenger“-Eigenschaften darstellbar war, wurde der Ansatz einer Polymerisation auf Kieselgel gewählt. Hierdurch sollten die Eigenschaften des Kieselgels (leicht filtrierbar, nicht quellbar) mit den Scavenger-Eigenschaften des Polymers **16** kombiniert werden. Als Ausgangsmaterial sollte ein über den Styrenliganden an Kieselgel gebundener Initiator dienen, um eine Polymerkette *via* ROM-CM eines gespannten Bicyklusses mit anschließender Kettenpropagierung anzubinden (Schema 3).

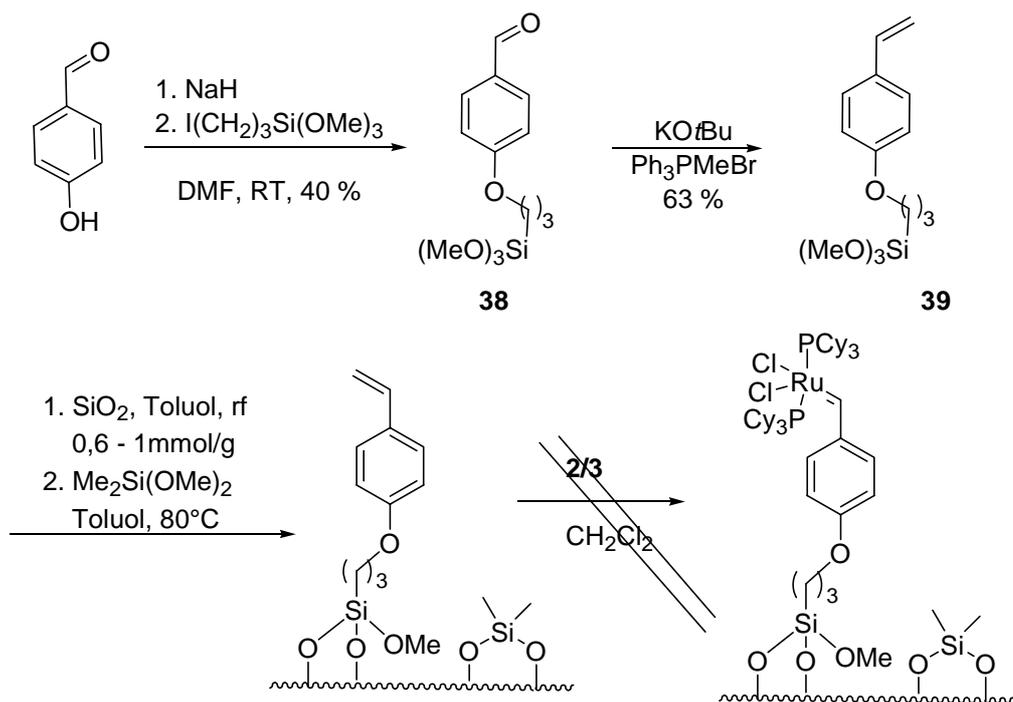


Schema 3: Prinzip der Polymerisation auf SiO₂.

In NMR-Studien wurde *p*MeO-Styren als geeigneter Ligand identifiziert. Die Synthese der silicageträgerten Variante wurde in Analogie zu **40** durchgeführt (Schema 4).^[19] *p*-Hydroxybenzaldehyd wurde mit 3-Iod-Propyltrimethoxysilan zu **38** gekuppelt. Darauf folgende Wittig-Olefinierung ergab das Styren **39** in 63 % Ausbeute. Die Kondensation auf Kieselgel erfolgte bei 110°C in Toluol mit *trans*-Stilben als internem NMR-Standard. Es wurden Beladungen zwischen 0.6 und 1 mmol/g erreicht. Die verblei-

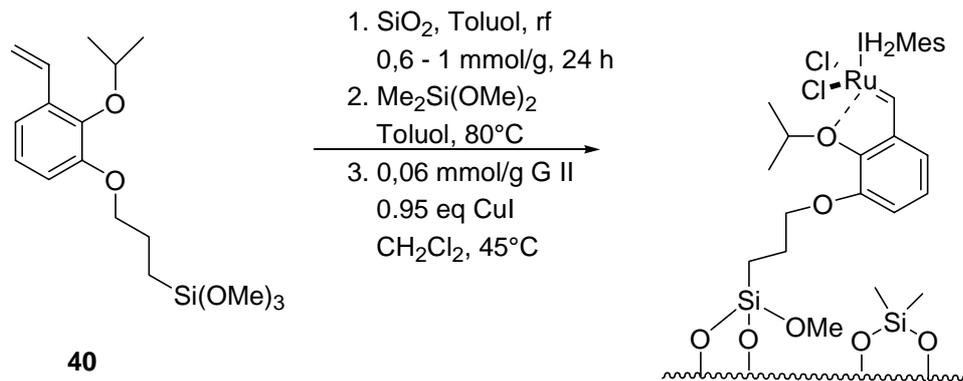
2. Festphasengebundene Katalysatoren

benden freien Hydroxygruppen auf der SiO₂-Oberfläche wurden mit Dimethyldimethoxysilan geschützt, da sich in Voruntersuchungen gezeigt hatte, dass diese den Komplex **3** zerstören.^[19] Daraufhin wurde das Material mit den Präkatalysatoren **2** und **3** jeweils bei Raumtemperatur und bei 50°C in DCM umgesetzt. Dabei wurden Katalysatormenge (0.1-5 äq) und Reaktionszeit (2 h-2 d) variiert. Die Anbindung eines Katalysators an die feste Phase gelang jedoch nicht.



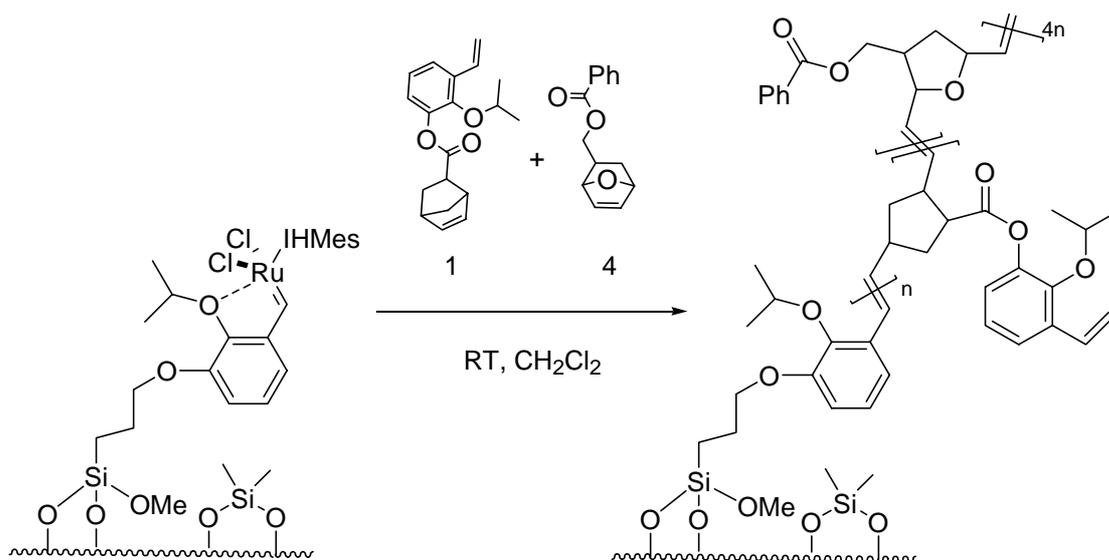
Schema 4: Versuch der Synthese eines auf kieselgelgebundenen Katalysators via Alkylidenaustausch.

Zu dieser Zeit war in unserer Arbeitsgruppe eine kieselgelgetragerte Variante des Hoveyda-Blechert-Typs entwickelt worden (Schema 5).^[19]



Schema 5: kieselgelgebundener Katalysator des Hoveyda-Blechert-Typs.

Dieser wurde nun als Ausgangsmaterial für die Pfropfpolymerisation untersucht (Schema 6). Als Testmischung dienten hierzu **23** und **25**, welches sich in Lösung als bislang bestes Monomer erwiesen hatte. Es wurden jeweils die reinen Monomere, sowie unterschiedliche Mischungen untersucht. Die Analytik erfolgte mittels IR, Elementaranalyse und doppelter Massenbestimmung (Filtrat + Kieselgel). Die Reaktionen wurden zur verlustfreien Filtration in einem Metallreaktor mit Mikrosieb durchgeführt, welcher bereits für die Präparation des Katalysatormaterials zum Einsatz kam. Es wurde jeweils 1 mol% Katalysator bezogen auf beide Monomere eingesetzt. Die Polymerisation des Oxanorborylbenzoesäureesters **23** gelang in 5 % auf der festen Phase, 95 wt% des eingesetzten Monomers wurden als Polymer isoliert (Tabelle 3, Eintrag 1). Im IR-Spektrum war die Bande des aromatischen Esters bei 1720 cm⁻¹ deutlich zu erkennen. Die abfiltrierte Substanz war vollständig durchpolymerisiert. Dies legt Kettenübertragungsreaktionen nahe, durch die der Katalysator in Lösung gelangte. Einmal in Lösung, läuft die Polymerisation in der homogenen Phase wesentlich schneller ab als an der festen Phase, so dass dies einem Kettenabbruch am Kieselgel gleichkommt. Die Pfropfung reinen **25s** gelang zu 50 % (Eintrag 4). Die Ergebnisse der Copolymerisationen lagen zwischen denen der Homopolymere (Einträge 2,3). Im IR sind deutlich die Esterbanden des aromatischen Benzoesäureesters ($\nu = 1720 \text{ cm}^{-1}$) und die des aliphatischen Esters ($\nu = 1768 \text{ cm}^{-1}$) zu erkennen. Die Intensitäten geben in etwa das Mischungsverhältnis wieder.



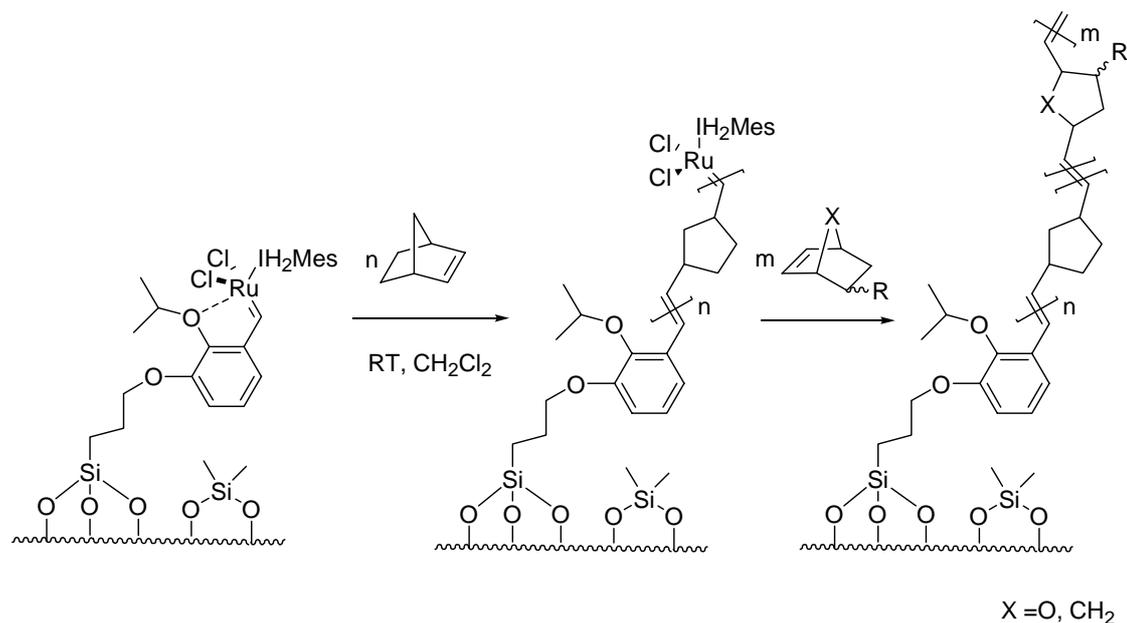
Schema 6: Propfpolymerisation auf Kieselgel.

	23:25	Δm Ligand	Einwaage Kat.
1	1:0	5 %	15 mg
2	1:1	20-25 %	30 mg
3	3:1	25-35 %	30 mg
4	0:1	50 %	16 mg

Tabelle 3: Propfpolymerisation mit unterschiedlicher Monomerzusammensetzung.

Das Material wurde anschließend auf seine metallbindenden Eigenschaften untersucht. Es gelang jedoch weder die Darstellung eines Katalysators in Analogie zu **16**, noch konnte das Material signifikante Mengen an Ruthenium binden, sondern wurde stets als reinweißes Pulver reisoliert. Der Grund dafür liegt wahrscheinlich in der schlechten Zugänglichkeit der Ligand- bzw. Oxanorbornylfunktionalitäten. Da gebrochenes Kieselgel mit undefinierten Porengrößen verwendet worden war, ist vorstellbar, dass die sehr kurzen Ketten in den Poren verknäult bleiben und somit dem Katalysator nicht zugänglich sind. Daher wurden weitere Untersuchungen mit sphärischem Kieselgel der Porenweite 300 Å (Licospher, Merck 300A, 5 μ) durchgeführt. Des Weiteren wurde in Anlehnung an Arbeiten von *Buchmeiser et al.* ein Abstandshalter aus Polynorbornen eingeführt (Schema 7).^[12] Das mit Liganden beladene und

geschützte Licrospher zeigte eine deutlich sichtbare Löslichkeit in DCM, so dass für die folgenden Untersuchungen Toluol als Lösungsmittel eingesetzt wurde.



Schema 7: Allgemeines Prinzip der Blockcopolymerisation auf Licrospher 300.

Da die kurzen Kettenlängen eine weitere Ursache für die mangelhaften Materialeigenschaften darstellten, wurde eine Reihe unterschiedlicher Monomere zum Vergleich dargestellt (Abbildung 7). Neben den bereits beschriebenen Styrenen **22** und **25** wurde noch der Norbornylether **41** dargestellt, da sich in obigen Studien Norbornene als effizientere Monomere erwiesen hatten, die Esterfunktionalität in **25** dem Polymer jedoch eine gewisse Rigidität verleiht, bei gleichzeitiger Empfindlichkeit gegenüber Hydrolyse. Von den drei Verbindungen wurden zudem die methylysubstituierten Styrene dargestellt (**42-44**). Dadurch sollte die Kettenübertragungsgeschwindigkeit über das als Ligand fungierende Styren bei Raumtemperatur vermindert werden. Ein anschließender Ligandenaustausch am Ruthenium sollte dennoch bei erhöhten Temperaturen möglich sein.

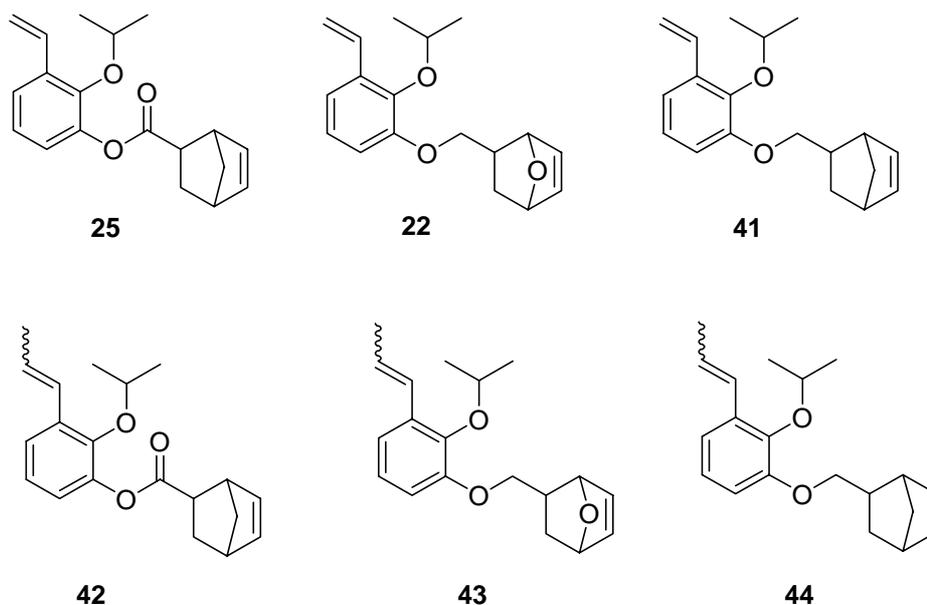


Abbildung 7: Monomere zur Blockcopfropfpolymerisation.

Die Kettenlänge des aufpolymerisierten Materials wurde über die doppelte Massendifferenz sowie Elementaranalyse bestimmt. Die IR-Spektroskopie erwies sich als geeignetes Mittel, die Menge an gebundenem Styren durch Integration der Esterbanden ($\nu = 1720 \text{ cm}^{-1}$) semiquantitativ zu vergleichen (Tabelle 3). Hierzu wurde auch reines Norbornen-gepfropftes Material hergestellt und das IR-Spektrum als Basisspektrum von den Blockcopfropfpolymeren subtrahiert (Abbildung 8). Als Vergleichssignal wurde die charakteristische aromatische Esterbande gewählt. Ihre relative Intensität gibt in guter Übereinstimmung die Menge aufpolymerisierten Materials wieder. Die Analyse des Filtrats zeigte das gleiche Verhältnis von **22** und **23**, in welchem diese eingesetzt worden waren, so dass die Menge aufpolymerisierten **23** relativ auch für den jeweiligen Liganden gilt. Um reproduzierbare Daten zu erhalten, wurden die Reaktionen im oben beschriebenen Metallreaktor durchgeführt. Das Zutropfen des Monomergemisches erfolgte durch Überdrücken durch eine GC – Kapillare. Die Tropfgeschwindigkeit konnte durch Regelung des Druckes eingestellt werden, so dass ein gleichmäßiges Zutropfen (40-50 mg/h) möglich war. So sollten Kettenübertragungen durch einen Styrenüberschuss in Lösung möglichst unterbunden werden. In Tabelle 4 sind repräsentative Ergebnisse der Pfropfpolymerisation aufgeführt. Die Δ -Werte bezeichnen die prozentualen Anteile an aufgebrachtem Material, die IR-Daten sind nach Subtraktion des rein norbornengepfropften Materials ermittelt.

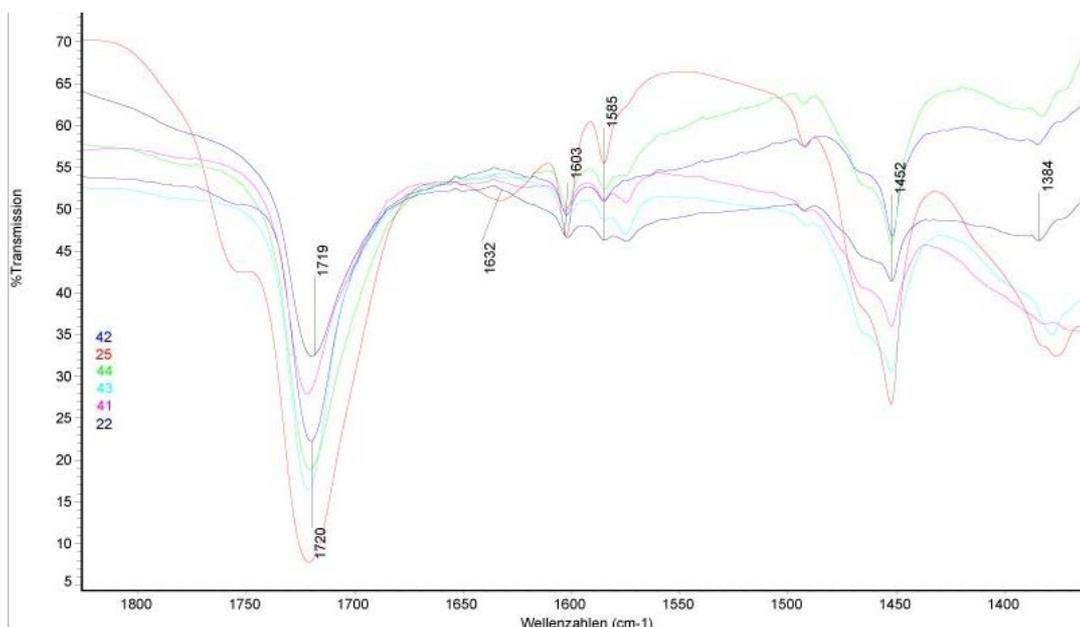


Abbildung 8: IR-Spektren der polymerummantelten Kieselgelgele.

Material	Ligand	Δm Norbonen	Δm Ligand	Einwaage Kat.	C % (EA)	Flächen- integral (IR)	Peakhöhe (IR)
45	2	50.3 %	26.5 %	50 mg	8.964	1062	39.1
46	6	47.0 %	26.7 %	40 mg	13.89	1136	42.2
47	5	60.0 %	33.3 %	30 mg	17.67	1369	38.5
48	3	26.2 %	29.0 %	30 mg	10.43	1297	38.2
49	7	79.1 %	32.3 %	26 mg	9.514	1002	38.1
50	1	89.9 %	26.9 %	30 mg	9.376	631.5	19.9

Tabelle 4: Vergleich der Polymerisation bei unterschiedlichen Monomeren.

Das Flächenintegral im IR-Spektrum, Massendifferenz und die Elementaranalyse mit 17.7 % C weisen **44** als effizientestes Monomer aus in der ROM-Pfropfpolymerisation aus. Da stets das gleiche Katalysator-Monomerverhältnis (1/100) eingesetzt wurde, ist eine größere Pfropfung im Vergleich gleichbedeutend mit längeren Kettenlängen. Allgemein lässt sich sagen, dass die Methylsubstitution die Kettenübertragung teilweise unterbindet, und norbornenabgeleitete Monomere, obwohl im Vergleich mit dem Benzoessäureester **23** im Überschuss zugegen, zu längeren Ketten propagieren.

2. Festphasengebundene Katalysatoren

Ausgehend von **44** wurde daraufhin ein Katalysator präpariert. Dabei zeigte sich, dass gegenüber der Darstellung von **16** leicht erhöhte Temperaturen nötig waren. Durch Erhitzen einer **GII (3)**-Lösung mit Material **50** für 1.5 h auf 70°C in Gegenwart von CuCl wurde ein schwach grünliches Material erhalten, welches in der RCM von Diallyltosylamid (**27**) getestet wurde. NMR-spektroskopisch konnte ein geringer Umsatz (5-10 %) festgestellt werden. Die Beladung des Materials mit Katalysator war jedoch sehr gering und deshalb auch nicht genau bestimmbar. Die Bedingungen zur Beladung erfordern eine weitere Optimierung mit größeren Mengen an Material. Im verwendete Reaktor ($\varnothing \sim 1$ cm) war, da die Polymerisation bei hoher Verdünnung erfolgen musste, eine gute Durchmischung nur bis zu einer Einwaage von ca. 40-50 mg SiO₂-gebundenem Katalysator möglich. Für eine effiziente Polymerpfropfung wäre ein größerer Reaktor erforderlich, ein Aufwand, welcher den Rahmen dieser Arbeit überstieg.

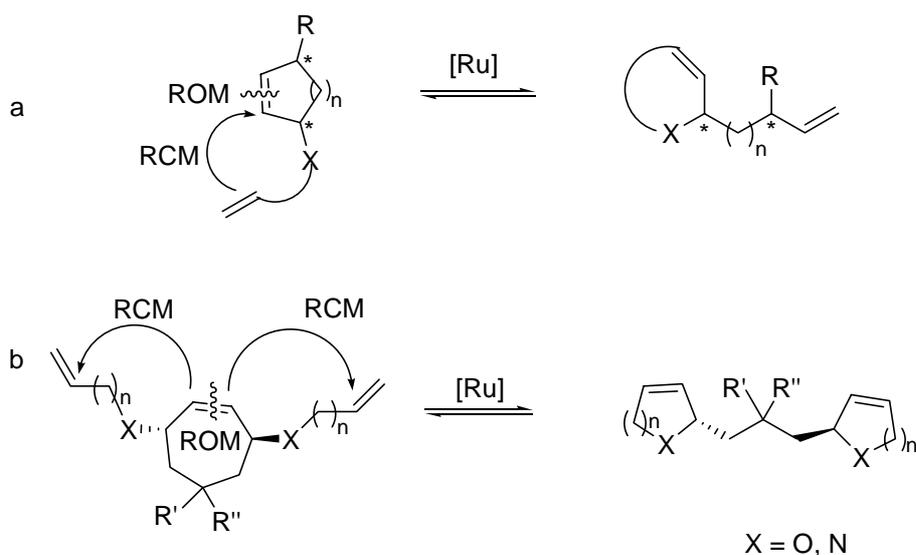
Zusammenfassend lässt sich sagen, dass verschiedene polymergebundene Katalysatoren dargestellt und auf ihre Immobilisierung hin untersucht wurden. Es gelang, von einem kieselgelgebundenen Katalysator ausgehend, SiO₂ mit kovalent gebundenem Polymer zu ummanteln. Hierbei wurden unterschiedliche Monomersysteme untersucht, wobei sich die Struktur der Monomere in der Kettenlänge des Polymers niederschlug. Das Material kann als Rutheniumfänger fungieren, wie sich durch deutliche Farbintensivierung des gewaschenen Materials nach Behandlung mit einer Rutheniumlösung zeigte. Des Weiteren wurde aus dem Material ein geträgerter Katalysator vom *Hoveyda-Blechert*-Typ dargestellt und Testreaktionen durchgeführt. Die Synthese eines Metathesekatalysators basierend auf dem entwickelten Material sollte die Anwendung der Metathese hinsichtlich Durchführung und Aufreinigung erheblich erleichtern.

3 Die diastereoselektive Ringumlagerungsmetathese

3.1 Dominoreaktionen

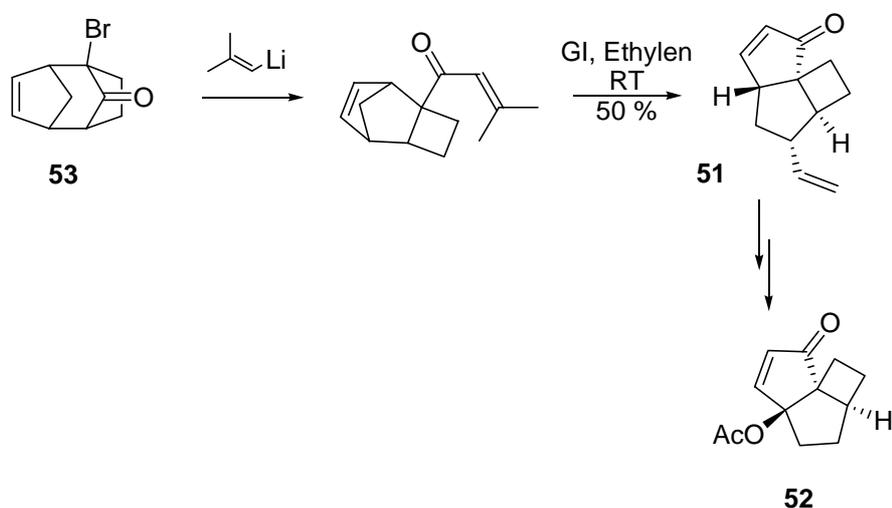
In der klassischen organischen Synthese werden Bindungen in der Regel schrittweise geknüpft. Dabei nimmt die Komplexität des Moleküls im Verlauf der Synthese langsam zu. In Dominoprozessen oder Tandemreaktionen erfolgen mindestens zwei Transformationen in einem Schritt, wobei die zweite Transformation an einer im ersten Schritt gebildeten Funktionalität erfolgt. Dominoreaktionen stellen somit eine ökonomische und elegante Methode dar, aus einfachen Vorläufern komplexe Substanzen in wenigen Schritten aufzubauen.

Reaktionssequenzen, bei denen Ringöffnungs- auf Ringschlussmetathese (ROM-RCM) oder Ringschluss- auf Ringöffnungsmetathese (RCM-ROM) folgen, nennt man Ringumlagerungsmetathese (RRM, Ring Rearrangement Metathesis, Schema 8). Die RRM wurde in Synthesen von Carbocyclen,^[21] polycyclischen Ethern^[22] und diversen anderen heterocyclischen Naturstoffen, insbesondere Piperidinen^[23] und Pyrrolidinen,^[24] angewandt.^[25] Im Folgenden soll dieses Prinzip anhand ausgewählter Beispiele erläutert werden.



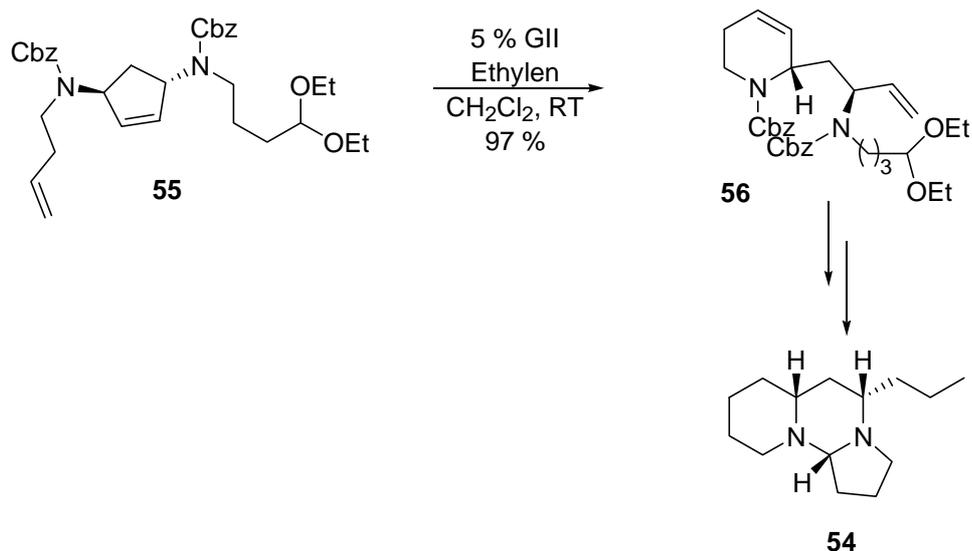
Schema 8: ROM-RCM (a) und RCM-ROM-RCM (b).

Als Triebkraft der Reaktion haben sowohl der Abbau von Ringspannung, als auch die kinetische Kontrolle durch die Bildung eines weniger reaktiven Carbens Bedeutung. Die meisten RRM werden in Gegenwart von Ethylen durchgeführt. Ethylen fungiert als finaler Kreuzpartner und setzt auf diesem Weg den Katalysator wieder frei. Des Weiteren wird der aktive Methylenkomplex gebildet und eine mögliche Dimerisierung unterbunden. Eine Vielzahl der Anwendungen der RRM beruht auf der Öffnung gespannter, bicyclischer Systeme. Ein neueres Beispiel ist die Synthese des Kohlenstoffgerüsts **51** von Tricycloclavulone (**52**) aus einem Norbornenderivat **53** durch *Harmata et al* (Schema 9).^[26]



Schema 9: Synthese von Tricycloclavulone (**52**).

Weitere elegante Anwendungen der RRM in Totalsynthesen, etwa von Piperidinen, konnten in unserer Arbeitsgruppe verwirklicht werden. Als Beispiel sei die Synthese von Tetraonerin T4 (**54**) durch ROM-RCM vorgestellt (Schema 10).^[27] Die Umlagerung des Cyclopentengerüsts **55** zum Dihydropiperidin **56** gelang unter milden Bedingungen in exzellenter Ausbeute. Die Stereozentren wurden bei der Reaktion nicht angegriffen, so dass ein vollständiger Chiralitätstransfer in die Seitenkette gelang. Wenige Stufen führten daraufhin zum Abschluss der Synthese von Tetraonerin T4.



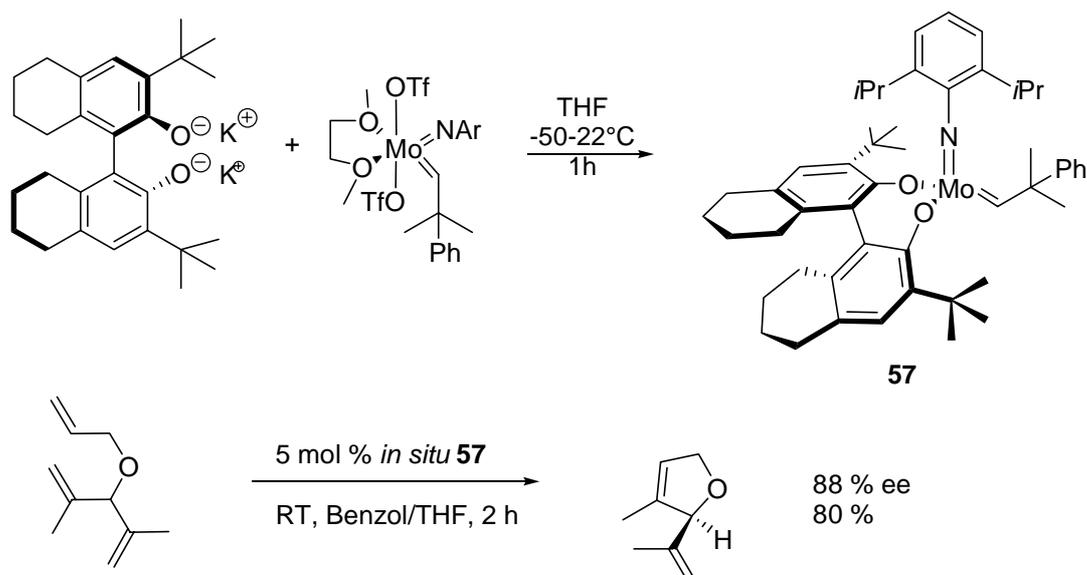
Schema 10: Synthese von Tetraopenerin T4 (54).

Auch Synthesen mit RCM-ROM-RCM sind in der Literatur beschrieben. Als Beispiel seien hier Dihydrocuscohydrin^[24] und kondensierte Polyether^[28] genannt.

3.2 Stereoselektive Metathese

Zum Aufbau von Stereozentren durch Metathese wurden bislang zwei Ansätze verfolgt: Die Umsetzung achiraler Moleküle mit chiralen Katalysatoren und diastereoselektive Ringschlussmetathesen durch Umsetzung von Substraten, welche bereits ein Stereozentrum enthalten, mit achiralen Katalysatoren.

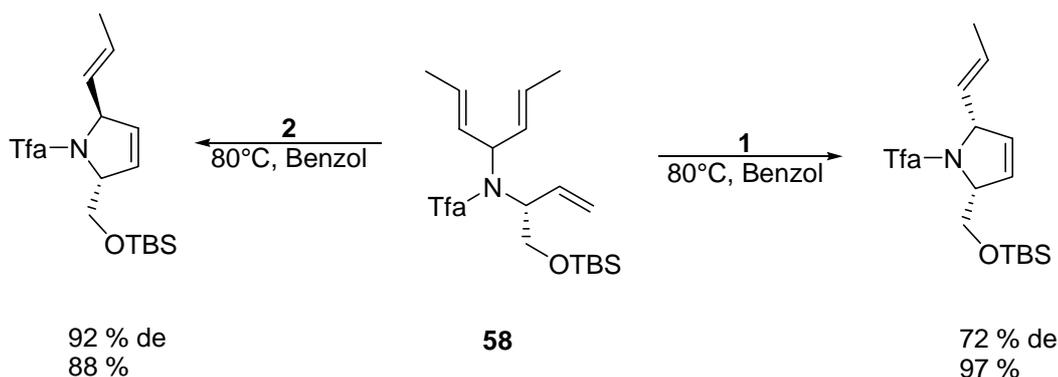
Hohe Enantiomerenüberschüsse bei guter Reaktivität und breitem Anwendungsspektrum konnten erstmals mit dem chiralen Molybdänkomplex **57** aus den Arbeitsgruppen um *Schrock* und *Hoveyda* realisiert werden (Schema 11).^[29] Durch Optimierung der Ligandensphäre und der Reaktionsbedingungen entwickelten sie einen Katalysator, welcher sich in situ aus stabilen Vorläufern erzeugen lässt, und damit aufwändige Reaktionsaufbauten hinfällig macht. Dennoch muss wegen der hohen Empfindlichkeit der Molybdänkomplexe gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit unter Inertbedingungen gearbeitet werden.



Schema 11: Asymmetrische katalytische Metathese.

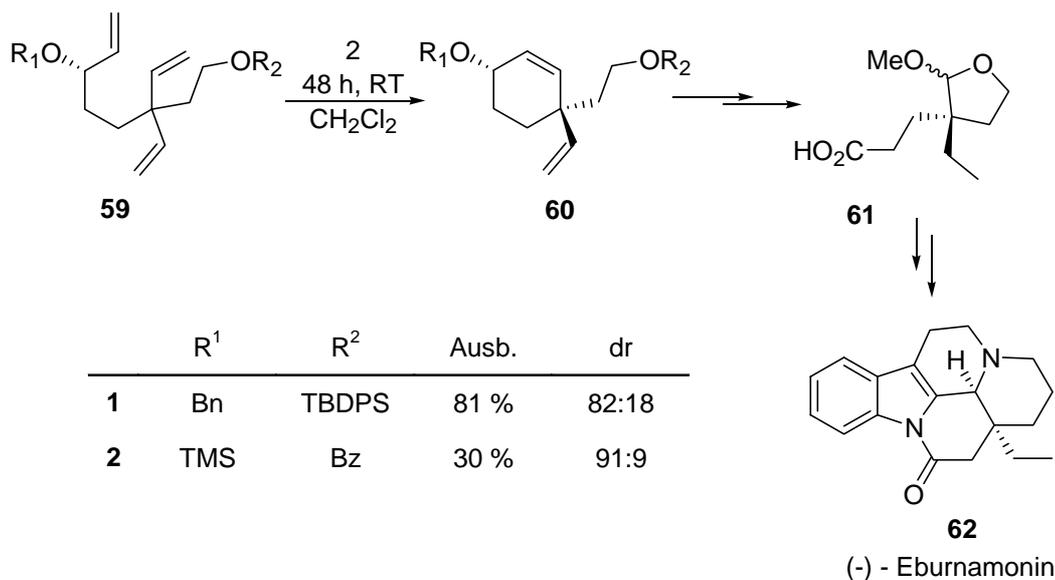
In jüngerer Zeit wurde von *Grubbs et al.* ein chiraler Katalysator auf Rutheniumbasis entwickelt.^[30] Rutheniumkatalysatoren zeichnen sich im Vergleich zu den Molybdänkomplexen durch größere Stabilität und höhere Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen aus, jedoch konnten die Selektivitäten des Molybdänkatalysators nicht ganz erreicht werden. Eine luftstabile Variante eines Rutheniumkomplexes von *Hoveyda et al.* erlaubt es, Reaktionen in undestilliertem Lösungsmittel an der Luft durchzuführen.^[5] Die Enantiomerenüberschüsse, die mit chiralen Metathesekatalysatoren erreicht werden, sind jedoch stark substratabhängig.

Über die diastereoselektive RCM wurde erstmals 1996 von unserer Arbeitsgruppe berichtet.^[31] Hierbei wurden Triene **58** eingesetzt, wobei das Substrat eine prochirale Dieneinheit und ein Stereozentrum enthält. Das Konzept setzt voraus, dass die beiden Olefine am Prochiralitätszentrum nicht miteinander reagieren und der Katalysatorangriff selektiv an der terminalen Doppelbindung am Chiralitätszentrum erfolgt (Schema 12). Dabei wurden insbesondere bei der RCM zum Aufbau Pyrrolidinen mit dem *Grubbs*-Katalysator **2** und dem *Schrock*-Katalysator **1** entgegengesetzte Selektivitäten erzielt.



Schema 12: diastereoselektive RCM.

Das Konzept fand Anwendung in der Synthese von Naturstoffen, wie z. B. (-)-Limaspermine.^[32] Shishido *et al.* gelang es mit dieser Methode sogar, prochirale quartäre Kohlenstoffe diastereoselektiv umzusetzen.^[33] Die Methode wurde in der formalen Synthese von (-)-Eburnamonin (**62**) erfolgreich angewendet, im Zuge derer der optisch aktive Trienylalkohol **59** mit einem prochiralen quartären Kohlenstoff in das enantiomerenangereicherte Cyclohexenol **60** umgewandelt wurde (Schema 13). Die Auswahl der Schutzgruppen spielte hinsichtlich Umsatz und Diastereoselektivität eine entscheidende Rolle. **60** wurde in wenigen Schritten in **61** überführt, einer bekannten Zwischenstufe in der Synthese von (-)-Eburnamonin.^[34]



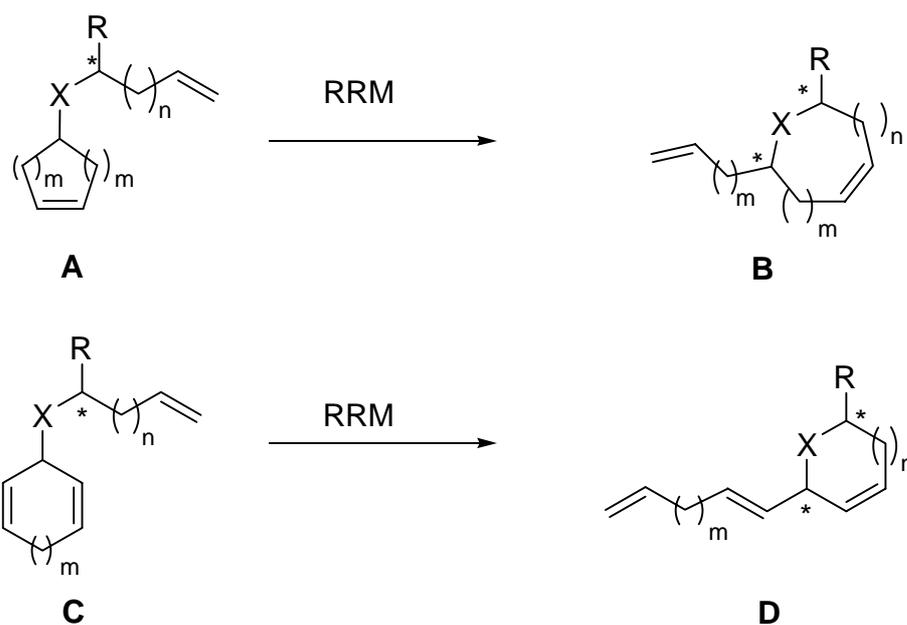
Schema 13: Diastereoselektive RCM zum Aufbau quartärer Stereozentren.

Kürzlich wurde von *Harrity et al.* über den Aufbau spirozyklischer Piperidine *via* diastereoselektiver RCM berichtet.^[35]

3.3 Motivation und Konzept

In unserer Arbeitsgruppe wurden Voruntersuchungen zur diastereoselektiven RRM durchgeführt.^[36] Aufgabenstellung dieser Arbeit war es, die Studien zu einer Methodik zu entwickeln und die Anwendungsbreite des Konzeptes zu untersuchen.

Die RRM wurde, wie im obigen Abschnitt beschrieben, in mehreren Naturstoffsynthesen erfolgreich angewandt.^[25] Unser Interesse bestand nun in der Etablierung eines neuen Stereozentrums *via* RRM in Analogie zur diastereoselektiven RCM.^[31] RRM von prochiralen Ringen mit Stereozentren in der Seitenkette wie **A** oder **C** sollten Carbo- oder Heterozyklen wie **B** oder **D** ergeben, die ein neues Stereozentrum enthalten (*Schema 14*). Die Herausforderung für einen solchen Prozess besteht darin, die Reaktion in Richtung des gewünschten Produktes zu schieben. Dabei soll das vorhandene Stereozentrum die Bildung des neuen Stereozentrums mit möglichst hoher Selektivität lenken. Aus mechanistischer Sicht kann die Reaktion sowohl an der endständigen als auch der zyklischen Doppelbindung beginnen und kann kinetisch oder thermodynamisch kontrolliert ablaufen.



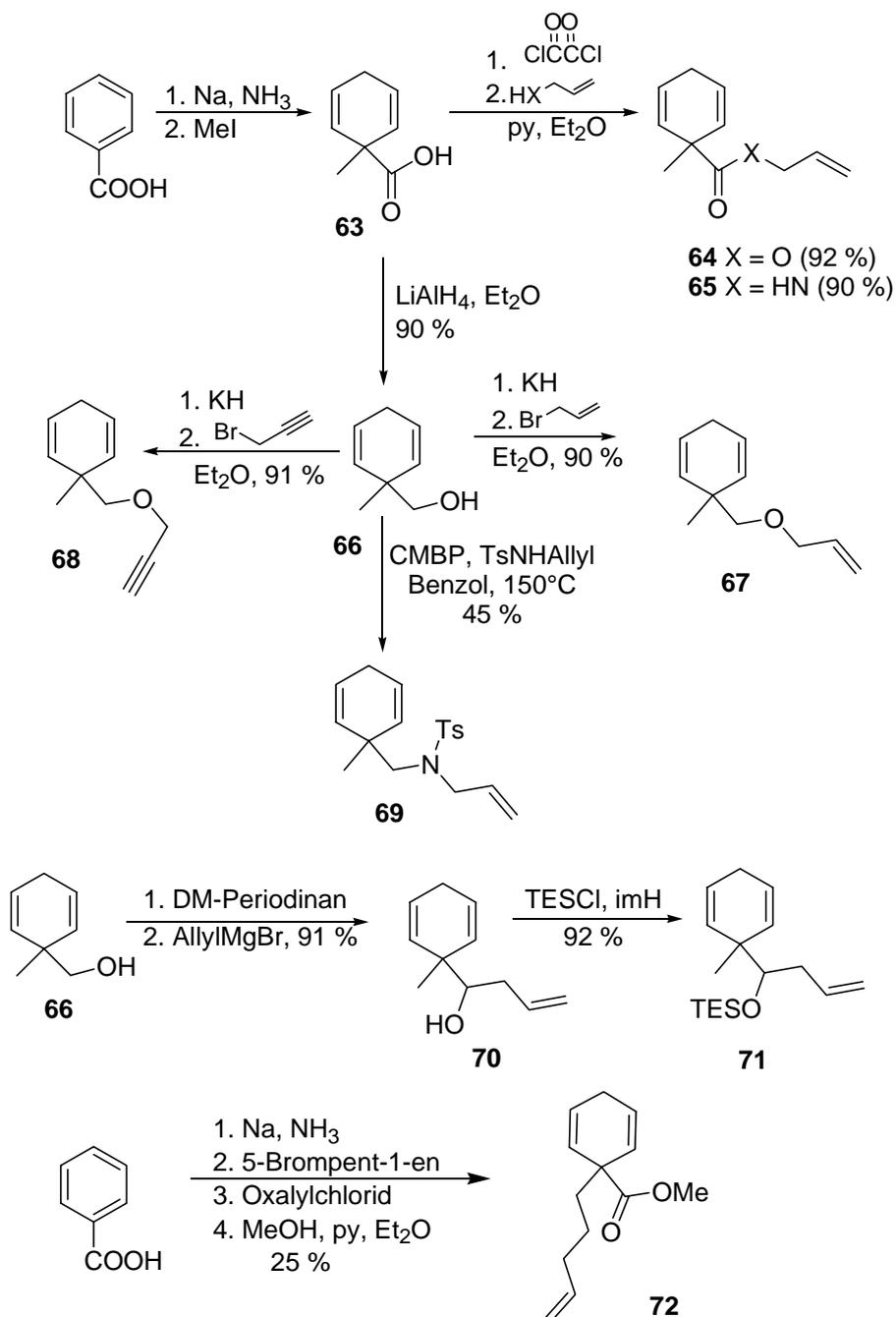
Schema 14: Konzept der diastereoselektiven RRM.

3.4 Vorstudien zur diastereoselektiven RRM

Um das Potential der diastereoselektiven RRM an Cyclohexenen zu untersuchen, wurden zunächst achirale Modellsubstanzen hergestellt und den Umlagerungsbedingungen ausgesetzt. Ausgehend von Benzoesäure wurde eine Reihe von Cyclohexadienen mit unterschiedlichen Funktionalitäten hergestellt (Schema 15). Benzoesäure wurde *Birch*-Bedingungen unterworfen, und das intermediär auftretende Carbanion wurde mit Methylodid abgefangen. Die 2-Methyl-Cyclohexadiensäure **63** wurde mit Oxalylchlorid in das Säurechlorid überführt und anschließend mit Allylalkohol in den korrespondierenden Ester **64** bzw. mit Allylamin in das Amid **65** umgewandelt. Die Reduktion der Carbonsäure zum Alkohol **66** und anschließende Veretherung nach *Williamson* mit Allylbromid bzw. Propargylbromid ergab die Metathesevorläufer **67** und **68**. Das Tosylamid **69** konnte durch *Mitsunobu*-Reaktion mit CMBP in 45 % Ausbeute aus Alkohol **66** erhalten werden^[37].

3 Die diastereoselektive Ringumlagerungsmetathese

Zur Darstellung von fünfgliedrigen Carbazyklen *via* RRM wurde der geschützte Alkohol **70** dargestellt. Hierzu wurde Alkohol **66** mit *Dess-Martin*-Periodinan zum Aldehyd oxidiert und mit Allylgrignard umgesetzt. Schützung mit TESCl führte zu **71** in 84 % Ausbeute über drei Stufen. Wurde Benzoesäure *Birch*-Bedingungen unterworfen und das Carbanion mit 5-Brompent-1-en abgefangen, so wurde die substituierte Säure erhalten, welche zu **72** verestert wurde.

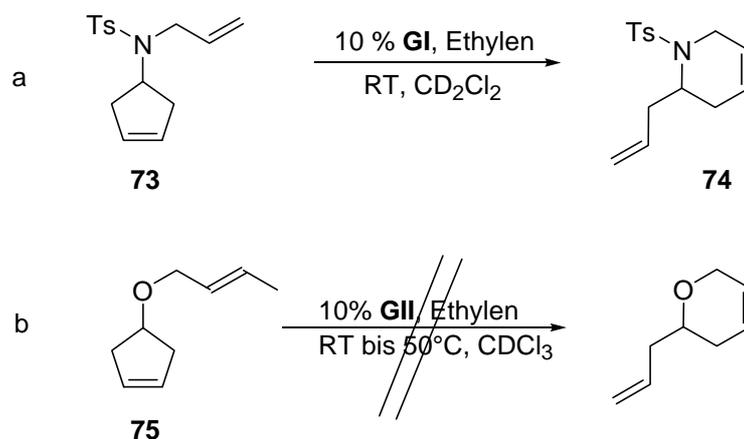


Schema 15: Darstellung verschieden substituierter Cyclohexadiene.

Es wurden verschiedene Reaktionsbedingungen zur RRM getestet. Die Substrate wurden mit den Katalysatoren **2**, **3** und **5** bei Raumtemperatur und bei 50°C behandelt. Mit den Cyclohexadienylderivaten **64**, **65**, **67**, **68**, **71** und **72** konnte kein Umsatz erzielt werden. Auch Zugabe von Ethylen und $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ ergaben keine Reaktion. Das Tosylamid **69** ergab auch in hochverdünnten Reaktionen ($c = 0.00004 \text{ M}$) polymere Produkte. Daher wurde von dieser diastereoselektiven Variante abgesehen.

Zeitgleich waren in unserer Arbeitsgruppe Untersuchungen zur Umlagerung von Cyclopenten durchgeführt worden (Schema 16a).^[36] Es zeigte sich, dass die RRM von Cyclopenten **73** zum Tetrahydropiperidin **74** möglich ist.

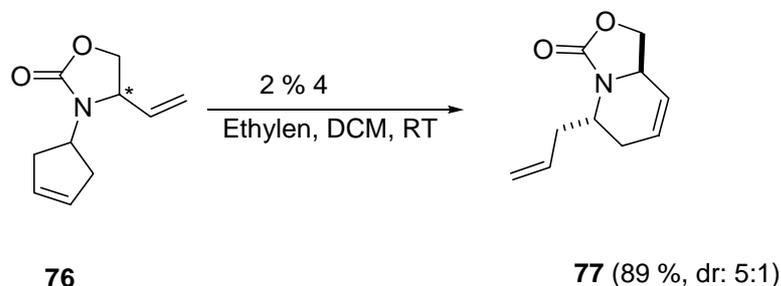
Zur Erweiterung der Methode wurde darauf aufbauend untersucht, ob auch die RRM von Substraten mit 1,2-disubstituierten Doppelbindungen, wie z.B. **75**, in der Seitenkette möglich ist (Schema 16 b). Diese stellte sich jedoch als ineffizient heraus (~15 % Umsatz).



Schema 16: Vorstudien zur dRRM.

In der Arbeitsgruppe war auch das prochirale Carbamat **76** als Substrat für dRRM hergestellt und in ersten Metathesestudien untersucht worden. Ausgehend von der Umlagerung von Carbamat **76** wurde die Methodik optimiert und erweitert (Schema 17). RRM von **76** mit 2% **2** hatte **77** in 42% Umsatz mit einer Diastereoselektivität von 5:1 (*trans*:*cis*) ergeben. Das im Unterschuss gebildete *cis*-Carbamat **76** wurde isoliert und den Metathesebedingungen erneut unterworfen. Es fand keinerlei Reaktion statt. Da keine Reisoomerisierung stattfand, wurde eine kinetische Kontrolle der

Reaktion angenommen. In dieser Arbeit konnte der Umsatz durch Verwendung des Katalysators **4** auf 89 % gesteigert werden. Mit den Katalysatoren **3** und **5** wurde nur eine Selektivität von 2:1 erreicht.

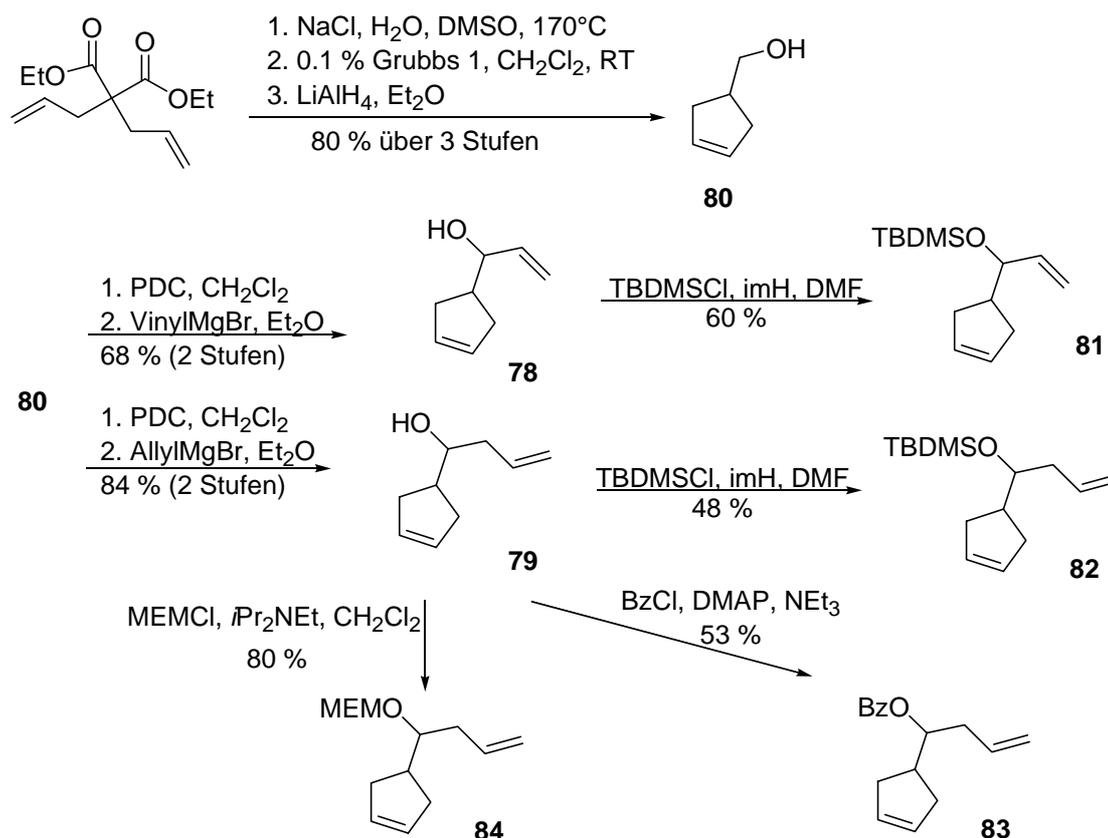


Schema 17: RRM von Carbamat **76**.

3.5 Die diastereoselektive RRM (dRRM)

Die Anwendungsbreite der Methode wurde aufbauend auf den eben beschriebenen Ergebnissen untersucht. Es wurden im Hinblick auf diese Resultate Cyclopentene wie z.B. **78** und **79** gewählt.

Die Synthese von **78** und **79** erfolgte ausgehend von Diethyldiallylmalonat, welches zunächst decarboxyliert, anschließend mit **2** zyklisiert und zu Alkohol **80** reduziert wurde (Schema 18). Die Sequenz gelang ohne Säulenchromatographie über drei Stufen in 63 % Ausbeute. Die Decarboxylierung der freien Diallylmalonsäure führte zur Doppelbindungsisomerisierung. Cyclopentenylmethanol **80** wurde mit PDC oxidiert und direkt mit Vinylgrignard mit einer Ausbeute von 68 % zu **78** bzw. Allylgrignard zu **79** (84 %) umgesetzt (jeweils über 2 Stufen, nicht optimiert). Nach Umsetzung der beiden Alkohole mit TBDMSCl erhielt man mit einer Ausbeute von 60 % bzw. 48 % die geschützten Metathesevorläufer **81** und **82**. Der Homoallylalkohol **79** wurde mit Benzoylchlorid zum Ester **83** in 53 % Ausbeute umgesetzt. Die MEM-geschützte Verbindung **84** konnte mit MEMCl und *Hünig*-Base in 80 % Ausbeute erhalten werden.



Schema 18: Synthese der Metathesevorläufer **78**, **79** und **81-84**.

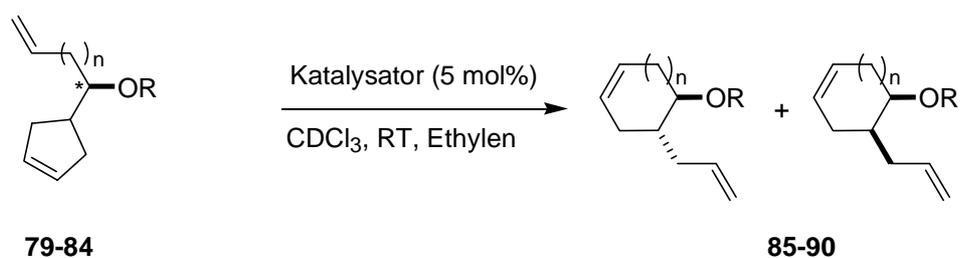
Wie erwartet sind die erzielten Umsätze und Diastereoselektivitäten katalysatorabhängig.^a Wie in den bereits beschriebenen Fällen war eine Ethylenatmosphäre notwendig, um Dimerisierung und/oder Oligomerisierung zu unterbinden und die Initiierungsgeschwindigkeit zu erhöhen. Im Folgenden werden die wichtigsten Ergebnisse exemplarisch diskutiert (*Tabelle 5*).

Es gelang, die monosubstituierten Cyclopentene **78** und **81** zu den höher substituierten Verbindungen umzulagern. RRM des freien Allylalkohols **78** mit dem Katalysator **3** ergab **85** bei 79 % Umsatz mit einem Diastereomerenverhältnis von 4:1 (*trans:cis*). Mit dem Katalysator **4** erreichte der Umsatz nur 19 %. Der TBDMS-geschützte Alkohol **81** wurden mit 5 mol% **4** zu 79 % mit der Selektivität 4:1 umgelagert, während 10 mol% **1** zu einer Selektivität von 3:1 bei 70 % Umsatz führte.

^a Die vollständige Tabelle befindet sich im experimentellen Teil, Seite 87-88.

Die Homologen dRRM-Substrate **79**, **82-84** ($n=1$) lagern zu Cyclohexenen um. Bemerkenswerterweise wird im Falle des freien Alkohols **79** das *cis*-Isomer ($dr = 3:2$) als Hauptprodukt erhalten. Um den sterischen Anspruch am Stereozentrum zu erhöhen, wurde $Ti(OiPr)_4$ zur Reaktionsmischung gegeben. Die *in situ* – Koordinierung der Alkoholfunktion mit $Ti(OiPr)_4$ führte zu einer Erhöhung der Selektivität zu Gunsten des *cis*-Produktes ($dr = 4:1$), und nicht, wie aus sterischen Gründen erwartet, zum *trans*-Produkt.

Um eine mögliche Präkoordination des Metallzentrums am Substrat *versus* sterischer Hinderung zu untersuchen, wurden die sterisch anspruchsvolle, nicht koordinierende TBDMS-Gruppe, die schwach koordinierende Benzoylgruppe und die stark koordinierende MEM-Gruppe eingeführt. Unabhängig von der Schutzgruppe wurde bei dRRM der Substrate **83**, **83** und **84** mit den Katalysatoren der zweiten Generation **3**, **5** und **6** die Cyclohexene **88-90** mit einer Selektivität von 2:1 zu Gunsten des *trans*-Produktes erhalten. Die Katalysatoren der ersten Generation **2** und **4** ergaben keine Diastereoselektivität. Eine Präkoordination des Metallzentrums fand also nicht statt.



	Edukt	Produkt	n	R	Katalysator	Umsatz ^c	trans:cis ^c
1	78	85	0	H	3	79 %	4:1
2	78	85	0	H	4	19 %	n.d.
3	81	86	0	TBDMS	4	79 %	4:1
4	81	86	0	TBDMS	1	70 %	3:1
5	79	87	1	H	3	70 %	2:3
6	79	87	1	H	3 ^b	88 %	1:4 ^a
7	82	88	1	TBDMS	3	95 %	2:1
8	82	88	1	TBDMS	2	95 %	1:1
9	84	90	1	MEM	3	95 %	2:1
10	84	90	1	MEM	2	95 %	1:1
11	83	89	1	Bz	3	95 %	2:1
12	83	89	1	Bz	2	95 %	1:1

[a] 1.5 äq Ti(OiPr)₄ wurden als Additiv zugegeben. [b] 3 % Katalysator wurden eingesetzt. [c] ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt

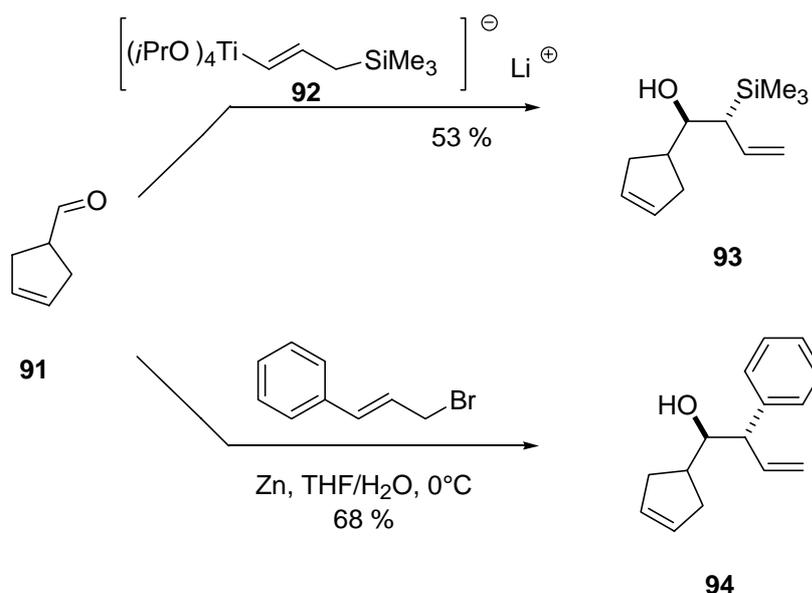
Tabelle 5: RRM carbozyklischer Substrate.

Ausgehend von den systematischen Untersuchungen wurden die Umlagerungen unter den jeweils besten Bedingungen im präparativen Maßstab durchgeführt. So konnte *trans*-**85** nach Umsatz mit 5 mol% **3** in 67 % rein isoliert werden, der TBDMS-Ether *trans*-**86** wurde in 68 % Ausbeute erhalten. Das freie Cyclohexenol **87** konnte in 80 % Ausbeute als Mischung beider Isomere erhalten werden. Die Trennung war nach Überführung in den TBDMS-Ether **88** möglich. So konnte nach Abspaltung der TBDMS-Gruppe mit *p*TsOH in Methanol das reine *cis*-**87** isoliert werden (69 % Ausbeute). Ausgehend von Silylether **82** wurde *trans*-**88** in 57 % Ausbeute isoliert.

Benzoessäureester **89** und MEM-Ether **90** wurden in 34 % bzw. 70 % als Diastereomerenmischungen erhalten.

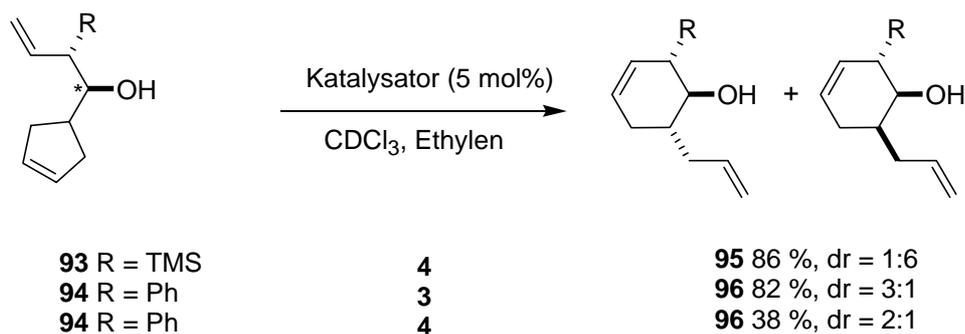
Zum besseren Verständnis der Reaktion wurde das reine *trans*-**85** den Umlagerungsbedingungen unterworfen. Es fand eine Äquilibrierung zu einer 9:2:3-Mischung (*trans*-**85**:*cis*-**85**:**78**) statt, was verdeutlicht, dass dieser Fall thermodynamischer Kontrolle unterliegt. Eine 3:2-Mischung des Cyclohexenols **87** zeigte unter den Reaktionsbedingungen mit 1.5 äq Titan-tetraisopropylat keine Äquilibrierung. Somit verläuft diese Umlagerung unter kinetischer Kontrolle.

Um die Anwendungsbreite der Reaktion weiter auszuloten, sollte ein weiteres Stereozentrum in die Seitenkette eingeführt werden. Als Beispiele wurden hierzu TMS und Phenyl als Substituenten gewählt. Die Synthese erfolgte ausgehend von Cyclopentenylcarbaldehyd **91** (Schema 19). Umsatz mit dem *at*-Komplex **92** bei -80°C führte diastereoselektiv zu *trans*-**93** in 53 % Ausbeute. Bei Temperaturen von -74°C wurde nur ein Diastereomerenüberschuss von 90 % erreicht. *trans*-**94** wurde über eine *Barbier*-artige Reaktion von Aldehyd **91** mit Zimtbromid diastereomerenrein in 68 % Ausbeute erhalten. Indium-katalysierte Varianten reagierten mit einer Regioselektivität von 3:1 zugunsten des linearen Produktes mit einer Diastereoselektivität von 10:1 (*trans*:*cis*).



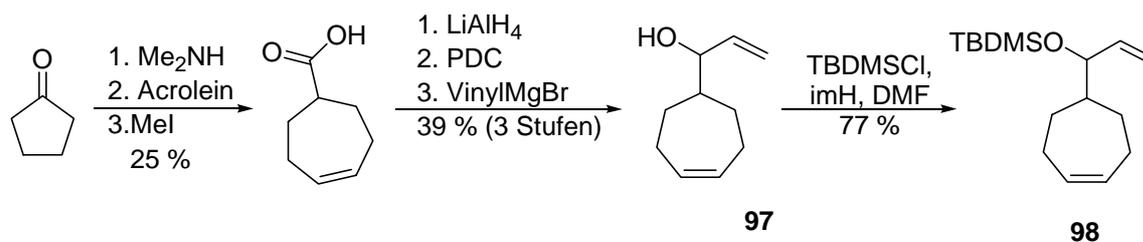
Schema 19: Synthese der Substrate mit zwei Stereozentren.

Die Stereozentren in Allylstellung zeigten einen großen Einfluss auf die Selektivität (Schema 20). Die Umlagerung des Silans **93** mit 5 mol% **4** ergab bei 86 % Umsatz die gute Selektivität von 6:1 zu Gunsten des *cis*-Produktes (**95**). Bei diesem Beispiel führten **4** und **3** zu identischen Diastereomerenüberschüssen, jedoch war der Umsatz mit ersterem deutlich besser. Die Synthese von **95** gelang mit einer Ausbeute von 40 % an reinem *cis*-Produkt. Überraschenderweise wurde bei der RRM des phenylsubstituierten Derivates **94** das *all-trans*-Produkt **96** mit einer Selektivität von 3:1 als Hauptprodukt bei 82 % Umsatz erhalten. Die isolierte Ausbeute an reinem *trans*-**96** betrug 65 %. Mit 5 mol% des Katalysators **4** wurde ein Diastereomerenverhältnis von 2:1 bei nur 38 % Umsatz erreicht. Der Zusatz von $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ führte in keinem der beiden Fälle zu anderen Selektivitäten.



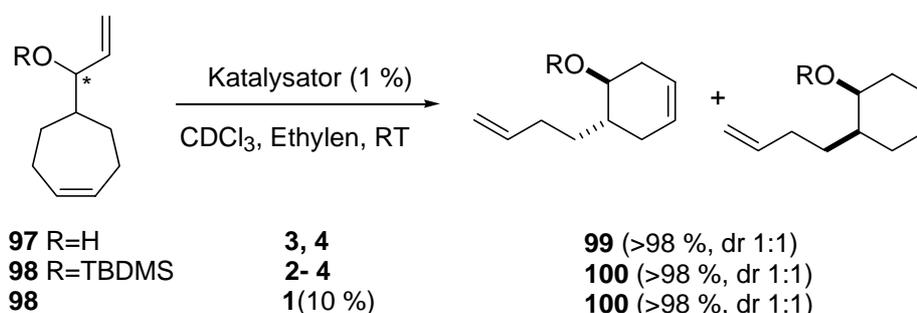
Schema 20: RRM von Substraten mit zwei Stereozentren.

Im Folgenden sollten andere prochirale Ringgrößen untersucht werden, um die Seitenkette der Umlagerungsprodukte zu variieren. Die Synthese der Cycloheptene erfolgte in 4 bzw. 5 Stufen aus Cyclopentanon (Schema 21). Dies wurde nach einer Vorschrift von *Marquardt et al.* zu Cycloheptensäure in 25 % Ausbeute umgesetzt.^[38] Eine Sequenz aus Reduktion und Oxidation, gefolgt von einer Vinylierung mittels *Grignard*-Reagenz führte zu **97** in 39 % über drei Stufen. Die Silylierung mit TBDMSCl zu **98** gelang in 77 %.



Schema 21: Synthese der Cycloheptene **97** und **98**.

Unter den getesteten Reaktionsbedingungen konnte mit keinem der beiden Substrate Diastereoselektivität erzielt werden (Schema 22). Sowohl mit 1 mol% **3** als auch mit 1 mol% **4** wurde vollständiger Umsatz zum Umlagerungsprodukt bei Raumtemperatur erzielt. Es ist zu vermuten, dass der Angriff des Katalysators an der zyklischen Doppelbindung zuerst erfolgt und das Stereozentrum sich in zu großer Entfernung befindet, um Einfluss zu nehmen. Auch die Verwendung von Ti(O*i*Pr)₄ hatte keinen Einfluss. Der freie Alkohol **99** konnte in 67 % Ausbeute als Mischung beider Diastereomere erhalten werden. Besonders effizient verlief die RRM mit dem TBDMS-Ether **98**. Die Reaktion gelang mit nur 1 % Katalysator, es wurden 97 % Produkt (**100**) als Diastereomergemisch isoliert.



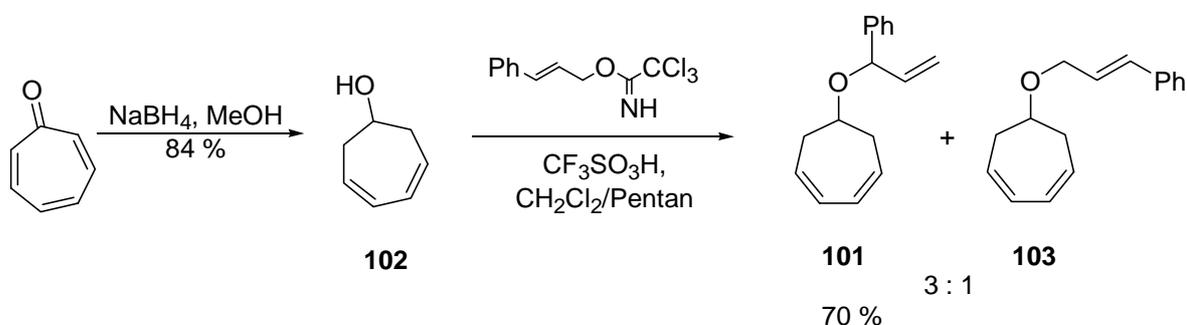
Schema 22: RRM von Cycloheptenen.

Der vielfältige Einsatz der RRM in der Naturstoffsynthese macht es erstrebenswert, auch eine diastereoselektive Variante in der Totalsynthese einzusetzen. Heterozyklen spielen als Bausteine vieler Natur- und Wirkstoffe hier eine große Rolle. Es bestand also Interesse, die Methodik bezüglich heterozyklischer Systeme auszuweiten. Im

Folgenden sollte die dRRM zu Dihydropyranen bezüglich ihrer Diastereoselektivität untersucht werden.

Bei RRM von zyklischen Dienen erwartet man im Produkt eine interne Doppelbindung in der Seitenkette. Ein Cycloheptadienylether sollte also *via* RRM zu einem Dihydropyran mit einer Butadieneinheit in der Seitenkette führen.

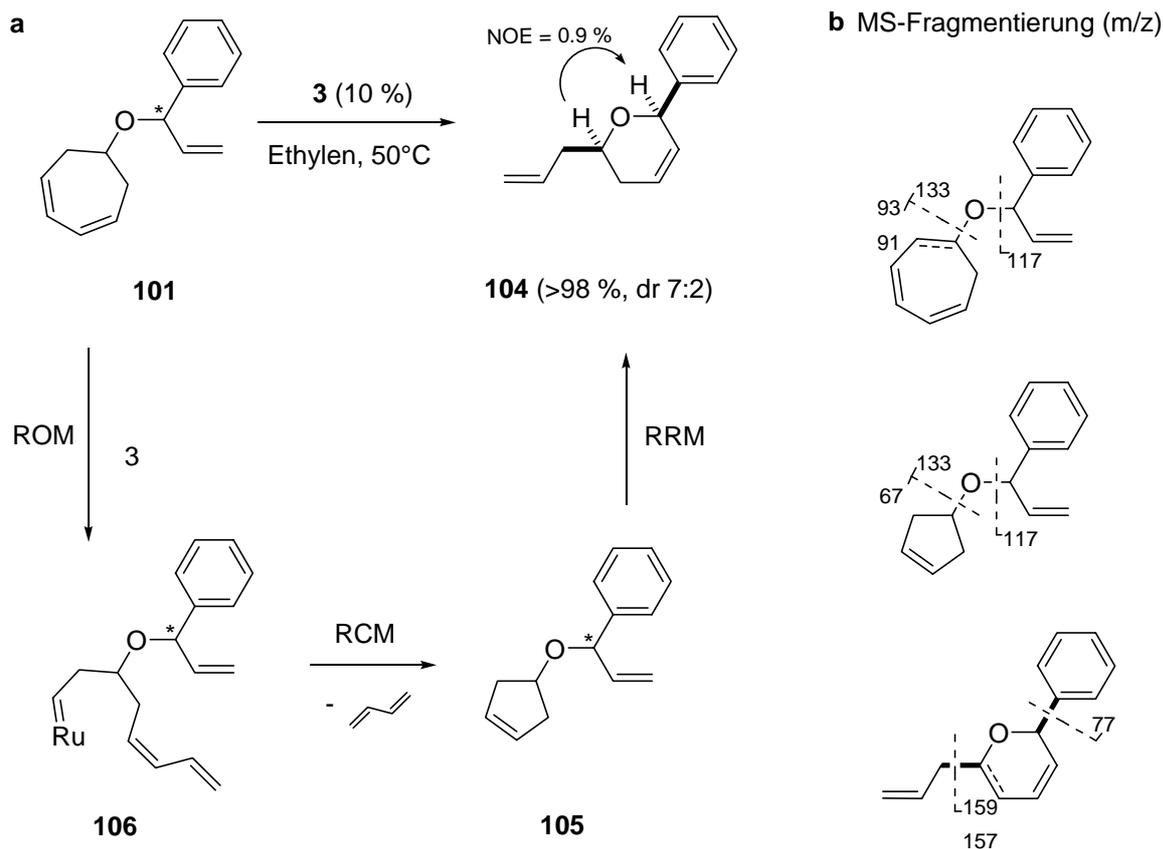
Die Synthese von **101** konnte ausgehend von Tropon in zwei Stufen realisiert werden (Schema 23). Tropon wurde mit NaBH₄ in MeOH in einer konjugierten Reduktion zum Alkohol **102** umgesetzt. Die Veretherung mit Cinnamylacetimidat gelang mit mäßiger Regioselektivität (1:3-2:3). Die klassischen Bedingungen nach *Williamson* ergaben das unerwünschte Regioisomer **103** mit einer Ausbeute von 80 %.



Schema 23: Synthese des Metathesevorläufers **101**.

Die dRRM ergab unter Verwendung von **3** das Dihydropyran **104** mit einer Selektivität von 7:2 (*cis:trans*, Schema 24a). GC-MS und ¹H-NMR zeigten Cyclopenten **105** als Zwischenprodukt. Das Fragmentierungsmuster konnte eindeutig den Verbindungen **104** und **105** zugeordnet werden (Schema 24b). Als plausibler Mechanismus erscheint daher der Angriff des Katalysators am endozyklischen Butadien zum Intermediat **106**. RCM unter Abspaltung von Butadien führt dann zum neuen, prochiralen Substrat **105**, welches zu **104** umlagert.

Das Dihydropyran **104** konnte in 57 % Ausbeute als reines *cis*-Isomer isoliert werden. Die Konfiguration wurde mittels einer selektiven NOE-Messung der beiden axialen 1,3-Protonen bestimmt (0.9 % NOE).



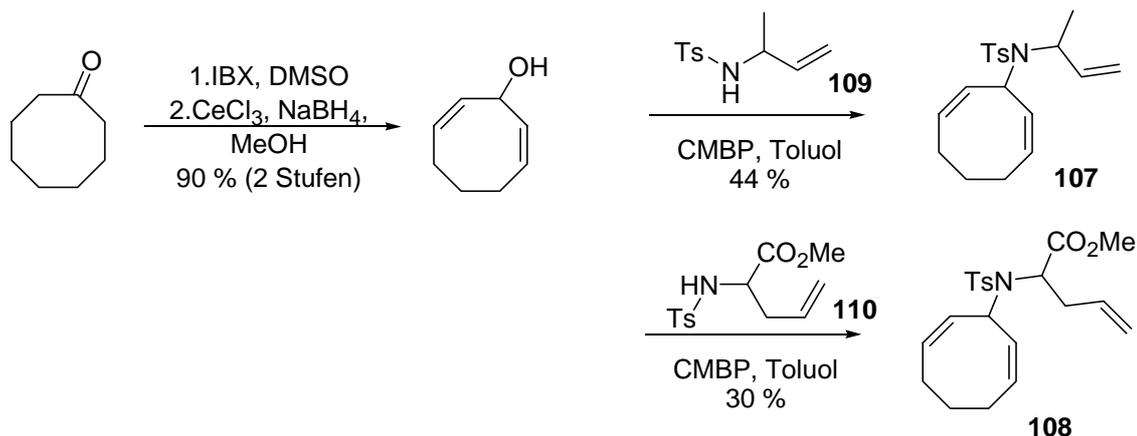
Schema 24: RRM zu Dihydropyranen.

Die Ringkontraktion verläuft auch mit 3,5-Cycloheptadienol zu Cyclopentenol mit 5 mol% **3** in Ethylenatmosphäre bei 45°C mit 80 % Umsatz.

Die regioselektive Veretherung mit Cyclopentenol in analoger Weise gelang nicht. Auch verschiedene andere Methoden scheiterten. Die Synthese und die direkte dRRM von Cyclopentenylethern zu Dihydropyranen wird in Kapitel 3.6 im Rahmen der Studien zur Totalsynthese von (-)-Centrolabin näher untersucht.

Im Hinblick auf die Synthese von Pyrrolen und Piperideinen als wichtige Zwischenstufen in der Naturstoffsynthese lag der Fokus nun auf der Anwendung der dRRM zur Darstellung von Stickstoffheterozyklen.^[39] Neben Carbamat **77** sollten nun auch fünfgliedrige Ringe sowie Variationen in der Seitenkette erzielt werden. Im Hinblick auf die oben beschriebene Ringverengung wurden nun 1,4-Cyclooctadiene untersucht, welche eine derartige Ringkontraktion nicht eingehen können. Ausgehend von Cyclooctanon wurde nach einer Methode von *Nicolaou et al.* 1,4-Cyclooctadienon in 90 % Ausbeute hergestellt (Schema 25).^[40] Reduktion unter *Lucho*-Bedingungen ergab

1,4-Cyclooctadienol sauber und in quantitativer Ausbeute, welches wegen seiner Oxidationsempfindlichkeit sofort weiterverarbeitet wurde. *Mitsunobu*-Reaktion mit CMBP in Analogie zu einer Vorschrift von *Ito et al.* führte zu den Tosylamiden **107** und **108** in 30 % bzw. 44 % nicht optimierter Ausbeute.^[37] Die Kupplungspartner **109** und **110** konnten in jeweils zwei Schritten nach beschriebenen Vorschriften erhalten werden.

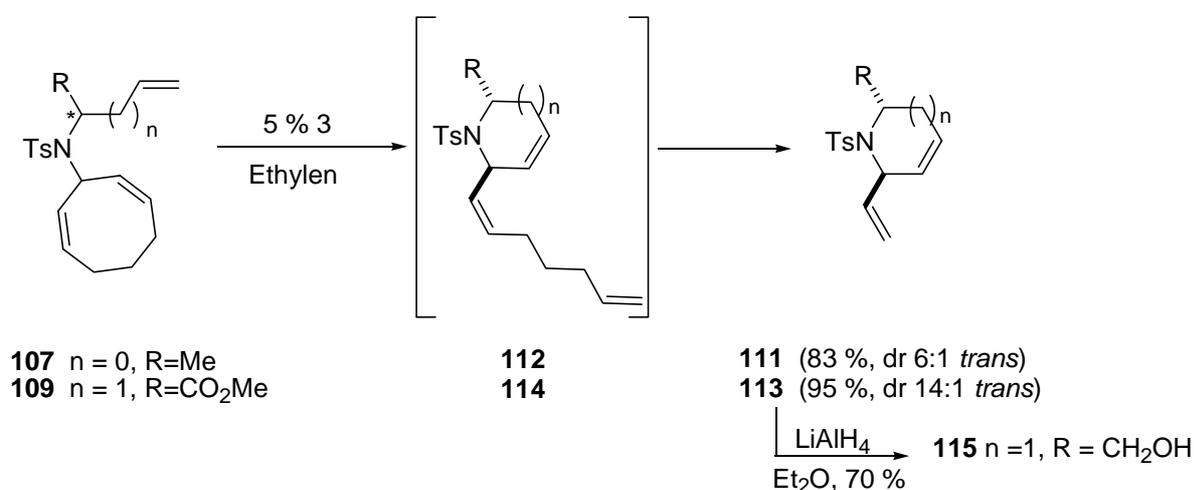


Schema 25: Darstellung der Tosylamide **107** und **108**.

Cyclooctadien **107** konnte unter Verwendung von **3** zu Dihydropyrrol **111** mit der guten Selektivität von 6:1 (*trans*:*cis*) umgelagert werden (Schema 26). Dabei entsteht zunächst das direkte Umlagerungsprodukt **112** mit einem 1,6-Dien in der Seitenkette. Diese Kette wird entweder durch Kreuzmetathese mit Ethylen oder durch RCM unter Abspaltung von Cyclopenten abgespalten. Die Katalysatoren der ersten Generation ergeben Mischungen aus **111** und **112**. Durch Vergleich der ¹H-NMR- Daten mit den beschriebenen Daten der *cis*-Verbindung wurde dem Hauptprodukt die *trans*-Konfiguration zugeordnet. Damit eröffnet die dRRM einen Zugang zu *trans*-Dihydropyrrolen, während die *cis*-Produkte *via* palladiumkatalysierter Zyklisierung nach *Oshima et al.* erhältlich sind.^[41] *Donohoe et al.* berichteten über die Synthese BOC-geschützter Dihydropyrrole beider Konfiguration durch *Birch*-Reduktion, jedoch wurden keine Vinyl derivative erhalten.^[42] Die isolierte Ausbeute an **111** betrug 50 %.

Piperidein **113** wurde durch dRRM mit **3** das vom Allylglycin abgeleiteten Cyclooctadiens **108** in exzellenter Selektivität (*dr* = 14:1) bei beinahe quantitativem Umsatz

erhalten. Auch hier wurde bei Verwendung von **3** die Seitenkette eliminiert. Mit den Katalysatoren der ersten Generation wurden Produktgemische aus **113**, dem Umlagerungsprodukt mit Seitenkette **114** und nicht weiter definierten Produkten, wahrscheinlich Dimeren und Oligomeren, erhalten. Die Konfigurationsanalyse erfolgte anhand der Kopplungskonstanten. Ein NOE der 1,3-Protonen konnte weder beim Ester **113** noch beim Alkohol **115** detektiert werden, während bei entschütztem *cis*-**77** ein deutlicher NOE gemessen worden war.^[36] Dem Produkt wurde die *trans*-Konfiguration zugeordnet. Die Präparation reinen **113s** gelang in 70 % isolierter Ausbeute.

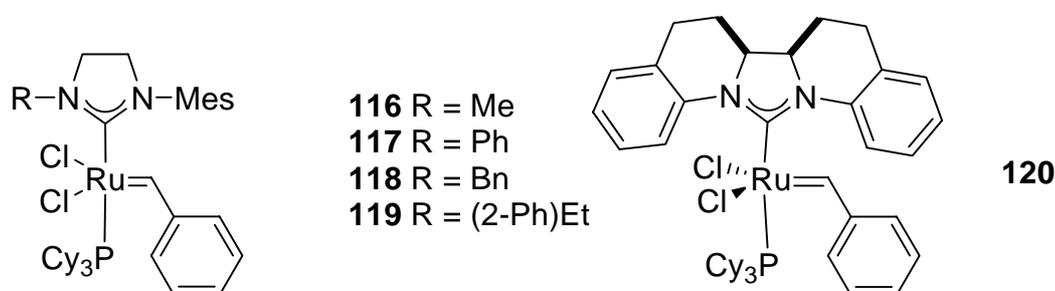


Schema 26: RRM von Cyclooctadienen.

Die Ergebnisse deuten auf einen sterischen Einfluss des „stationären“, am Metallzentrum verbleibenden NHC-Liganden hin. Katalysatoren der zweiten Generation lieferten bei den meisten Beispielen bessere Diastereoselektivitäten als jene der ersten Generation. Dies steht in Einklang mit dem größeren sterischen Anspruch des IH_2Mes -Liganden gegenüber Tricyclohexylphosphin. Der ebenfalls untersuchte *Schrock*-Katalysator besitzt ebenfalls sterisch anspruchsvolle Liganden und lieferte dementsprechend mit **3** vergleichbare Selektivitäten.

Während der Durchführung dieser Arbeiten wurden in unserer Arbeitsgruppe von Dipl. Chem. *Kati Vehlou* neue Katalysatoren vom Typ der zweiten Generation mit modifizierten NHC-Liganden dargestellt. Hierbei wurden sowohl sterisch besonders anspruchsvolle als auch unsymmetrisch substituierte Carbene untersucht. Es lag also nahe, auch diese Katalysatoren in der diastereoselektiven RRM zu testen. Ausgewählt

wurde hierzu mit **82** ein Substrat, welches mit den käuflichen Katalysatoren nur mäßige Diastereoselektivitäten lieferte, sowie einige repräsentative Beispielstrukturen (Tabelle 6). Es zeigte sich, dass die Selektivitäten bei Umlagerungen, welche mit **3** mit zufriedener Selektivität verliefen, eher mäßig waren, wohingegen für **82** die Katalysatoren **116-120** in Abhängigkeit von ihrer Struktur ausgezeichnete Diastereomerenüberschüsse lieferten. Ein deutlicher Trend in Abhängigkeit von der Carbenstruktur wurde offensichtlich. So wurde für **82** mit Katalysator **116** eine Selektivität von 3:1 erreicht, die mit ansteigendem sterischen Anspruch des Carbens stieg über 4:1 (**118**), 7.5:1 (**119**) auf 9:1 (**120**) bei akzeptablen Umsätzen. Bei Allylether^b **125** zeigte sich der gleiche Trend, jedoch waren die Selektivitäten allgemein niedriger als mit **3**.



	Substrat	Haupt- produkt	Katalysator					3
			116	117	118	119	120	
1	 82	<i>trans</i>	84%	8%	85%	73%	58%	95%
			3.2:1	n.d.	3.8:1	7.7:1	9.1:1	2:1
2	 81	<i>trans</i>	50%	-	50%	-	-	87%
			3:2	-	3:2	-	-	4:1
3	 125	<i>cis</i>	10%	-	84%	59%	k.U.	>99%
			n.d.	-	2.2:1	3.2:1	-	4:1
4	 76	<i>trans</i>	66%	-	66%	-	-	>99%
			1:1	-	1:1	-	-	2:1

Tabelle 6: RRM mit nicht symmetrischen Katalysatoren.

^b Zur Darstellung und weitergehenden Untersuchungen siehe Kapitel 3.6: Die Synthese von (-) Centrolabin.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das neue Konzept der diastereoselektiven Ringumlagerungsmetathese zu einer Methode entwickelt wurde. Dabei wurde ein großer Einfluss des Substitutionsmusters des dirigierenden Stereozentrums beobachtet. Umsätze und Diastereoselektivitäten waren auch abhängig vom jeweils eingesetzten Katalysator.

Mit der Methode konnten höher substituierte Carbazyklen sowie 2,5-Dihydropyrane, Pyrrole und Piperidine in mäßigen bis exzellenten Diastereoselektivitäten hergestellt werden. Mit ihrer breiten Einsatzmöglichkeit hinsichtlich der Substratstruktur stellt die dRRM eine gute Alternative zu den bisherigen Methoden dar. Sie eröffnet einen effizienten Zugang zu komplexen Ringstrukturen und kann in der Natur- und Wirkstoffsynthese zum Einsatz kommen.

Im nachfolgenden Kapitel wird ein Beispiel zur Anwendung der Methode in der Totalsynthese vorgestellt.

3.6 Die Synthese von (-)-Centrolobin *via* dRRM

(-)-Centrolobin wurde aus dem dem Hirnholz von *Centrolobium Robustum* (Porcupine tree) und aus dem Stamm von *brosinum potabile* isoliert (Abbildung 9).^{143,}
^{44]} (-)-*Centrolobin* **121** und das verwandte (-)-*des*-Methyl-*Centrolobin* **122** zeigen antibiotische Aktivität gegen *leishmania amazonensis promastigotes*, einen Parasiten, der durch Stiche der Sandmücke übertragen wird und Leishmaniasen auslöst, ein in Brasilien weit verbreitetes Krankheitsbild. Die Symptome erinnern anfänglich an Malaria. Wenn die Haut angegriffen wird, treten lepröse Geschwüre (Orientbeulen) auf. Diese Verwechslungen führen oft zur falschen Behandlung. Die meist verwendeten Medikamente, pentavalente Antimonverbindungen, haben starke Nebenwirkungen. Auch wird eine Resistenzbildung der Erreger bei mehrmaliger Behandlung beobachtet. (-)-Centrolobin ist nachgewiesenermaßen wirksamer Bestandteil eines Kräutertees aus der Rinde von *Centrolobium Robustum*, der von den amazonischen Urvölkern gegen verschiedene Gebrechen angewandt wird.

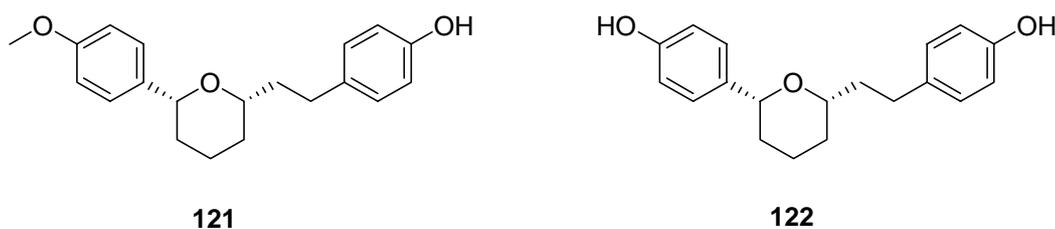


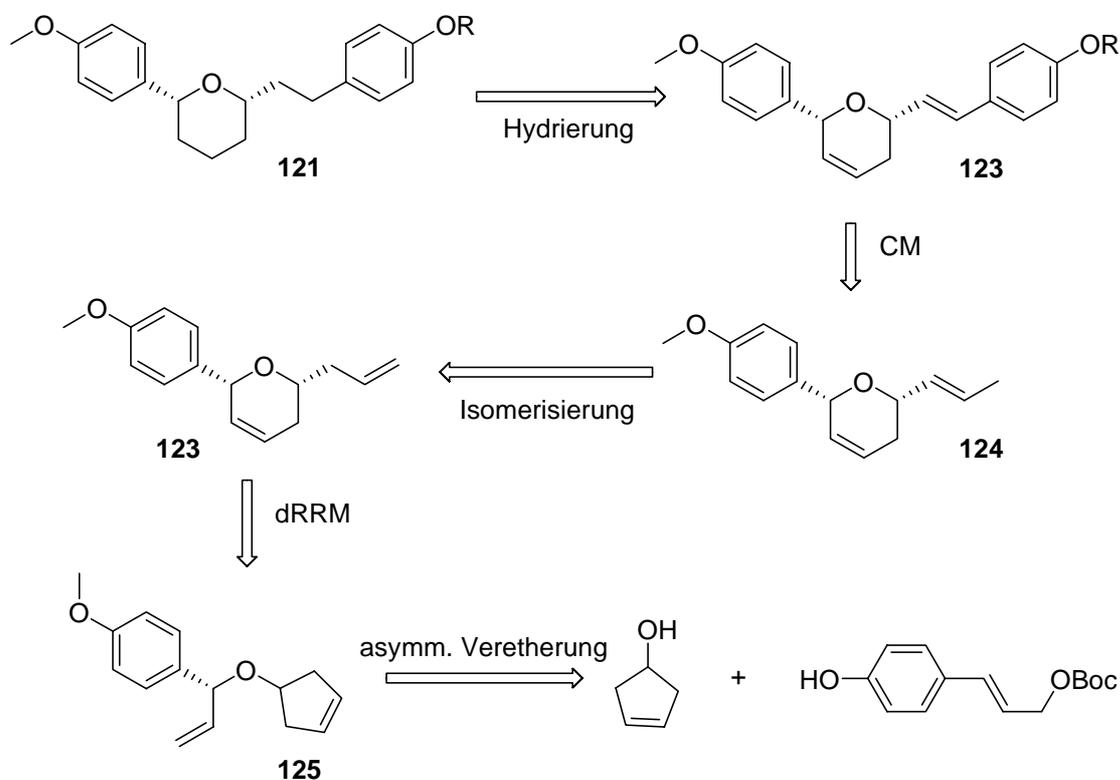
Abbildung 9: (-)-Centrolobin und (-)-des-Methyl-Centrolobin.

Bereits 1964 bewies die erste racemische Synthese die Struktur von Centrolobin,^[43] jedoch erst 2002 wurde von *Colobert et al.* durch eine enantioselective Synthese die absolute Konfiguration aufgeklärt.^[45] Seitdem wurden weitere racemische^[46] und enantioselective Synthesen^[47-49] veröffentlicht, die meist die *Prins*-Zyklisierung oder verwandte Reaktionen zum Aufbau des Tetrahydropyrangerüsts verwenden. In dieser Arbeit kommt nun ein alternativer Ansatz zum Aufbau des Tetrahydropyrans zum Einsatz, der eine Anwendung des neuen Konzeptes der dRRM präsentiert.

3.6.1 Retrosynthetische Analyse

In Abschnitt 3.3 wurde die Synthese 2,5-substituierter Dihydropyrane *via* dRRM beschrieben. Das Tetrahydropyrangerüst von (-)-Centrolobin kann durch einfache Hydrierung aus Dihydropyranen erhalten werden. Wir führten also (-)-Centrolobin zunächst auf das zweifach ungesättigte Verbindung **123** zurück (Schema 27). Die Styreneinheit ließe sich durch eine Kreuzmetathese mit Olefin **124** einführen. Die Methylsubstitution an der Doppelbindung ist dabei von Vorteil, da sie die Homodimerisierung von **124** unterbindet. Im Zuge von Metathesen wird häufig eine (meist unerwünschte) Olefinisomerisierung von terminalen zu internen Alkenen als Folge des Zerfalls des Metathesekatalysators unter Einwirkung von Feuchtigkeit oder Sauerstoff beobachtet. Da die gezielte Überführung von Metathesekatalysatoren in Rutheniumhydridspezies in der Literatur beschrieben ist,^[50] sollte eine derartige Isomerisierung von **123** zu **124** auch gezielt möglich sein. Das Dihydropyran sollte nun

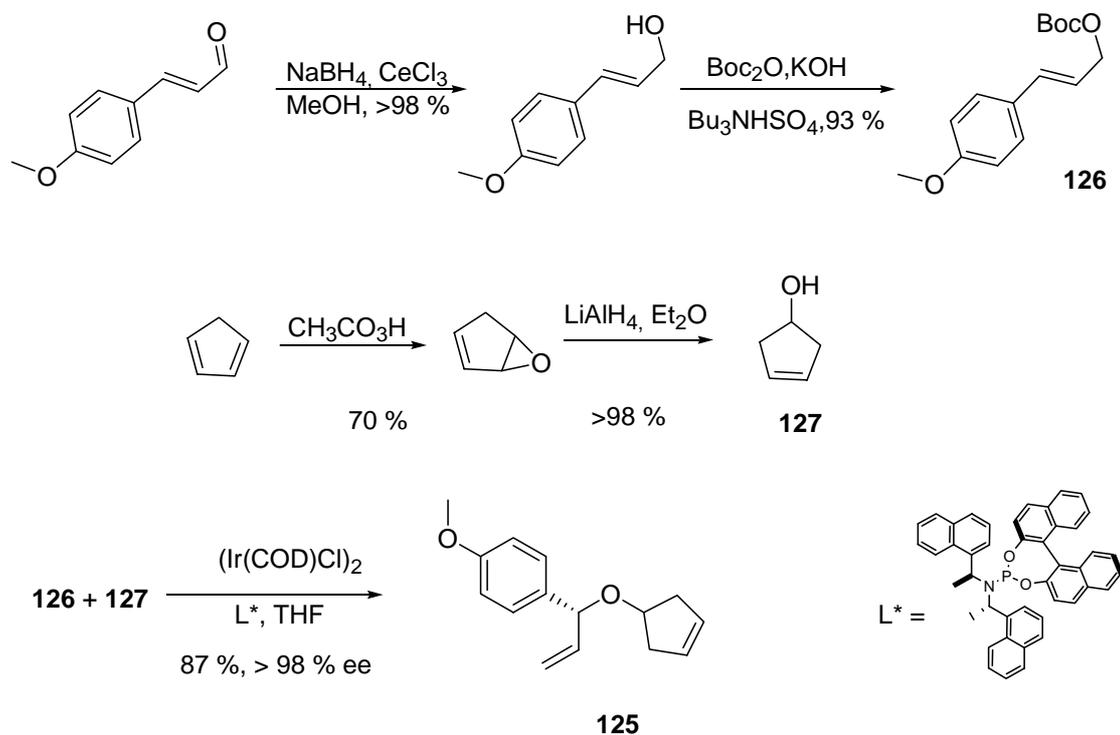
gemäß Abschnitt 3.3 *via* dRRM aus einem chiralen Allylether **122** hergestellt werden. Derartige Allylether sollten nach der Methode von *Hartwig et al.* aus einem aliphatischen Alkohol und einem Allylcarbonat zugänglich sein.^[51]



Schema 27: Retrosynthetische Analyse von Centrolobin.

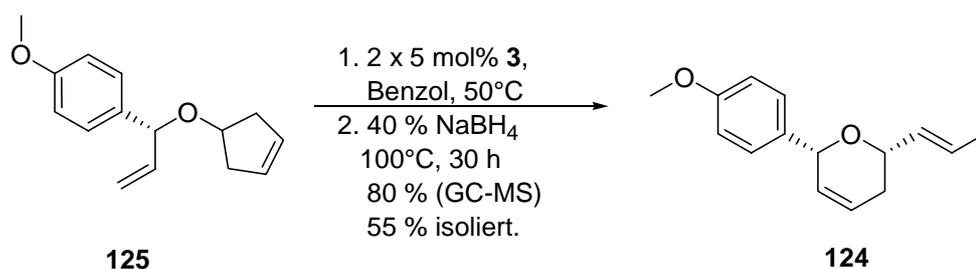
3.6.2 Die Synthese von (-)-Centrolobin

p-Methoxyzimtaldehyd wurde mit einer Ausbeute von 92 % in das Carbonat **126** überführt (Schema 28).^[52] Der Cyclopentenylalkohol **127** wurde über das Epoxid aus Cyclopentadien in 70 % Ausbeute erhalten.^[53] Die anschließende Kupplung zum α -substituierten Allylether **125** in Analogie zu einer Methode von *Hartwig et al.* gelang in 87 % Ausbeute und >98 % ee.^[51] Wird der Ligand L* in der iridiumkatalysierten Reaktion als Diastereomergemisch eingesetzt, so findet man vornehmlich das lineare Veretherungsprodukt anstelle des racemischen verzweigten Ethers.



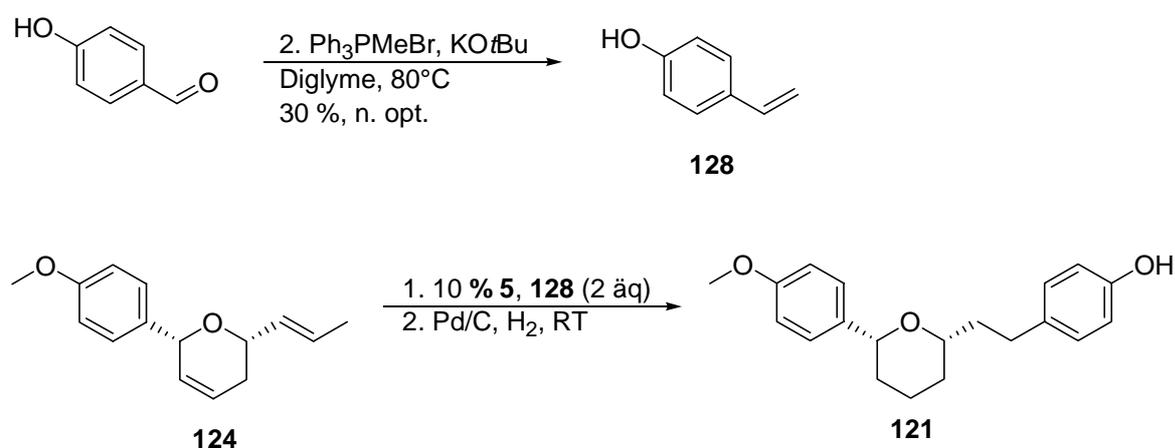
Schema 28: Synthese des Metathesevorläufers.

Anschließend war eine dRRM/Doppelbindungsisomerisierungssequenz geplant (Schema 29). Die Ringumlagerungsmetathese gelang bereits mit 3.5 mol% **3** bei Raumtemperatur in 20 h mit einer Diastereoselektivität von 4:1. Für die Überführung des Metathesekatalysators in eine Rutheniumhydridspezies als Isomerisierungskatalysator war jedoch eine Katalysatorbeladung von 10 mol% erforderlich. In DCM wurde nach vollständiger Ringumlagerung bei der anschließenden Isomerisierung der endständigen Doppelbindung nur ein Umsatz von 40 % erreicht. In Benzol bei 100°C konnte dieser Umsatz auf 80 % gesteigert werden. Der Rutheniumhydridkomplex ist in DCM vermutlich nur kurze Zeit stabil, während die Aktivität in Benzol länger erhalten bleibt. Als optimale Bedingungen wurde die Reaktion mit 10 mol% **3** sechs Stunden bei 50°C unter einer Ethylenatmosphäre, Zugabe von 40 % NaBH_4 und Erhitzen auf 100°C für 30 h in einer Druckflasche ermittelt. Die isolierte Ausbeute des Dihydropyrans **124** betrug 55 %.



Schema 29: dRRM/Isomerisierungssequenz.

Das Dihydropyran **124** wurde anschließend in einer Kreuzmetathese mit *p*-Hydroxystyren^[54] **128** umgesetzt (Schema 30). Als Katalysator wurde der *Hoveyda-Blechert*-Katalysator **5** verwendet. Das instabile Kreuzprodukt wurde direkt mit H₂ und Pd/C im Eintopfverfahren umgesetzt. Es konnte (-)-Centrolabin in 50 % (nicht optimierter) Ausbeute in 97 % Reinheit erhalten werden. Es wurde eine optische Rotation von $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 60.0$ (0.25, CH₂Cl₂, Lit. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 50.8$ (0.5, CH₂Cl₂, 84 % ee)) ermittelt.^[48] Eine rutheniumkatalysierte Hydrierung unter *in situ*-Erzeugung des Katalysators führte wahrscheinlich zu einer Spaltung des Benzylethers als Nebenprodukt.^[47] Selbiges Nebenprodukt entstand auch bei längeren Hydrierungszeiten unter Zugabe von EtOH.



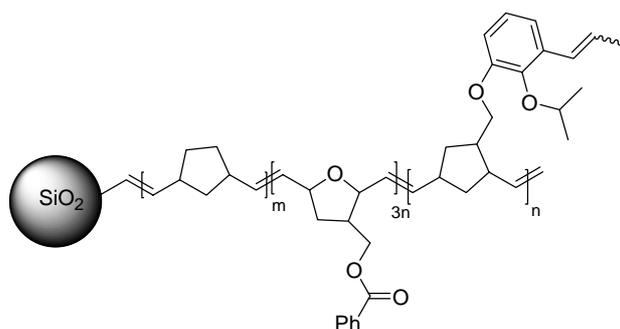
Schema 30: Kreuzmetathese/Hydrierungssequenz.

Es wurde gezeigt, dass die dRRM eine effiziente Methode zum asymmetrischen Aufbau 2,5-substituierter Tetrahydropyrane darstellt. Es wurden darüber hinaus über zwei elegante Eintopfverfahren angewendet. Zum einen wurde ein Metathesekatalysator *in situ* in eine Rutheniumhydridspezies überführt, welche anschließend eine weitere Transformation katalysierte. Zum anderen konnte nach einer Kreuzmetathese unter Zugabe von Pd/C im Eintopfverfahren hydriert werden.

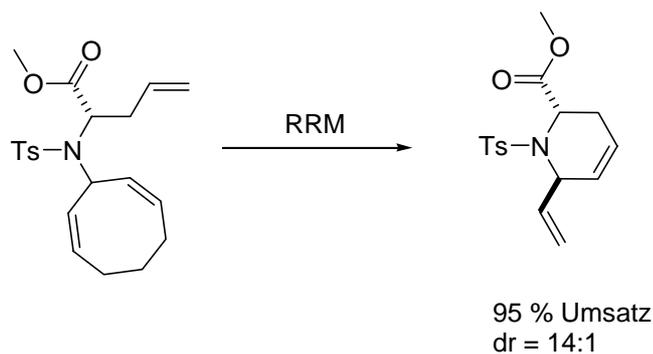
Somit konnte (-)-Centrolabin über eine asymmetrische Veretherung und zwei rutheniumkatalysierte Eintopfkaskaden in einer Gesamtausbeute von 22 % über 5 Stufen erhalten werden.

4 Zusammenfassung

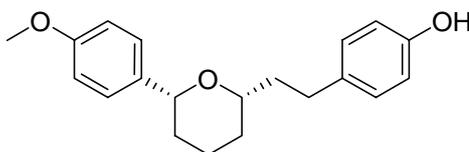
In der vorliegenden Arbeit wurden zwei verschiedene Themen der Olefinmetathese bearbeitet. Die Immobilisierung polymergebundener Katalysatoren für die Metathese wurde unter unterschiedlichen Gesichtspunkten untersucht. Dabei wurden verschiedene Studien zur Fällungspolymerisation unternommen und - ausgehend von einem kieselgelgetragenen Katalysator des Hoveyda-Blechert-Typs – polymerummantelte Materialien hergestellt. Diese dienten als Ausgangsmaterialien für festphasengebundene Katalysatoren. Sie zeichneten sich durch Rutheniumfängereigenschaften (Scavenger-Effekt) aus, und können als Basis für die Entwicklung neuer, anwenderfreundlicher Katalysatoren dienen.



Des Weiteren wurde das Konzept der diastereoselektiven Ringumlagerungsmetathese (dRRM) entwickelt und auf seine Anwendungsbreite hin untersucht. Es wurden monosubstituierte Ringe verschiedener Ringgrößen, darunter auch Diensysteme, dargestellt und in der dRRM untersucht. Dabei wurden mäßige bis exzellente Diastereoselektivitäten erzielt. Es zeigte sich, dass die Diastereoselektivität der Reaktion sowohl von der Substratstruktur als auch vom eingesetzten Katalysator abhängt. Es wurden neben gängigen auch neuartige Katalysatoren mit unsymmetrischen Carbenliganden untersucht. Diese Katalysatoren führten z.T. zu deutlich höheren Diastereoselektivitäten. Mit dieser Methode konnten höher substituierte Carbazyklen und Heterozyklen unter Etablierung eines neuen Stereozentrums *via* dRRM dargestellt werden. Besonders interessant sind hierbei die 1,5-disubstituierten Piperidine, Dihydropyrrole und Dihydropyrane, welche Kernstrukturen von Natur- und Wirkstoffen darstellen.



Im Anschluss an die methodischen Arbeiten wurden die gewonnenen Erkenntnisse in der stereoselektiven Totalsynthese des antibiotischen Naturstoffes (-)-*Centrolobin* angewandt. Hierbei kamen als Schlüsselschritte eine iridiumkatalysierte asymmetrische Veretherung, eine rutheniumkatalysierte Sequenz aus dRRM/Alkenisomerisierung und ein Eintopfverfahren der Kreuzmetathese mit anschließender Hydrierung zweier Doppelbindungen zum Einsatz.



Die Gesamtausbeute betrug 22 % über 5 Stufen.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Bemerkungen

5.1.1 Abkürzungsverzeichnis

AAV	allgemeine Arbeitsvorschrift
Ac	Acetat/Acetyl
All	Allyl
Äq.	Äquivalente
Bn	Benzyl
Boc	<i>tert</i> -Butyloxycarbonyl
Bu	<i>n</i> -Butyl
Bz	Benzoyl
CM	Cross-Metathesis (Kreuzmetathese)
CMBP	(Cyanomethylen)tributylphosphoran
Cp	Cyclopentadienyl
Cy	Cyclohexyl
D	Dalton
DCM	Dichlormethan
DEDAM	Diethyldiallylmalonat
DHB	Dihydroxybenzoesäure
DMAP	Dimethylaminopyridin (<i>Steglich-Base</i>)
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
dRRM	diastereoselektive RRM
EI	Elektronenstoßionisierung
Et	Ethyl
GPC	Gelpermeationschromatographie
M	Metall
MALDI	Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation

Me	Methyl
Mes	2,4,6-Trimethylphenyl
MEM	Methoxyethoxymethyl
Ms	Methansulfonyl
MS	Massenspektrometrie/-ische
MTBE	Methyl- <i>tert</i> -butylether
NHC	N-heterocyclisches Carben
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NOE	Nuclear Overhauser Effect
Ns/Nosyl	2-Nitrobenzolsulfonyl
PD	Polydispersität
PDC	Pyridiniumdichromat
PG	Protecting-Group (Schutzgruppe)
Ph	Phenyl
Pr	Propyl
R	Rest
RCM	Ring Closing Metathesis (Ringschlußmetathese)
ROM	Ring Opening Metathesis (Ringöffnungsmetathese)
ROMP	Ring Opening Metathesis Polymerisation (ROM-Polymerisation)
RRM	Ring Rearrangement Metathesis (Ringumlagerungsmetathese)
RT	Raumtemperatur
rf	Rückfluss
Smp	Schmelzpunkt
TBDMS	<i>tert</i> -Butyldimethylsilyl
TBDPS	<i>tert</i> -Butyldiphenylsilyl
TES	Triethylsilyl
Temp.	Temperatur
Tf/Triflat	Trifluormethansulfonyl
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl
TOF	Flugzeit (Time of Flight)
Ts/Tosyl	<i>para</i> -Toluolsulfonyl

5.1.2 Geräte, Reagenzien, Lösungsmittel und Arbeitstechniken

¹H-NMR-Spektren wurden mit den Geräten DRX 500 (500 MHz) und AM 400 (400 MHz) der Firma *Bruker* bei Raumtemperatur aufgenommen. Als Lösungsmittel wurde, soweit nicht anders vermerkt, Deuteriochloroform (CDCl₃) verwendet. Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm relativ zum internen Lösungsmittelsignal angegeben. In Klammern sind die Signalmultiplizitäten, die Kopplungskonstanten J in [Hz] und die durch elektronische Integration ermittelte Protonenzahl vermerkt. Die Multiplizitäten werden wie folgt bezeichnet: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), quin (Quintett), sext (Sextett), sept (Septett), m (Multiplet), bs (verbreitertes Signal).

¹³C-NMR-Spektren wurden mit einem DRX 500 (125 MHz) oder AM 400 (100 MHz) der Firma *Bruker* aufgenommen. Als Lösungsmittel und Referenzsubstanz diente, soweit nicht anders vermerkt, Deuteriochloroform (CDCl₃). Die chemischen Verschiebungen sind den protonenbreitbandenkoppelten Spektren entnommen und in δ -Werten (ppm) angegeben. Die Zahl der direkt gebundenen Protonen wurde durch DEPT oder APT ermittelt und ist in Klammern angeführt.

³¹P-NMR-Spektren wurden mit einem DRX 500 (200.6 MHz) der Firma *Bruker* aufgenommen. Als Lösungsmittel diente, soweit nicht anders vermerkt, Deuteriochloroform (CDCl₃). Die chemischen Verschiebungen sind in δ -Werten (ppm) relativ zu *o*-Phosphorsäure angegeben.

IR-Spektren wurden mit einem *Perkin-Elmer* Spektrometer 881 als ATR (Attenuated Total Reflectance) aufgenommen. IR-Spektren von Polymeren oder Kieselgelgebundenen Proben wurden als KBr-Pressling aufgenommen. Die Lage der Banden ist in Wellenzahlen [cm⁻¹] angegeben. Die Intensitäten werden wie folgt bezeichnet: *vs* (sehr stark), *s* (stark), *m* (mittel), *w* (schwach), *br* (breit).

Massenspektren (EI-MS) und hochaufgelöste Massenspektren (**HR-MS**) wurden auf einem *Finnigan* MAT 95 SQ aufgenommen. Die Ionisierung erfolgte bei 70 eV durch

Elektronenstoß. Die detektierten Ionenmassen m/z werden in u , die relativen Intensitäten in Prozent bezogen auf das intensivste Signal (100) angegeben.

ESI-MS Spektren wurden auf einem *Finnigan* LTQ FTMS von *Thermo Electron* aufgenommen. Die Ionisierung erfolgte bei 4.3 kV durch Elektrosprayionisierung. Die Proben wurden in CH_3CN gelöst und mit 0.1 % Ameisensäure versetzt.

MALDI-TOF-MS (Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation-Time Of Flight-Massenspektrometrie) Spektren wurden auf dem Gerät *Voyager* von *Applied Biosystems* aufgenommen. Als Matrix wurde DHB (Dihydroxybenzoesäure) mit AgOTf verwendet.

GC-MS-Spektren wurden mit einem HP 6890 von *Hewlett-Packard* (mit der Säule HP-5MS, crosslinked 5 % PH ME siloxane, dem Trägergas Helium und einer Injektionstemperatur von 250°C) aufgenommen. Die Detektion erfolgte mittels chemischer Ionisation mit Methan mit dem Detektor HP5973.

Elementaranalysen wurden mit einem Elementar Vario El der Firma *Analytik Jena* durchgeführt.

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

Drehwerte wurden an einem Polarimeter 341 der Firma *Perkin-Elmer* bei Raumtemperatur und der Wellenlänge von 589 nm (Natrium-D-Linie) gemessen. Das verwendete Lösungsmittel ist entsprechend vermerkt. Die Konzentrationen der vermessenen Lösungen sind in g/100 mL angegeben.

Dünnschichtchromatogramme wurden mit Folien der Firma *Merck* (Kieselgel 60 F 254, schichtdicke 0.2 mm) angefertigt. Die Auswertung erfolgte mittels UV-Detektion ($\lambda = 254 \text{ nm}$), anfärben mit Kaliumpermanganat-Lösung oder Iod.

Säulenchromatographie wurde mit Flash-Kieselgel der Firma *Merck* (0.03-0.06 mm) bei 0.5-1.3 bar Überdruck durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden zuvor destilliert.

Alle **Lösungsmittel** wurden vor Gebrauch destilliert und gegebenenfalls getrocknet. Reaktionen mit feuchtigkeits- oder luftempfindlichen Reagenzien/Zwischenstufen wurden unter Standard-*Schlenck*-Bedingungen mit Stickstoff als Inertgas durchgeführt.

5.2 Durchführung der Experimente

5.2.1 Immobilisierung polymergebundener Metathesekatalysatoren

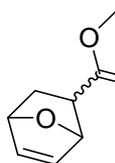
Allgemeine Arbeitsvorschrift 1 (AAV 1) zur *in situ*-Darstellung von Polymergebundenen Katalysatoren

Das Monomergemisch wurde in DCM ($c = 0.5 \text{ M}$) unter N_2 vorgelegt und mit einer Lösung von 2.5 mol% Katalysator versetzt. Das Gemisch wurde 20 min bei RT gerührt und anschließend 45 min unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand in DCM/Hexan aufgenommen, erneut eingengt und der Rückstand mit Hexan gewaschen. Das grüne Polymer wurde am Hochvakuum getrocknet.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 2 (AAV 2) zur *in situ*-Pfropfung von Polymeren auf Kieselgel

Der kieselgelgebundene Katalysator (**b**, Licospher 300) wurde in einem Reaktor (aus einer HPLC- Säule) vorgelegt und mit Stickstoff gespült. Das Norbonen (100 äq., 0,073 M in Toluol) wurde langsam unter Rühren bei Raumtemperatur über eine GC-Kapillare zugetropft (ca. 1 Tropfen/8 sec.) Nach vollendeter Umsetzung (Kontrolle per DC) wurde das Lösungsmittel abfiltriert und das Zwischenprodukt 4 mal mit 1 mL Toluol gewaschen. Anschließend wurde das Ligand/Spacer Gemisch (1:3, 100 äq., 0.073 M in Toluol) mit derselben Vorrichtung zugetropft (ca. 1 Tropfen/8 sec.). Nach vollständiger Polymerisation wurde das Lösungsmittel abfiltriert und 4 mal mit 1 mL Toluol sowie 2 mal mit 1 mL Pentan gewaschen. Das erhaltene Filtrat wurde am Rotationsverdampfer eingengt, am Hochvakuum getrocknet und gegen die Einwaage gegen gewogen. Die Analytik erfolgte mittels Elementaranalyse, IR (KBr) und doppelter Massendifferenz.

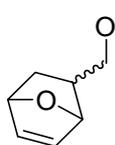
17 Oxanorbornenmethylester



Zu einer Mischung aus 22.6 mL (311 mmol) Furan und 20.0 mL (222 mmol) Methylacrylat wurden nach einer Vorschrift von *Blebert et al.* bei -20°C 8.89 g (67 mmol) AlCl_3 in vier Portionen zugegeben.^[18] Die Reaktionsmischung wurde 30 min bei dieser Temperatur gerührt und anschließend über 2 h auf Raumtemperatur auftauen gelassen. Das Gemisch wurde mit EtOAc verdünnt und abfiltriert. Das Filtrat wurde mit gesättigter NH_4Cl -Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt säulenchromatographisch (SiO_2 , EtOAc/Hexan 1/1) gereinigt. Es wurden 15.8 g (55 %) eines viskosen Öls als Diastereomergemisch erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 6.40-6.46 (m, 1 H (*endo*)), 6.32-6.40 (m, 2 H (*exo*)), 6.22 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 15$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2$ Hz, 2 H (*endo*)), 5.12-5.20 (m, 2 H (*endo*)), 4.98-5.08 (m, 2 H (*exo*)), 3.72 (s, 3 H (*exo*)), 3.62 (s, 3 H (*endo*)), 3.10 (quint., $^3J_{\text{HH}} = 6$ Hz, 1 H (*exo*)), 2.42 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8$, $^3J_{\text{HH}} = 3$ Hz, 1 H (*exo*)), 2.04-2.22 (m, 1 H (*exo*)), 1.48-1.70 (m, 2 H (*endo*)), 1.20-1.30 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6$ Hz, 1 H (*endo*)).

18 (7-Oxanorborn-5-en-2-yl)-methanol



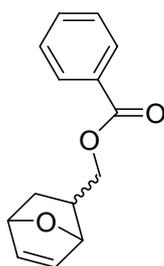
10.0 g (65 mmol) 7-Oxanorborn-5-en-2-carbonsäuremethylester^[18] in 50 mL Et_2O wurden bei 0°C zu einer Suspension von 2.6 g (68.4 mmol) LiAlH_4 in 80 mL Diethylether gegeben. Das Gemisch wurde noch zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wieder auf 0°C abgekühlt. Es wurde tropfenweise eben so viel Wasser zugegeben, wie zur Desaktivierung nötig. Der Niederschlag wurde abfiltriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer eingengt. Es wurden 7,05 g (86 %) sauberen Produktes erhalten.

Die Spektroskopischen Daten stimmten mit den literaturbeschriebenen überein.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.38$ (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5.9$, $^3J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, 1 H (*endo*)), 6.32 (br s, 2 H (*exo*)), 6.28 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, 1 H (*endo*)), 5.01 (d, $^3J_{\text{HH}} = 3.7$

Hz, 1 H (*endo*)), 4.93 (m, 2 H (*exo*)), 4.87 (s, 1 H (*endo*)), 3.75 (dd, $^3J_{HH} = 10.4$ Hz, $^3J_{HH} = 5.1$ Hz, 1 H (*endo*)), 3.52-3.59 (m, 2 H (*exo*)), 3.19 (t, $^3J_{HH} = 10.1$ Hz, 1 H (*endo*)), 2.44 (m, 1 H (*endo*)), 1.97-2.00 (m, 1 H (*endo*)), 1.76-1.81 (m, 1 H (*exo*)), 1.34-1.39 (m, 2 H (*exo*)), 0.70 (dd, $^3J_{HH} = 11.3$ Hz, $^3J_{HH} = 4.1$ Hz, 1 H (*endo*)).

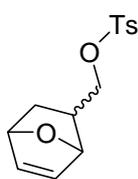
23 Benzoessäureoxanorbornylester



1.59 g (13.25 mmol) des Alkohols **18** 162 mg (1.33 mmol) DMAP und 7.4 mL (5.36 g, 53 mmol) NEt_3 wurden in 25 mL DCM vorgelegt. Das Gemisch wurde in einem Wasserbad temperiert und 3.05 mL (3.73 g, 26.5 mmol) Benzoylchlorid in 15 mL DCM zugetropft. Das Gemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, auf Wasser gegossen und die wässrige Phase 3 mal mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden nacheinander mit verdünnter HCl (5 %), NaHCO_3 -Lösung (10 %), Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Nach Trocknen über MgSO_4 wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt säulenchromatographisch (SiO_2 , MTBE/Hexan 1/4) gereinigt. Es wurden 2.91 g (95 %) eines viskosen Öls erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmten mit den in der Literatur beschriebenen überein.^[18]

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.03$ - 8.07 (m, 2 H), 7.55 - 7.57 (m, 1 H), 7.43 - 7.47 (m, 2 H), 6.41 (dd, $^3J_{HH} = 5.8$ Hz, $^3J_{HH} = 1.4$ Hz, 1 H (*endo*)), 6.33 - 6.36 (m, 3 H), 5.06 (d, $^3J_{HH} = 3.7$ Hz, 2 H (*endo*)), 4.98 - 5.01 (m, 2 H (*exo*)), 4.92 (s, 1 H (*endo*)), 4.48 (dd, $^3J_{HH} = 10.8$ Hz, $^3J_{HH} = 6.0$ Hz, 1 H (*exo*)), 4.27 (dd, $^3J_{HH} = 11.1$ Hz, $^3J_{HH} = 6.2$ Hz, 1 H (*endo*)), 3.87 (t, $^3J_{HH} = 10.8$ Hz, 1 H (*exo*)), 3.87 (t, $^3J_{HH} = 11.1$ Hz, 1 H (*endo*)) 2.66 - 2.71 (m, 1 H (*endo*)), 2.03 - 2.14 (m, 2 H), 1.48 (dd, $^3J_{HH} = 11.5$ Hz, $^3J_{HH} = 7.9$ Hz, 1 H (*exo*)), 1.41 (dt, $^3J_{HH} = 8.0$ Hz, $^3J_{HH} = 4.0$ Hz, 1 H (*exo*)), 0.87 (dd, $^3J_{HH} = 11.3$ Hz, $^3J_{HH} = 4.1$ Hz, 1 H (*endo*)).

19 Toluen-4-sulfonsäure-7-oxa-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-ylmethylester



In Analogie zu einer Vorschrift von *Tanabe et al.* wurden zu einer Lösung von 0.92 g (7.3 mmol) Oxanorbornylalkohol **18**, 0.7 g (7.3 mmol) $\text{NMe}_3\cdot\text{HCl}$ und 2.0 mL (1.48 g, 14.6 mmol) NEt_3 in 15 mL CH_2Cl_2 bei 0°C 2.09 g (10.95 mmol) Tosylchlorid gegeben.^[55] Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, mit CH_2Cl_2 verdünnt und auf Wasser gegossen. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase dreimal mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden nacheinander mit Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (MTBE/Hexan 1/3, Imidazol) wurden 1.53 g (75 %) eines farblosen Öls erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (*exo*) = 7.80 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, 2 H), 7.35 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, 2 H), 6.32 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 4.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, 1 H), 6.26 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 4.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 1 H), 4.91 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.3$ Hz, 1 H), 4.74 (s, 1 H), 4.09 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 9.5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.9$ Hz, 1 H), 3.92 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 9.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 9.6$ Hz, 1 H), 2.45 (s, 3 H), 1.92-1.98 (m, 1 H), 1.33-1.44 (m, 1 H), 1.20 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 11.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.0$, 1 H); δ (*endo*) = 7.78 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, 2 H), 7.35 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, 2 H), 6.37 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 1 H), 6.06 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, 1 H), 4.89-4.93 (m, 2 H), 3.96 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 9.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz, 1 H), 3.55 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 10.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 10.1$ Hz, 1 H), 2.46-2.51 (m, 1 H), 2.45 (s, 3 H), 1.92-2.02 (m, 1 H), 0.66 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 11.5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.1$ Hz, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): δ (*exo*) = 145.0 (C), 137.2 (CH), 136.4 (CH), 134.4 (C), 130.0 (CH), 127.9 (CH), 79.1 (CH), 78.9 (CH), 72.8 (CH_2), 37.6 (CH), 28.5 (CH_2), 21.7 (CH_3); δ (*endo*) = 145.0 (C), 136.4 (CH), 134.4 (C), 133.0 (CH), 130.0 (CH), 127.9 (CH), 78.4 (CH), 77.9 (CH), 72.3 (CH_2), 37.1 (CH), 27.8 (CH_2), 21.7 (CH_3).

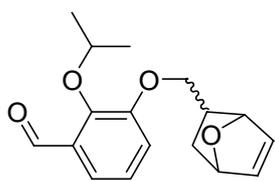
IR: 3001 (*m*), 2951 (*m*), 2875 (*w*), 1598 (*m*), 1360 (*s*), 1176 (*vs*), 952 (*s*), 664 (*s*)

EI-MS: 279 (1, $[\text{M}]^+$), 155 (10, $[\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2]^+$), 108 (12, $[\text{C}_7\text{H}_8\text{O}]^+$), 91 (48, $[\text{C}_7\text{H}_5]$), 68 (100, $[\text{C}_4\text{H}_4\text{O}]^+$)

HR-MS: berechnet für $[\text{M}]^+$: 279.0691, gefunden: 279.0672

EA: *berechnet*: C 59.98 %, H 5.75 %, *gefunden*: C 59.95 %, H 5.83 %

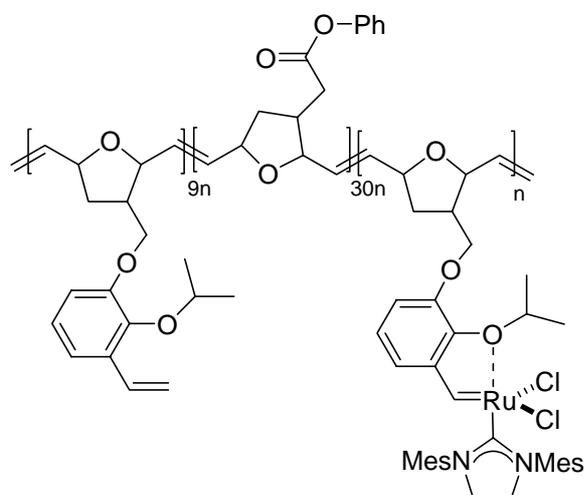
21 2-Isopropoxy-3-(7-oxa-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-ylmethoxy)-benzaldehyd



3-Hydroxy-2-isopropoxy-benzaldehyde **20** wurde nach einer Vorschrift von *Blebert et al.* hergestellt.^[18] 400 mg (1.43 mmol) des Tosylats **19**, 234 mg (1.30 mmol) des Phenols **20** und 360 mg (2.6 mmol) frisch getrocknetes K_2CO_3 wurden in 3 mL DMF über Nacht auf 100°C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde abkühlen gelassen und auf Wasser gegossen. Nach dreimaliger Extraktion mit MTBE wurden die vereinigten Extrakte mit Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über ein Kieselgelkissen filtriert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (MTBE/Hexan 1/4). Es wurden 336 mg (90 %) eines farblosen Öls erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmten mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.^[18]

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 10.45 (s, 1 H), 7.42 (dd, $^3J_{HH}$ = 7.5 Hz, $^5J_{HH}$ = 1.9 Hz, 1 H), 7.02-7.14 (m, 2 H), 6.45 (dd, $^3J_{HH}$ = 5.9 Hz, $^3J_{HH}$ = 1.6 Hz, 1 H (*endo*)), 6.38 (ddd, $^3J_{HH}$ = 13.1 Hz, $^3J_{HH}$ = 5.9 Hz, $^3J_{HH}$ = 1.5 Hz, 2 H (*exo*)), 6.31 (dd, $^3J_{HH}$ = 5.8 Hz, $^3J_{HH}$ = 1.3 Hz, 1 H (*endo*)), 5.13 (d, $^3J_{HH}$ = 4.2 Hz, 2 H (*endo*)), 5.01 (d, $^3J_{HH}$ = 3.3 Hz, 2 H (*endo*)), 4.96-5.01 (m, 2 H (*exo*)), 4.62-4.68 (m, 1 H), 4.00-4.04 (m, 2 H (*exo*)), 3.93 (dd, $^3J_{HH}$ = 9.1 Hz, $^3J_{HH}$ = 6.4 Hz, 1 H (*endo*)), 3.54 (t, $^3J_{HH}$ = 9.1 Hz, 1 H (*endo*)), 2.76-2.81 (m, 1 H (*endo*)), 2.10-2.15 (m, 2 H), 1.51-1.54 (m, 1 H (*exo*)), 1.56 (dd, $^3J_{HH}$ = 12 Hz, $^3J_{HH}$ = 8 Hz, 1 H (*exo*)), 1.36 (d, $^3J_{HH}$ = 6.1 Hz, 6 H), 0.86 (dd, $^3J_{HH}$ = 11.4 Hz, $^3J_{HH}$ = 4.1 Hz, 1 H (*endo*)).

16 Polymergebundener Boomerang-Katalysator



Der Katalysator wurde nach einer Vorschrift von *Blebert et al.* hergestellt.^[18] Zu einer Lösung von 29 mg (0.101 mmol) Styren **22** und 70 mg (0.304 mmol) **23** in 8 mL DCM wurde unter heftigem Rühren eine Lösung von 8.6 mg (0.010 mmol) *Grubbs II 3* in 0.5 mL DCM gegeben. Die Lösung wurde 30 min bei RT gerührt, 1 mg CuCl hinzugefügt und 1 h unter Rückfluss

erhitzt. Nach abkühlen wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand in einem Hexan/DCM- Gemisch (1/1) aufgenommen und über ein Wattekissen filtriert. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand nacheinander mit Hexan und MTBE gewaschen und das grüne Polymer am Hochvakuum getrocknet. Der Katalysator wurde in quantitativer Ausbeute erhalten. Das Protonenspektrum stimmte mit der Literatur überein.

¹H-NMR: δ (500 MHz, CDCl₃): 16.67 (1H, bs, Ru=CH), 7.99 (bs, 60 H), 7.50 (bs, 31 H), 7.38 (bs, 62 H), 7.04 (bs, 18 H), 6.74 (bs, 9 H), 5.7-5.6 (bs, 90 H) 5.21 (bs, 10 H), 4.7-3.7 (m, 180 H), 2.78 (bs, 20 H), 2.37 (bs, 61 H), 2.01 (bs, 50 H) 1.23 (bs, 60 H).

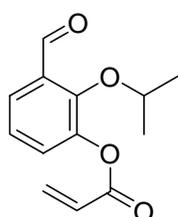
¹³C-NMR: (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 299.2 (CH), 166.4, 160.0, 152.2, 144.7, 133.2, 133.0, 131.5, 130.0, 128.7, 75.4, 73.0, 65.0, 42.4, 36.5, 27.0, 22.7 (die Signale sind stark verbreitert und damit nur ungefähr wiederzugeben)

IR: 3437 (*m*), 2970 (*m*), 2872 (*m*), 1719 (*s*), 1451 (*m*), 1176 (*vs*), 1026 (*s*), 806 (*s*).

MALDI-TOF-MS (DHB, AgOTf): ~1200-4000 D.

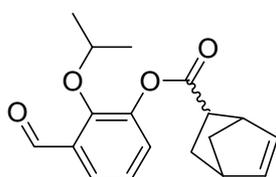
24 Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonsäure-3-formyl-2-isopropoxy-phenylester

Acrylsäure-3-formyl-2-isopropoxy-phenylester



3-Hydroxy-2-isopropoxy-benzaldehyde **20** wurde nach einer Vorschrift von *Blebert et al.* hergestellt.^[18] 0.376 g (2.09 mmol) **20** wurden in THF gelöst und mit 0.83 g NaH (60 % Dispersion in Mineralöl, 2.09 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 10 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit einer Spritze 0.19 mL (2.18 mmol) Acrylchlorid zugegeben. Das Gemisch wurde ½ h bei Raumtemperatur gerührt, mit kaltem Wasser versetzt und mit MTBE extrahiert. Die etherische Lösung wurden mit MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wurde säulenchromatographisch gereinigt (SiO₂, CH₂Cl₂). Es wurden 420 mg (86 %) eines farblosen Öls erhalten.

24 Bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2-carbonsäure-3-formyl-2-isopropoxy-phenylester



410 mg (1.75 mmol) des Acrylsäureesters wurden in 3 mL Ether gelöst und mit 390 mg (5.8 mmol) frisch destilliertem Cyclopentadien versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend am Rotationsverdampfer eingengt. Das Produkt wurde säulenchromatographisch (SiO₂, MTBE/Hexan 1/4) gereinigt. Eine Trennung der beiden Diastereomeren war nicht erforderlich. Es wurden 476 mg (91 %) eines farblosen, viskosen Öls erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 10.40 (s, 1 H, *exo*), 10.39 (s, 1 H, *endo*), 7.69-7.75 (m, 1 H), 5.78-5.80 (m, 4 H), 5.29 (d, ³J_{HH} = 17.3 Hz, 1 H), 5.21 (d, ³J_{HH} = 10.5 Hz, 1 H), 4.58 (dd, ³J_{HH} = 5.3 Hz, ⁵J_{HH} = 1.1 Hz, 2 H), 2.64 (bs, 2 H), 1.32 (s, 3 H)

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 184.9 (C), 132.3 (CH), 128.7 (CH), 124.6 (CH), 117.7 (CH₂), 65.9 (H₂C-O), 34.2 (C), 27.4 (CH₂), 25.9 (CH₃)

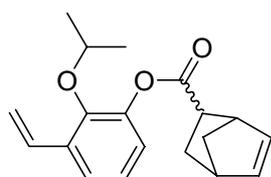
IR: 3032 (*m*), 2930, 2874 (*m*), 1732 (*vs*), 1231 (*s*), 1109 (*s*), 704 (*s*)

EI-MS: 300 (1, [M]⁺), 258 (5, [M-C₃H₇]⁺), 180 (4, [C₁₀H₁₂O₃]⁺), 138 (10), 121 (60 [C₇H₅O₂]⁺), 93 (35, [C₇H₇]⁺), 55 (100)

HR –MS: berechnet für $[M]^+$: 300.1362, gefunden: 300.1360

EA: *berechnet*: C 71.98 %, H 6.71 %, *gefunden*: C 71.90 %, H 6.77 %

25 Bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2-carbonsäure-2-isopropoxy-3-vinyl-phenylester



Zu einer Suspension von 537 mg (1.50 mmol) MePPh_3Br in 4 mL Et_2O wurden bei 0°C 153 mg (1.37 mmol) KOtBu gegeben und das Gemisch 10 min bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde eine Lösung von 205 mg (0.683 mmol) des Aldehyds **24** in 4 mL Et_2O zugegeben und weitere 25 min bei 0°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit gesättigter NH_4Cl – Lösung versetzt und das Gemisch dreimal mit Ether extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden mit Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Säulenchromatographie (SiO_2 , MTBE/Hexan 1/6) wurden 165 mg (82 %) eines farblosen Öls als Mischung der *endo* (*Hauptprodukt*)/*exo* (*Nebenprodukt*) – konfigurierten Produkte erhalten. Eine Trennung war für die Polymerisationen nicht erforderlich.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (2 Diastereomere) = 7.37 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 1 H), 7.03 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 9.0$ Hz), 6.95-7.03 (m, 1 H), 6.91 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz), 6.26 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 5.5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.0$ Hz), 6.15-6.23 (m, 2H, *exo*), 6.11 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.7$ Hz), 5.71 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 17.8$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, 1 H), 5.28 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 11.1$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, 1 H), 4.26 (td, $^3J_{\text{HH}} = 12.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz), 3.40 (s, 1 H), 3.22 (td, $^3J_{\text{HH}} = 9.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.9$ Hz, 1 H), 2.98 (s, 1 H), 2.50 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz, 1 H, *exo*), 2.08-2.15 (m, 1 H), 2.03 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 12.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 9.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.7$ Hz, 1 H), 1.50-1.53 (m, 2 H), 1.36-1.39 (m, 1 H), 1.25-1.29 (m, 6 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): δ (*endo*) = 172.6 (C), 147.0 (C), 144.6 (C), 138.0 (CH), 133.6 (C), 132.2 (CH), 131.8 (CH), 123.4 (CH), 123.2 (CH), 122.5 (CH), 114.8 (CH_2), 76.4 (CH), 49.6 (CH_2), 45.8 (CH), 43.5 (CH), 42.6 (CH), 29.5 (CH_2), 22.4 (CH_3), 22.3 (CH_3); δ (*exo*) = 174.1 (C), 147.0 (C), 144.6 (C), 138.3 (CH), 138.0 (CH), 135.6 (CH),

133.6 (C), 123.6 (CH), 123.4 (CH), 122.4 (CH), 114.9 (CH₂), 76.4 (CH), 46.7 (CH), 46.4 (CH₂), 43.1 (CH), 41.7 (CH), 30.6 (CH₂), 22.4 (CH₃), 22.3 (CH₃).

IR: 3064 (*w*), 2976 (*s*), 2874 (*m*), 1760 (*vs*), 1456 (*s*), 1263 (*s*), 1140 (*s*) 1104 (*vs*), 933 (*m*) 718 (*m*).

EI-MS: 298 (16, [M]⁺), 178 (35, [M-C₈H₈O]⁺), 136 (75, [C₈H₈O₂]⁺), 121 (84, [C₈H₉O]⁺), 93 (44, [C₇H₇]⁺), 55 (100)

HR –MS: berechnet für [M]⁺: 298.1569, gefunden: 298.1568

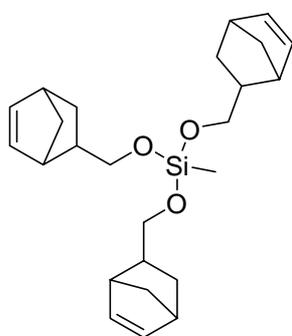
EA: *berechnet*: C 76.48 %, H 7.43 %, *gefunden*: C 76.49 %, H 7.58 %

Der Polymergebundene Katalysator 26

Die Darstellung des Polymers erfolgte nach **AAV 1**. Das Produkt wurde in quantitativer Ausbeute als grüne, unlösliche Flocken erhalten.

Die Testreaktionen wurden durchgeführt, indem 1 mol% des Katalysators in 1 mL Lösungsmittel vorgelegt und das Substrat in etwas Lösungsmittel zugegeben wurden. Zur Wiederverwendung wurde das Lösungsmittel mit einer Pasteurpipette entfernt, zweimal mit 1 mL Lösungsmittel gewaschen und erneut mit Substratlösung versetzt. Die Umsatzkontrolle erfolgte ¹H-NMR-spektroskopisch.

30 Tri(1-Norbornenyl)methoxymethylsilan



150 mg (1.21 mmol) 1-Norbornylmethanol wurden mit 105 mg (1.33 mmol) Imidazol in 2 mL CH₂Cl₂ vorgelegt. 46 µl (57 mg, 0.383 mmol) Trichlormethylsilan wurden hinzugegeben und das Gemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit CH₂Cl₂ verdünnt und auf Wasser gegossen. Die wässrige Phase wurde dreimal mit CH₂Cl₂ extrahiert und die vereinigten organischen Extrakte mit Wasser

gewaschen. Nach Trocknung über MgSO_4 wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung wurden 75 mg (48 %) eines farblosen Öls als Diastereomerengemisch erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (Diastereomerengemisch) = 6.09-6.13 (m, 5 H), 6.06 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5.5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.9$ Hz, 1 H), 5.96 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 4.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.5$ Hz, 4 H), 3.78-3.83 (m, 1.5 H), 3.60 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 9.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz, 1 H), 3.44-3.51 (m, 4 H), 3.28 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 9.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, 4 H), 2.93 (s, 4 H), 2.78 (s, 6 H), 2.27-2.36 (m, 4 H), 1.74-1.81 (m, 4 H), 1.61-1.67 (m, 1.2 H), 1.40-1.45 (m, 4 H), 1.18-1.26 (m, 9.5 H), 1.09 (td, $^3J_{\text{HH}} = 11.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.8$ Hz, 1.2 H), 0.47 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 11.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.7$ Hz, 4 H), 0.11 (s, 3 H), 0.09 (s, 3 H).

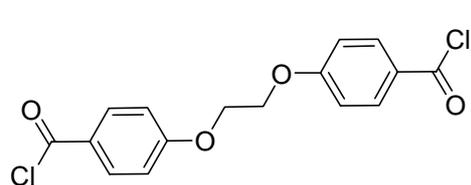
$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): δ (Diastereomerengemisch) = 137.2 (CH), 136.8 (CH), 136.7 (CH), 132.6 (CH), 132.5 (CH), 67.0 (CH_2), 66.9 (CH_2), 66.2 (CH_2), 66.1 (CH_2), 65.9 (CH_2), 49.4 (CH_2), 44.9 (CH_2), 43.8 (CH), 43.4 (CH), 42.3 (CH), 41.6 (CH), 41.4 (CH), 41.3 (CH), 29.4 (CH_2), 28.8 (CH_2), -7.2 (CH_3).

IR: 3059 (*w*), 2964 (*s*), 2867 (*s*), 1263 (*m*), 1081 (*vs*), 1073 (*vs*), 868 (*m*), 719 (*s*).

EI-MS: 412 (12, $[\text{M}]^+$), 347 (35, $[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_5]^+$), 281 (36, $[\text{M}-(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$), 213 (22, $[\text{M}-(\text{C}_5\text{H}_6)_3]^+$), 107 (84, $[\text{C}_7\text{H}_7\text{O}]$), 66 (100 $[\text{C}_5\text{H}_6]^+$)

HR-MS: berechnet für $[\text{M}]^+$: 412.2434, gefunden: 412.2429

Ethylenglycolbis(4,4-formylchlorid)phenylether



270 mg (0.88 mmol) Ethylenglycol-bis(4-carboxy)phenylether wurden in 12 mL Oxalylchlorid suspendiert und mit einem Tropfen DMF versetzt.

Das Gemisch wurde 16 h unter Rückfluss erhitzt.

Die nunmehr gelbe Lösung wurde eingengt und es wurden 297 mg (98 %) sauberes Produkt als gelber Feststoff erhalten, welches direkt weiterverarbeitet wurde.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 8.11 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, 4 H), 7.02 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, 4 H), 4.46 (s, 4 H)

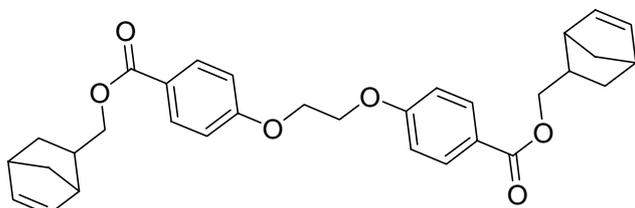
^{13}C -NMR (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 167.2$ (C), 164.2 (C), 134.1 (CH), 126.2 (C), 114.8 (CH), 66.6 (CH_2).

IR: 3103 (*w*), 2954 (*w*), 2887 (*w*), 1768 (*s*), 1737 (*s*), 1598 (*s*), 1166 (*vs*), 875 (*m*)

EI-MS: 338 (10, $[\text{M}]^+$), 303 (100, $[\text{M}-\text{Cl}]^+$), 134 (12), 121 (40 $[\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2]^+$).

HR –MS: berechnet für $[\text{M}]^+$: 338.0113, gefunden: 338.1224

31 Ethylenglycol-bis(4,4-(norbornenmethyl)carboxy)phenylether



Eine Lösung von 0.76 mmol des Säurechlorids (Ethylenglycol-bis(4,4-formylchlorid)phenylether) in 2 mL CH_2Cl_2 wurde zu einer Mischung aus

0.85 mL (615 mg, 6.1 mmol) NEt_3 , 37 mg (0.30 mmol) DMAP und 189 mg (1.52 mmol) 1-Norbornenmethanol gegeben. Das Gemisch wurde drei Tage bei Raumtemperatur gerührt, mit CH_2Cl_2 verdünnt und auf Wasser gegossen. Die wässrige Phase wurde dreimal mit CH_2Cl_2 extrahiert, nacheinander mit Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (SiO_2 , CH_2Cl_2) gereinigt. Es wurden 166 mg (40 %) des Produktes als Diastereomergemisch erhalten (Smp 133-136°C).

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ (Diastereomergemisch) = 8.00-8.10 (m, 4 H), 6.95-7.00 (m, 4 H), 6.19 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.0$ Hz, 1.3 H), 6.13 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.9$ Hz, 0.35 H), 6.11 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.8$ Hz, 0.35 H), 6.00 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.8$ Hz, 1.3 H), 4.41 (s, 4 H), 4.35-4.40 (m, 1 H), 4.19 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 10.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 9.3$ Hz, 0.4 H), 4.10 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 10.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 1.4 H), 3.84-3.89 (m, 1.4 H), 2.97 (s, 1.4 H), 2.86 (d, $^3J_{\text{HH}} = 11.5$ Hz, 1.4 H), 2.81 (s, 0.6 H), 2.52-2.56 (m, 1.4 H), 1.90 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 11.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 9.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.8$ Hz, 1.8 H), 1.54 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 1.8 H), 1.48 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 1.4 H), 1.25-1.40 (m, 3.8 H), 0.65 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 11.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.6$ Hz, 1.4 H).

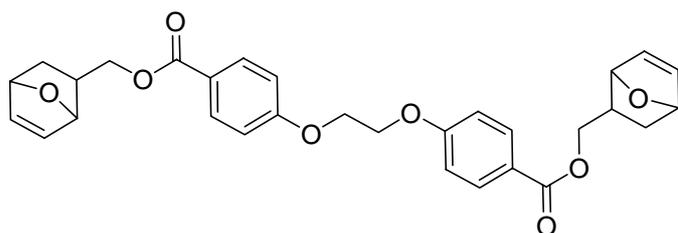
^{13}C -NMR (125.8 MHz, CDCl_3): δ (Diastereomerengemisch) = 166.3 (C), 162.3 (C), 162.2 (C), 137.7 (CH), 137.1 (CH), 136.3 (CH), 132.3 (CH), 131.7 (CH), 131.7 (CH), 123.6 (CH), 123.5 (C), 114.3 (CH), 68.9 (CH_2), 68.2 (CH_2), 66.5 (CH_2), 60.8 (CH_2), 49.5 (CH_2), 45.1 (CH_2), 44.1 (CH), 43.8 (CH), 42.3 (CH), 42.0 (CH), 41.7 (CH), 38.2 (CH), 38.0 (CH), 29.7 (CH_2), 29.0 (CH_2).

IR: 3057 (w), 2966 (w), 2868 (w), 1705 (s), 1604 (s), 1508 (m), 12735 (s), 1245 (vs), 1169 (s), 1103 (m), 768 (m).

EI-MS: 514 (20, $[\text{M}]^+$), 448 (18, $[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_6]^+$), 382 (36, $[\text{M}-(\text{C}_5\text{H}_6)_2]^+$), 370 (44), 325 (100), 313 (90), 171 (69), 121 (80), 66 (76 $[\text{C}_5\text{H}_6]^+$).

HR-MS: berechnet für $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_4\text{O}]^+$: 514.2355, gefunden: 514.2359.

32 Ethylenglycol-bis(4,4-(oxanorbornenmethyl)carboxy)phenylether



Eine Lösung von 558 mg (1.65 mmol) des Dicarbonsäuredichlorids (Ethylenglycol-bis(4,4-formylchlorid)phenylether) in 5 mL CH_2Cl_2 wurden zu einer

Lösung von 635 mg (4.96 mmol) 1-(Oxanorbornen)methanol **18**, 1.8 mL (13.2 mmol) NEt_3 und 0.04 g (0.33 mmol) DMAP in 5 mL CH_2Cl_2 getropft. Das Gemisch wurde über Nacht bei RT gerührt und anschließend mit Wasser versetzt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden mit gesättigter NH_4Cl -Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (SiO_2 , $\text{EtOAc}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 1/10) gereinigt. Es wurden 679 mg (83 %) eines gelblichen, amorphen Feststoffes (Smp 118-120°C) erhalten.

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ (Diastereomerengemisch) = 8.04 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, 4 H), 8.02 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, 0.4 H), 6.99 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, 4 H), 6.46 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, 0.4 H), 6.35 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 13.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, 4.4 H), 5.20 (d, $^3J_{\text{HH}} = 10.2$ Hz, 0.4 H), 5.07 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 16.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.1$ Hz, 0.4 H), 5.00 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 4.0$ Hz, 2.4 H), 4.92 (s, 1.6 H), 4.46 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 10.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz, 2

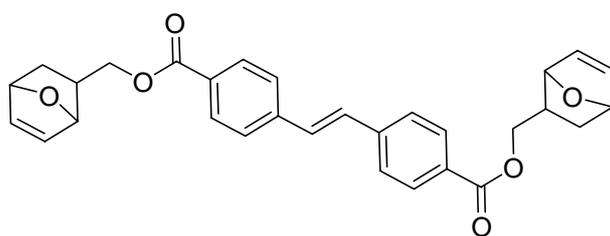
H), 4.42 (s, 4 H), 4.24-4.27 (m, 0.4 H), 4.17 (t, $^3J_{HH} = 10.3$ Hz, 1.8 H), 4.00-4.10 (m, 0.2 H), 3.84 (t, $^3J_{HH} = 10.6$ Hz, 0.2 H), 2.68 (ddd, $^3J_{HH} = 15.2$ Hz, $^3J_{HH} = 10.3$ Hz, $^3J_{HH} = 5.1$ Hz, 0.2 H), 2.46 (td, $^3J_{HH} = 8.7$ Hz, $^3J_{HH} = 4.3$ Hz, 0.2 H), 2.19 (dtd, $^3J_{HH} = 8.4$ Hz, $^3J_{HH} = 4.3$ Hz, $^3J_{HH} = 1.0$ Hz, 0.2 H), 2.11 (ddd, $^3J_{HH} = 11.3$ Hz, $^3J_{HH} = 9.6$ Hz, $^3J_{HH} = 4.9$ Hz, 0.2 H), 2.05 (dq, $^3J_{HH} = 6.2$ Hz, $^3J_{HH} = 3.7$ Hz, 1.8 H), 1.92-1.94 (m, 0.2 H), 1.57-1.60 (m, 0.2 H), 1.49 (dd, $^3J_{HH} = 11.5$ Hz, $^3J_{HH} = 7.9$ Hz, 2 H), 1.41 (td, $^3J_{HH} = 11.6$ Hz, $^3J_{HH} = 4.0$ Hz, 2 H), 0.87 (dd, $^3J_{HH} = 11.4$ Hz, $^3J_{HH} = 4.1$ Hz, 0.2 H)

^{13}C -NMR (125.8 MHz, CDCl_3): δ (Diastereomeregemisch) = 166.1 (C), 166.0 (C), 162.4 (C), 162.3 (C), 137.2 (CH), 137.0 (CH), 136.3 (CH), 134.7 (CH), 134.7 (CH), 134.6 (CH), 132.2 (CH), 131.7 (CH), 123.3 (C), 123.1 (C), 114.4 (CH), 114.3 (CH), 81.0 (CH), 79.4 (CH), 79.3 (CH), 78.5 (CH), 78.1 (CH), 78.0 (CH), 67.5 (CH_2), 67.2 (CH_2), 66.8 (CH_2), 66.5 (CH_2), 65.9 (CH_2), 43.0 (CH), 42.9 (CH), 37.3 (CH), 37.2 (CH), 37.2 (CH), 37.1 (CH), 29.2 (CH_2), 28.7 (CH_2), 28.6 (CH_2), 28.3 (CH_2), 27.0 (CH), 15.3 (CH).
IR: 3064 (w), 2997 (w), 2984 (w), 1710 (vs), 1605 (s), 1275 (vs), 1246 (vs), 1168 (vs), 1105 (s), 769 (m).

EI-MS: 450 (2, $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_4\text{O}]^+$), 382 (40, $[\text{M}-(\text{C}_4\text{H}_4\text{O})_2]^+$), 325 (100, $[\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2]^+$), 121 (90).

HR-MS: berechnet für $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_4\text{O}]^+$: 450.1679, gefunden: 450.1679

33 4,4'-Stilbendioxanorbornenmethylester



Unter Stickstoff-Atmosphäre wurde in einem trockenen Zweihalskolben 250 mg (0,933 mmol) der Carbonsäure in 20 mL Oxalylchlorid gelöst und ein Tropfen Dimethylformamid hinzuge-

getropft. Die Lösung wurde unter Rückfluss über Nacht erhitzt. Danach wurde das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Es blieb das 4,4'-Stilbendicarboxylchlorid als ein ocker-gelber Feststoff zurück. Anschließend wurden in einem separaten Kolben 470 mg (3.73 mmol) Oxabornylmethylalkohol **18** mit 1,04 mL (7,464 mmol) Triethylamin und 46 mg (0,373 mmol) Dimethylaminopyridin in 5 mL CH_2Cl_2

vorgelegt. Danach wurde eine Lösung des 4,4'-Stilbendicarboxylchlorid in 7 mL CH₂Cl₂ zugetropft und die Lösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wurde mit 40 mL Wasser versetzt und 3 mal mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NH₄Cl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und eingeeengt. Es blieb ein braun-orangener Feststoff zurück. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (SiO₂, EtOAc/ CH₂Cl₂ 1:20). Danach wurde der Feststoff erneut in etwas Essigsäureethylester gelöst und die Lösung über ein Wattepad filtriert und das Lösemittel im Hochvakuum entfernt. Man erhielt 0,172 g (40 %) eines weißen Feststoffes als Diastereomerenmischung (Smp. 138-141°C).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (Diastereomerenmischung) = 8.06 (dd, ³J_{HH} = 8.3 Hz, ³J_{HH} = 3.9 Hz, 4 H), 7.60 (d, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 4 H), 6.48 (dd, ³J_{HH} = 4.3, ³J_{HH} = 1.6 Hz, 1 H), 6.34-6.39 (m, 3 H), 5.07 (d, ³J_{HH} = 3.4 Hz, 1 H), 5.00-5.03 (m, 2 H), 4.93 (s, 1 H), 4.49 (dd, ³J_{HH} = 6.0 Hz, ³J_{HH} = 4.7 Hz, 1 H), 4.29 (dd, ³J_{HH} = 6.2 Hz, ³J_{HH} = 4.8 Hz, 1 H), 4.21 (t, ³J_{HH} = 10.25 Hz, 1 H), 3.86 (t, ³J_{HH} = 10.5 Hz, 2 H), 2.67-2.73 (m, 1 H), 2.05-2.16 (m, 2 H), 1.51-1.54 (m, 1 H), 1.44-1.48 (m, 1 H), 0.89 (dd, ³J_{HH} = 7.3, ³J_{HH} = 4.1 Hz, 2 H)

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ (Hauptisomer) = 166.2 (C), 141.3 (C), 136.4 (CH), 134.7 (CH), 130.1 (CH), 129.7 (C), 126.7 (CH), 79.4 (CH), 78.5 (CH), 67.5 (CH₂), 37.3 (CH), 278.7 (CH₂).

IR: 3074 (*w*), 2996 (*w*), 2950 (*w*), 1712 (*vs*), 1606 (*m*), 1275 (*vs*), 1106 (*s*), 1017 (*m*), 773 (*m*)

EI-MS: 484 (8, [M]⁺), 416 (20, [M-C₄H₄O]⁺), 348 (68, [C₈H₈O₂]⁺), 291 (70, [C₂₀H₁₉O₂]⁺), 279 (40), 178 (38, [C₁₄H₁₀], 68 (100, [C₄H₄O]⁺)

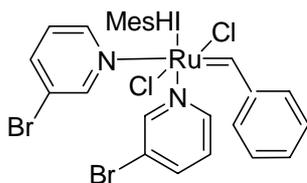
HR-MS: berechnet für [M]⁺: 484.1886, gefunden: 484.1892

EA: *berechnet*: C 74.36 %, H 5.82 %, *gefunden*: C 74.17 %, H 5.86 %

34 Vernetzte Polymere

Wurden nach **AAV 1** hergestellt. Dabei wurden die Vernetzer in den Mengen 10 wt%, 20 wt%, 50 wt% und als kompletter Ersatz für den Spacer eingesetzt.

37 [(H₂IMes)(3-Br-py)₂(Cl)₂Ru=CHPh]

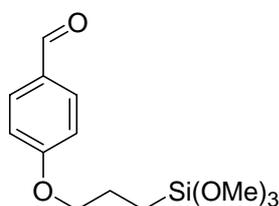


Nach einer Vorschrift von *Grubbs et al.* wurden 0.22 mL (0.354 g, 2.24 mmol) 3-Bromopyridin und 0.19 g (0.224 mmol) *Grubbs II 3* in einem Schraubdeckelfläschchen 5 min gerührt.^[20] Es wurden ein Tropfen Toluol zum besseren

Ausfällen des Komplexes und 10 mL Pentan hinzugefügt und die Lösung über Nacht bei 6°C stehen gelassen. Nach Filtration und Trocknen im Hochvakuum konnten 0.191 g (94 %) eines grünen Pulvers erhalten werden. Die spektroskopischen Daten stimmten mit den literaturbeschriebenen Daten überein.

AAV zur Bestimmung des Quotienten k_p/k_i

Nach einer Vorschrift von *Schrock et al.* wurden in einer Handschuhbox ca. $2 \cdot 10^{-5}$ mmol des Katalysators in 0.3 mL CDCl₃ in einem verschraubbaren NMR-Röhrchen mit erweitertem Kopf vorgelegt.^[3] Eine Lösung von 0.9 äq des Monomers **23** wurde mit einer Spritze in den Kopf gefüllt und die Lösungen schnell durch heftiges Schütteln des Röhrchens vereinigt. Nach 15 min wurde ein ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen. Zur Berechnung des Quotienten k_p/k_i wurden die Carbonsignale (I (neues „initiiertes“ Carben), I₀ (Carbonsignal des Präkatalysators)) sowie die Signale der vinylischen Protonen am Polymerrückgrat (M₀) verwendet. Die Rechnung erfolgte nach der Formel $M-M_0 = (I-r)(I-I_0) + rI_0 \cdot \ln(I/I_0)$ für $I \neq 0$ und $r = k_p/k_i$.

38 *p*-(3-Trimetoxysilyl-1-propoxy)benzaldehyd

1.72 g (9.6 mmol) *p*-Hydroxybenzaldehyd in 20 mL DMF wurden bei 0°C mit 230 mg (9.6 mmol) gewaschenem Natriumhydrid versetzt und 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Dann wurden 0.94 mL (4.8 mmol) 3-Iodpropyltrimethoxysilan zugegeben und die Lösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wurde mit MTBE versetzt und dreimal mit gesättigter K₂CO₃-Lösung, dann mit Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt mittels Kugelrohrdestillation (Ölpumpenvakuum, 150°C) gereinigt. Es wurden 557 mg (41 %) eines farblosen Öls erhalten.

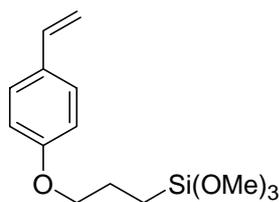
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 9.88 (s, 1 H), 7.82 (d, ³J_{HH} = 8.7 Hz, 2 H), 6.99 (d, ³J_{HH} = 8.7 Hz, 2 H), 4.03 (t, ³J_{HH} = 6.5 Hz, 2 H), 3.59 (s, 9 H), 1.94 (tt, ³J_{HH} = 6.5 Hz, ³J_{HH} = 6.5 Hz, 2 H) 0.80 (t, ³J_{HH} = 6.5 Hz, 2 H)

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 190.9 (CH), 164.2 (C), 132.1 (CH), 129.9 (CH), 114.8 (CH), 70.1 (CH₂), 50.7 (CH₃), 22.5 (CH₂), 5.3 (CH₂)

IR: 2944 (*m*), 2840, 2735 (*w*), 1692 (*s*), 1600 (*vs*), 1510 (*m*), 1083 (*vs*), 832 (*m*), 817 (*m*).

EI-MS: 284 (8, [M]⁺), 241 (12), 163 (22, [M-Si(OCH₃)]⁺), 121 (100 [Si(OCH₃)]⁺), 91 (20, [C₇H₅]).

HR –MS: berechnet für [M]⁺: 284.1080, gefunden: 284.1086

39 *p*-(3-Trimetoxysilyl-1-propoxy)styren

Zu einer Suspension von 1.22 g (3.43 mmol) MePPh₃Br in 10 mL Et₂O wurden 398 mg (3.26 mmol) KO^tBu gegeben und ca. 60 min gerührt. Anschließend wurde eine Lösung des Aldehyds **38** in 2 mL Et₂O zugegeben. Nach 15 min wurde die Lösung dreimal mit gesättigter K₂CO₃-Lösung, dann mit gesättigter Kochsalzlösung

gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde mit Pentan versetzt und abdekantiert. Die Lösung wurde erneut eingengt, in Essigester/Hexan 1/5 aufgenommen und über ein kurzes Kieselgelkissen filtriert. Es wurden 291 mg (63 %) eines farblosen Öls erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.33$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz, 1 H), 6.85 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, 1 H), 6.65 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 17.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 10.9$ Hz, 1 H) ppm 5.60 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 17.6$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 0.5$ Hz, 1 H), 5.11 (d, $^3J_{\text{HH}} = 10.9$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 0.5$ Hz, 1 H), 3.94 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 2 H), 3.58 (s, 9 H), 1.90 (tt, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 2 H), 0.79 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz)

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 158.9$ (C), 136.3 (CH), 130.3, 127.4 (CH), 114.6 (CH), 111.5 (CH_2), 69.8 (CH_2), 50.6 (CH_3), 31.0 (CH), 22.6 (CH_2), 5.3 (CH_2).

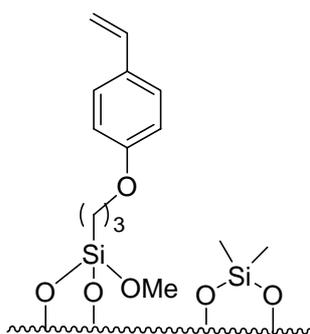
IR: 3032 (*m*), 2930, 2874 (*m*), 1732 (*vs*), 1231 (*s*), 1109 (*s*), 704 (*s*)

EI-MS: 300 (1, $[\text{M}]^+$), 258 (5, $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7]^+$), 180 (4, $[\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3]^+$), 138 (10), 121 (60 $[\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2]^+$), 93 (35, $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$), 55 (100)

HR-MS: berechnet für $[\text{M}]^+$: 382.1287, gefunden: 382.1271

EA: *berechnet*: C 71.98 %, H 6.71 %, *gefunden*: C 71.90 %, H 6.77 %

Beladenes Kieselgel aus 39

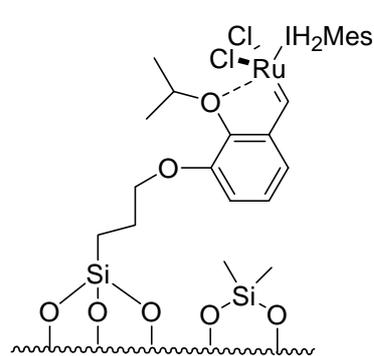


Das Kieselgel (60 mesh, Merck) wurde mit Toluol und Pentan gewaschen und durch mehrmaliges Erhitzen im Hochvakuum getrocknet. 446 mg SiO_2 wurden in einem Metallreaktor mit Mikrosieb in 3 mL Toluol vorgelegt und mit einer Lösung aus 150 mg (0.506 mmol) des Styrens **39** und 143 mg (0.483 mmol) *trans*-Stilben in 7 mL Toluol 5 h unter Rückfluss erhitzt. Die Lösung wurde filtriert und das Kieselgel 3 mal mit 5 mL Toluol gewaschen. Die Beladung wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie über die Konzentrationsabnahme des Liganden gegenüber *trans*-Stilben bestimmt. Es wurde eine Beladung von ~ 1 mmol/g erzielt. Der C-Gehalt betrug 12.2 %. (EA). Das Material wurde mit 0.5 mL Trimethoxyoctylsilan in 10 mL Toluol über Nacht auf 80°C erhitzt und abfiltriert.

Nach Waschen mit 10 mL Toluol und 10 mL Hexan wurde das Produkt im Hochvakuum getrocknet.

IR (KBR): 3415 (*br*), 2959 (*m*), 2874 (*w*), 1711 (*m*), 1512 (*m*), 1091 (*vs*), 801 (*m*), 468 (*s*).

Kieselgelgebundene Katalysatoren vom *Hoveyda-Blechert*-Typ



Das Kieselgel wurde mit Toluol und Pentan gewaschen und anschließend durch mehrmaliges Erhitzen im Hochvakuum getrocknet. In einem Metallreaktor mit Mikrosieb wurde ca. 1 g SiO₂ eingewogen und eine Lösung aus **40** (dargestellt nach *Blechert et al.*^[19]) und *trans*-Stilben in 10 mL Toluol zugegeben. Das Gemisch wurde über Nacht unter Rückfluss erhitzt, filtriert und 3 mal mit je 10 mL Toluol, anschließend 2 mal mit 10 mL Pentan gewaschen. Die Beladung wurde mittels ¹H-NMR-Spektroskopie über die Konzentrationsabnahme des Liganden gegenüber *trans*-Stilben im Filtrat bestimmt.

Zur Kappung der freien Hydroxygruppen wurde das beladene Kieselgel mit 2 mL Me₂Si(OMe)₂ in 10 mL Toluol über Nacht auf 80°C erhitzt. Es wurde abfiltriert und nacheinander je 2 mal mit 10 mL Toluol und Pentan gewaschen. Das Material wurde im N₂-Strom getrocknet.

a Standard-Kieselgel, 60 mesh (Merck):

Beladung: 0.6 mmol/g

EA: 10.89 % C, 1.84 % H

237 mg des beladenen Kieselgels **b** wurden mit 64.4 mg (0.076 mmol) *Grubbs II 3* und 6.5 mg (0.068 mmol) CuCl in 5 mL DCM für 3 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Filtration wurde 4 mal mit 20 mL DCM gewaschen. Die Beladung laut TFA betrug 0.3 mmol/g.

b Licospher 300, 5 μ (Merck):

Beladung: 0.0365 mmol/g

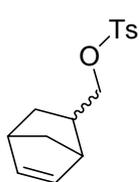
EA: 1.063 % C, 0.253 % H

420 mg des beladenen Kieselgels **b** wurden mit 39 mg (0.049 mmol) *Grubbs II 3* in 10 mL DCM für 3 h unser Rückfluss erhitzt. Nach Filtration wurde mit 20 mL DCM gewaschen. Das wurde Filtrat sofort eingengt. Es wurden 27 mg **3** reisoliert, welche in weiteren Versuchen eingesetzt wurden. Die Ru-Analyse ergab eine Beladung von 0.136 wt% Ru, was einer Beladung von 0.136 mmol/g entspricht.

IR: 3415 (*broad*), 2968 (*vw*), 1874 (*w*), 1634 (*w*), 1119 (*vs*), 806 (*m*), 474 (*s*).

25 5-(2-Isopropoxy-3-vinyl-phenoxy-methyl)-bicyclo[2.2.1]hept-2-en

Toluol-4-sulfonsäure-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-ylmethylester



200 mg (1.61 mmol) 1-Norbornylmethanol wurden mit 154 mg (1.61 mmol) Me₃N·HCl und 0.45 mL (3.23 mmol) NEt₃ in 5 mL CH₂Cl₂ vorgelegt. Bei 0°C wurden 461 mg (2.42 mmol) Tosylchlorid zugegeben und das Gemisch bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Das

Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, mit CH₂Cl₂ verdünnt und auf Wasser gegossen. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase dreimal mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden nacheinander mit Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (MTBE/Hexan 1/6, Imidazol) wurden 330 mg (74 %) eines farblosen Öls als Diastereomeregemisch (*endo/exo* 4/1) erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.79 (d, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 2 H), 7.35 (d, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 2 H), 6.09 (dd, 1H, ³J_{HH} = 4.9 Hz, ³J_{HH} = 2.9 Hz, 1 H) ppm 6.05 (m, 1H), 5.68 (dd, ³J_{HH} = 4.9 Hz, ³J_{HH} = 2.5 Hz, 1 H, *endo*), 4.08 (dd, ³J_{HH} = 9.2 Hz, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 1 H, *exo*), 3.92 (t, 1H, ³J_{HH} = 9.4 Hz, 1 H, *exo*), 3.80 (dd, ³J_{HH} = 8.9 Hz, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 1 H, *endo*), 3.57 (t, ³J_{HH} = 9.6 Hz, 1 H, *endo*), 2.89 (s, 1 H, *endo*), 2.79 (s, 1 H), 2.69 (s, 1 H, *exo*), 2.45 (s, 3 H), 2.40 (td, ³J_{HH} = 10.0 Hz, ³J_{HH} = 4.6 Hz, 1 H), 1.76-1.81 (m, 1 H, *endo*), 1.71-1.75 (m, 1 H, *exo*), 1.43 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 1 H, *endo*), 1.26-1.32 (m, 1 H, *exo*),

1.22-1.24 (m, 1 H, *endo*), 1.14-1.17 (m, 1 H, *exo*), 1.07 (td, 1H, $^3J_{HH} = 11.8$ Hz, $^3J_{HH} = 3.4$ Hz, *exo*), 0.39-0.46 (m, 1 H, *endo*).

^{13}C -NMR (125.8 MHz, CDCl_3): δ (*endo*) = 144.6 (C), 138.0 (CH), 133.4 (C), 131.8 (CH), 129.9 (CH), 127.9 (CH), 73.8 (CH_2), 49.3 (CH_2), 43.7 (CH), 42.2 (CH), 38.1 (CH), 28.7 (CH_2), 21.7 (CH_3); δ (*exo*) = 144.6 (C), 137.1 (CH), 136.0 (CH), 133.4 (C), 129.8 (CH), 127.9 (CH), 74.4 (CH_2), 44.9 (CH_2), 43.4 (CH), 41.6 (CH), 38.3 (CH), 29.4 (CH_2), 21.7 (CH_3).

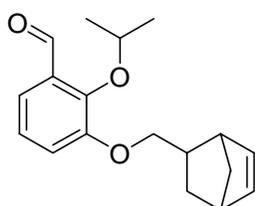
IR: 3059 (*w*), 2971(*m*), 2870 (*w*), 1748 (*w*), 1599 (*w*), 1360 (*s*), 1189 (*s*), 1176 (*vs*), 947 (*s*), 815 (*m*), 669 (*m*).

EI-MS: 278 (4, $[\text{M}]^+$), 213 (50, $[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_5]^+$), 155 (32, $[\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2]^+$), 106 (12, $[\text{C}_7\text{H}_6\text{O}]^+$), 91 (48, $[\text{C}_7\text{H}_5]$), 66 (100, $[\text{C}_5\text{H}_6]^+$)

HR –MS: berechnet für $[\text{M}]^+$: 278.0977, gefunden: 278.0969

EA: *berechnet*: C 64.72 %, H 6.52 %, *gefunden*: C 64.33 %, H 6.48 %

3-(Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-ylmethoxy)-2-isopropoxy-benzaldehyd



300 mg (1.08 mmol) Tosylat, 194 mg (1.08 mmol) und 298 mg (2.16 mmol) K_2CO_3 wurden in 3 mL DMF drei Tage auf 100°C erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde das Gemisch auf Wasser gegossen und dreimal ausgeethert. Die vereinigten organischen

Extrakte wurden mit Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (SiO_2 , MTBE/Hexan 1/10) gereinigt. Es wurden 344 mg (80 %) mg eines farblosen Öls als Diastereomergemisch (*endo/exo* 3/1) erhalten.

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 10.45 (s, 1 H), 7.39-7.42 (m, 1 H), 7.08 (m, 2 H), 6.20 (dd, $^3J_{HH} = 5.5$ Hz, $^3J_{HH} = 3.0$ Hz, 1 H, *endo*), 6.16 (dd, $^3J_{HH} = 5.5$ Hz, $^3J_{HH} = 2.8$ Hz, 1 H, *exo*), 6.13 (dd, $^3J_{HH} = 5.4$ Hz, $^3J_{HH} = 2.8$ Hz, 1 H, *exo*), 5.96 (dd, $^3J_{HH} = 5.5$ Hz, $^3J_{HH} = 2.8$ Hz, 1 H), 4.71 (sept, $^3J_{HH} = 6.4$ Hz, 1 H), 4.03 (dd, $^3J_{HH} = 8.9$ Hz, $^3J_{HH} = 6.7$ Hz, 1 H, *exo*), 3.94 (dd, $^3J_{HH} = 11.2$ Hz, $^3J_{HH} = 6.3$ Hz, 1 H, *exo*), 3.74 (dd, $^3J_{HH} = 8.7$ Hz, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, 1 H, *endo*), 3.61 (t, $^3J_{HH} = 9.0$ Hz, 1 H, *endo*), 3.04 (s, 1 H,

endo), 2.90 (s, 1 H, *exo*), 2.88 (s, 1 H), 2.59-2.67 (m, 1 H), 1.91-1.98 (m, 1 H), 1.24-1.53 (m, 10 H), 0.66 (ddd, $^3J_{HH} = 11.7$ Hz, $^3J_{HH} = 4.1$ Hz, $^3J_{HH} = 2.7$ Hz, 1 H, *endo*).

^{13}C -NMR (125.8 MHz, CDCl_3): δ (*endo*) = 191.1 (CHO), 152.7 (C), 150.7 (C), 137.8 (CH), 132.2 (CH), 130.9 (C), 130.9 (CH), 123.6 (CH), 118.7 (CH), 118.7 (CH), 76.1 (CH), 72.4 (CH_2), 49.6 (CH_2), 44.1 (CH), 42.3 (CH), 38.5 (CH), 29.2 (CH_2), 22.5 (CH_3), 22.4 (CH_3); δ (*exo*) = 191.1 (CHO), 152.7 (C), 150.7 (C), 137.0 (CH), 136.3 (CH), 130.9 (C), 123.6 (CH), 118.9 (CH), 118.9 (CH), 76.3 (CH), 73.4 (CH_2), 45.2 (CH_2), 43.9 (CH), 41.7 (CH), 38.8 (CH), 29.9 (CH_2), 22.5 (CH_3), 22.4 (CH_3).

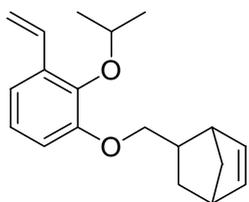
IR: 3059 (*w*), 2973 (*m*), 2868 (*m*), 1684 (*s*), 1465 (*m*), 1246 (*vs*), 1104 (*m*), 930 (*m*), 770 (*m*).

EI-MS: 286 (10, $[\text{M}]^+$), 244 (5, $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_8]^+$), 178 (20, $[\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3]^+$), 138 (100, $[\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3]^+$), 107 (35), 79 (76, $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$), 66 (16, $[\text{C}_5\text{H}_6]^+$).

HR-MS: berechnet für $[\text{M}]^+$: 286.1569, gefunden: 286.1569

EA: *berechnet*: C 75.50 %, H 7.74 %, *gefunden*: C 75.48 %, H 7.70 %

25 5-(2-Isopropoxy-3-vinyl-phenoxy-methyl)-bicyclo[2.2.1]hept-2-en



Zu einer Suspension von 551 mg (1.54 mmol) MePPh_3Br in 4 mL Et_2O wurden bei 0°C 165 mg (1.47 mmol) $\text{KO}t\text{Bu}$ gegeben und das Gemisch 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde eine Lösung von 210 mg (0.734 mmol) des Aldehyds in 4 mL Et_2O zugegeben und weitere 60 min bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser versetzt und das Gemisch dreimal mit Ether extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden mit Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wurde in Hexan aufgenommen und über ein Kieselgelkissen filtriert. Nach Säulenchromatographie (SiO_2 , MTBE/Hexan 1/20) wurden 163 mg (78 %) eines farblosen Öls als Mischung der *endo* (*Hauptprodukt*)/*exo* (*Nebenprodukt*) – konfigurierten Produkte erhalten (*dr* = 3:1). Eine Trennung war für die Polymerisationen nicht erforderlich.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.07\text{-}7.14$ (m, 2 H), 6.96 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 16.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 1 H), 6.81 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, 1 H, *exo*), 6.75 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, 1 H, *endo*), 6.17 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.0$ Hz, 1 H, *endo*), 6.15 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 4.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.7$ Hz, 1 H, *exo*), 6.11 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.1$ Hz, 1 H, *exo*), 5.95 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5.5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.8$ Hz, 1 H, *endo*), 5.69 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 17.8$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 1 H), 5.24 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 11.1$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz), 4.50 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 5.7$ Hz, 1 H), 3.99 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 9.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 1 H, *exo*), 3.89 (t, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, 1 H, *exo*), 3.70 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 1 H, *endo*), 3.56 (t, $^3J_{\text{HH}} = 9.1$ Hz, 1 H, *endo*), 3.05 (s, 1 H, *endo*), 2.88 (s, 1 H, *exo*), 2.85 (s, 1 H), 2.57-2.65 (m, 1 H, *endo*), 1.92 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 11.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 9.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.8$ Hz, 1 H), 1.49 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 1 H), 1.33-1.36 (m, 2 H), 1.32 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.7$ Hz, 3 H), 1.30 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.7$ Hz, 3 H), 0.64 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 2.5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 11.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.2$ Hz, 1 H, *endo*).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): δ (*endo*) = 152.7 (C), 144.7 (C), 137.6 (CH), 132.7 (C), 132.4 (CH), 123.3 (CH), 117.4 (CH), 114.2 (CH₂), 112.4 (CH), 75.3 (CH), 72.0 (CH₂), 49.6 (CH₂), 44.1 (CH), 42.3 (CH), 38.6 (CH), 29.2 (CH₂), 22.7 (CH₃), 22.7 (CH₃); δ (*exo*) = 152.7 (C), 144.7 (C), 136.9 (CH), 136.5 (CH), 132.7 (C), 123.3 (CH), 117.5 (CH), 114.2 (CH₂), 112.7 (CH), 75.5 (CH), 73.1 (CH₂), 45.2 (CH₂), 44.0 (CH), 41.7 (CH), 38.9 (CH), 29.9 (CH₂), 22.7 (CH₃), 22.7 (CH₃).

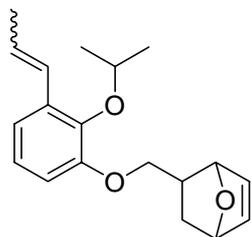
IR: 3061 (ω), 2972 (δ), 2868 (m), 1574 (m), 1457 (δ), 1262 ($\nu\delta$), 1110 (m), 936 (m), 778 (m).

EI-MS: 284 (80, [M]⁺), 242 (5, [M-C₃H₈]⁺), 136 (90, [C₇H₅O₃]⁺), 107 (94), 79 (100, [C₇H₇]⁺), 66 (16, [C₅H₆]⁺).

HR-MS: berechnet für [M]⁺: 284.1776, gefunden: 284.1780.

EA: *berechnet*: C 80.24 %, H 8.51 %, *gefunden*: C 79.94 %, H 8.58 %.

43 5-(2-Isopropoxy-3-propenyl-phenoxy-methyl)-7-oxa-bicyclo[2.2.1]hept-2-en



Zu einer Suspension von 2.56 g EtPPh_3Br in 2 mL Et_2O wurden 0.699 g (6.24 mmol) KO^tBu zugegeben und 20 min gerührt. Es trat Orangefärbung auf. Anschließend wurden 0.58 g (2.04 mmol) Aldehyd **21** in 2 mL Diethylether zugetropft. Es wurde über Nacht bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit wässriger, gesättigter Ammoniumchloridlösung versetzt und die wässrige Phase zweimal mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet. Die Lösung wurde über ein Kieselgelkissen filtriert und anschließend am Rotationsverdampfer eingengt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (SiO_2 , MTBE/Hexan 1/6) gereinigt. Es wurden 0.59 g (95 %) eines farblosen Öls als Isomerengemisch (*endo/exo* 1/3, *E/Z* 4/1) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (Isomerengemisch) = 7.06 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 0.2 H), 6.89-6.99 (m, 1 H), 6.90 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 0.8$ Hz, 0.8 H), 6.82 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz, 0.3 H), 6.72 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, 0.7 H), 6.67 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 0.8$ Hz, 0.1 H), 6.58 (d, $^3J_{\text{HH}} = 11.5$ Hz, 0.6 H), 6.42 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, 0.7 H), 6.36 (s, 0.6 H), 6.28 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5.7$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, 0.6 H), 6.19 (qtd, $^3J_{\text{HH}} = 13.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 0.2 H), 5.80 (dqtd, $^3J_{\text{HH}} = 14.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, 0.8 H), 5.15 (d, $^3J_{\text{HH}} = 3.5$ Hz, 0.6 H), 4.97-5.01 (m, 1.4 H), 4.41 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.1$ Hz, 1 H), 3.88-4.03 (m, 1.4 H), 3.46-3.53 (m, 0.6 H), 2.73-2.82 (m, 0.6 H), 2.07-2.16 (m, 1 H), 1.90 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 0.6 H), 1.82 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 2.4 H), 1.50 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 11.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 0.4 H), 1.40-1.43 (s, 0.6 H), 1.24-1.34 (m, 0.6 H), 1.30 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.1$ Hz, 6 H), 0.88 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 13.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.1$ Hz, 0.2 H), 0.83 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 11.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.1$ Hz, 0.8 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): δ (Isomerengemisch) = 152.3 (C), 152.2 (C), 145.4 (C), 145.2 (C), 136.7 (CH), 136.1 (CH), 134.8 (CH), 132.9 (C), 132.7 (C), 132.3 (C), 126.9 (CH), 126.5 (CH), 126.4 (CH), 123.4 (CH), 122.9 (CH), 122.5 (CH), 118.2 (CH), 118.0 (CH), 112.3 (CH), 112.1 (CH), 111.9 (CH), 111.7 (CH), 79.7 (CH), 79.6 (CH), 78.4 (CH), 78.0 (CH), 75.5 (CH), 75.2 (CH), 71.4 (CH_2), 71.3 (CH_2), 71.1 (CH_2), 38.0 (CH_3), 37.7 (CH_3), 28.7 (CH_2), 28.0 (CH_2), 22.7 (CH_3), 18.9 (CH), 14.8 (CH).

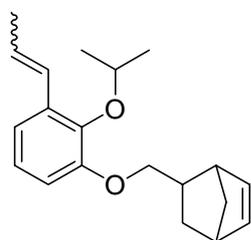
IR: 3076 (*w*), 2973 (*s*), 2870 (*m*), 1575 (*s*), 1457 (*vs*), 1280 (*vs*), 1260 (*vs*), 1109 (*vs*), 1062 (*vs*), 936 (*s*), 866 (*m*).

EI-MS: 300 (24, [M]⁺), 232 (10, [M-C₄H₄O]⁺), 190 (24, [C₁₂H₁₄O₂]⁺), 149 (70, [C₉H₉O₂]⁺), 109 (100 [C₇H₉O]⁺).

HR –MS: berechnet für [M]⁺: 300.1725, gefunden: 300.1731.

EA: *berechnet*: C 75.97 %, H 8.05 %, *gefunden*: C 75.75 %, H 8.058 %.

44 5-(2-Isopropoxy-3-propenyl-phenoxy-methyl)-bicyclo[2.2.1]hept-2-en



953 mg (2.57 mmol) EtPPh₃Br wurden in 5 mL Et₂O suspensiert und bei 0°C mit 240 mg (2.14 mmol) KOtBu versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 45 min bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurden 245 mg (0.86 mmol) des korrespondierenden Aldehyds in 2 mL Et₃O zugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Dabei entfärbte sich die anfänglich orangene Suspension über gelb nach farblos. Das Gemisch wurde mit MTBE verdünnt, auf gesättigte NH₄Cl-Lösung gegossen und zweimal ausgeethert. Die vereinigten etherischen Extrakte wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, MTBE/Hexan 1/50) wurden 230 mg (90 %) eines farblosen Öls isoliert.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (*Isomerengemisch*) 7.03 (dd, ³J_{HH} = 7.8 Hz, ⁵J_{HH} = 1.3 Hz, 0.2 H), 6.89-6.97 (m, 1 H), 6.88 (d, ³J_{HH} = 1.5 Hz, 0.5 H), 6.86 (d, ³J_{HH} = 1.5 Hz, 0.3 H), 6.81 (dd, ³J_{HH} = 8.0 Hz, ⁵J_{HH} = 1.6 Hz, 0.8 H), 6.78 (dd, ³J_{HH} = 3.1 Hz, ⁵J_{HH} = 1.4 Hz, 0.2 H), 6.74 (dd, ³J_{HH} = 8.0 Hz, ⁵J_{HH} = 1.3 Hz, 0.7 H), 6.69 (dd, ³J_{HH} = 8.1 Hz, ⁵J_{HH} = 1.4 Hz, 1.2 H), 6.58 (ddd, ³J_{HH} = 11.5 Hz, ⁵J_{HH} = 3.5 Hz, ⁵J_{HH} = 1.7 Hz, 0.2 H), 6.14-6.20 (m, 0.8 H), 6.10 (ddd, ³J_{HH} = 5.8 Hz, ³J_{HH} = 2.8 Hz, ³J_{HH} = 0.6 Hz, 0.8 H), 5.95 (dd, ³J_{HH} = 5.6 Hz, ³J_{HH} = 2.8 Hz, 0.2 H), 5.74-5.82 (m, 0.2 H), 4.45 (sept, ³J_{HH} = 6.2 Hz, 1 H), 4.00 (dd, ³J_{HH} = 9.1 Hz, ³J_{HH} = 6.5 Hz, 0.8 H), 3.88 (dt, ³J_{HH} = 8.8 Hz, J = 5.3 Hz, 0.8 H), 3.69 (td, ³J_{HH} = 9.0 Hz, ³J_{HH} = 6.1 Hz, 0.8 H), 3.54 (dt, ³J_{HH} = 9.1 Hz, ³J_{HH} = 3.6 Hz, 1.2 H), 3.05 (s, 0.8 H), 2.84-2.90 (m, 0.8 H),

2.57-2.66 (m, 1 H), 1.94 (d, $^3J_{HH} = 3.8$ Hz, 2.2 H), 1.92 (dd, $^3J_{HH} = 3.7$ Hz, $^3J_{HH} = 2.5$ Hz, 0.8 H), 1.89 (dd, $^3J_{HH} = 6.6$ Hz, $^5J_{HH} = 1.7$ Hz, 0.4 H), 1.81 (td, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, $^5J_{HH} = 1.7$ Hz, 2 H), 1.48 (ddd, $^3J_{HH} = 8.0$ Hz, $^3J_{HH} = 4.0$ Hz, $^3J_{HH} = 2.0$ Hz, 0.8 H), 1.38 (dd, $^3J_{HH} = 2.6$ Hz, $^5J_{HH} = 1.3$ Hz, 0.4 H), 1.32 (dd, $^3J_{HH} = 6.7$ Hz, $^3J_{HH} = 2.1$ Hz, 2 H), 1.28 (dd, $^3J_{HH} = 6.2$ Hz, $^3J_{HH} = 3.8$ Hz, 5.3 H), 0.88 (t, $^3J_{HH} = 7.0$ Hz, 0.2 H), 0.63 (ddd, $^3J_{HH} = 11.7$ Hz, $^3J_{HH} = 4.2$ Hz, $^3J_{HH} = 2.6$ Hz, 0.8 H).

^{13}C -NMR (125.8 MHz, CDCl_3): δ (*Isomerenmischung*) = 152.4 (C), 145.0 (C), 137.4 (CH), 136.8 (CH), 136.4 (CH), 132.6 (C), 132.3 (C), 126.7 (CH), 126.6 (CH), 126.4 (CH), 126.3 (CH), 126.1 (CH), 123.2 (CH), 122.6 (CH), 122.0 (CH), 117.5 (CH), 112.0 (CH), 111.7 (C), 111.4 (CH), 75.1 (CH), 75.0 (CH), 73.0 (CH_2), 71.9 (CH_2), 49.5 (CH_2), 45.1 (CH_2), 44.1 (CH_3), 43.9 (CH_3), 42.2 (CH), 41.6 (CH), 38.8 (CH), 38.5 (CH), 29.8 (CH_2), 29.1 (CH_2), 22.7 (CH_3), 18.8 (CH), 14.7 (CH).

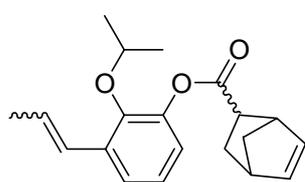
IR: 3059 (*w*), 2972 (*s*), 2868 (*m*), 1574 (*s*), 1456 (*vs*), 1280 (*s*), 1259 (*vs*), 1110 (*s*), 1063 (*s*), 1053 (*s*), 936 (*m*), 721 (*s*).

EI-MS: 298 (16, $[\text{M}]^+$), 248 (6), 207 (8), 150 (70 $[\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2]^+$), 107 (24), 79 (100).

HR-MS: berechnet für $[\text{M}]^+$: 298.1933, gefunden: 298.1937.

EA: *berechnet*: C 80.5 %, H 8.78 %, *gefunden*: C 80.1 %, H 8.43 %.

42 Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonsäure-2-isopropoxy-3-propenyl-phenylester



1.04 g (2.8 mmol) EtPPh_3Br wurden in 15 mL Et_2O suspendiert und bei 0°C mit 299 mg (2.7 mmol) KOtBu versetzt. Das Gemisch wurde 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurden 400 mg (1.33 mmol) des Aldehyds (**24**) in 2 mL Et_2O zugegeben und das Gemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wurde mit MTBE verdünnt, auf gesättigte NH_4Cl -Lösung gegossen und zweimal ausgeethert. Die vereinigten etherischen Extrakte wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 ,

MTBE/Hexan 1/10) wurden 305 mg (73 %) eines farblosen Öls als Diastereomerengemisch isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (Diastereomerengemisch) = 7.16-7.23 (m, 0.1 H), 7.00-7.06 (m, 0.1 H), 6.91-6.96 (m, 1.3 H), (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 1 H), 6.89 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 0.5 H), 6.80-6.84 (m, 0.9 H), 6.46-6.52 (m, 0.4 H), 6.45 (d, $^3J_{\text{HH}} = 11.5$ Hz, 0.4 H), 6.17-6.24 (m, 0.5 H), 6.11 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.7$ Hz, 0.3 H), 5.80-5.84 (m, 0.6 H), 5.77 (s, 0.5 H), 5.71 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 17.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, 1 H), 4.26 (td, $^3J_{\text{HH}} = 12.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, 0.8 H), 4.17-4.23 (m, 0.4 H), 3.40 (s, 0.1 H), 3.33 (s, 0.2 H), 3.25 (s, 0.05 H), 3.22 (td, $^3J_{\text{HH}} = 9.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.9$ Hz, 0.1 H), 3.12 (s, 0.03 H), 3.09 (s, 0.2 H), 2.98 (s, 0.1 H), 2.50 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.1$ Hz, 0.05 H), 2.42 (dt, 2.08-2.15 (m, 0.05 H), 2.03 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 12.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 9.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.7$ Hz, 0.3 H), 1.90 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 0.4 H), 1.82 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 2.0 H) 1.63-1.65 (m, 0.3 H), 1.21-1.55 (m, 7.2 H).

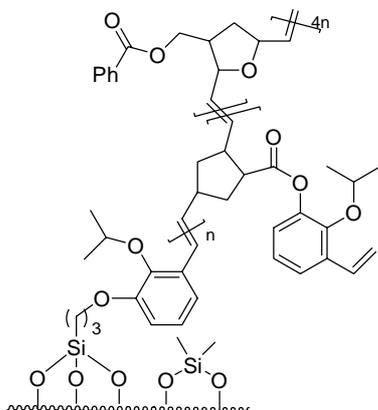
$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): δ (Diastereomerengemisch) = 174.1(C), 147.0 (C), 144.6 (C), 140.0 (C), 138.4 (CH), 138.0 (CH), 137.7 (CH), 136.0 (C), 135.7 (CH), 132.2 (CH), 127.9 (CH), 127.5 (CH), 125.9 (CH), 123.0 (CH), 121.7 (CH), 79.8 (CH), 75.9 (CH), 49.7 (CH_2), 46.8 (CH), 46.7 (CH), 46.5 (CH_2), 46.3 (CH_2), 46.0 (CH), 44.3 (CH_3), 44.2 (CH_3), 43.2 (CH), 42.7 (CH), 41.8 (CH), 41.7 (CH), 31.6 (CH), 30.7 (CH_2), 30.3 (CH_2), 29.5 (CH_2), 28.3 (CH_3), 22.7 (CH_3), 22.3 (CH_3), 14.8 (CH), 14.2 (CH);

IR: 3523 (*m*), 3020 (*w*), 2975 (*s*), 2935 (*m*), 2874 (*w*), 1759 (*s*), 1583 (*m*), 1457 (*vs*), 1180 (*s*), 1105 (*vs*), 933 (*s*), 783 (*s*), 718 (*m*).

EI-MS: 312 (16, $[\text{M}]^+$), 256 (10), 192 (30), 150 (65, $[\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2]^+$), 121 (50, $[\text{C}_8\text{H}_9\text{O}]^+$), 93 (44, $[\text{C}_7\text{H}_7]$), 55 (100).

HR-MS: berechnet für $[\text{M}]^+$: 312.1725, gefunden: 312.1726

Polymerummanteltes Kieselgel a (60 mesh)



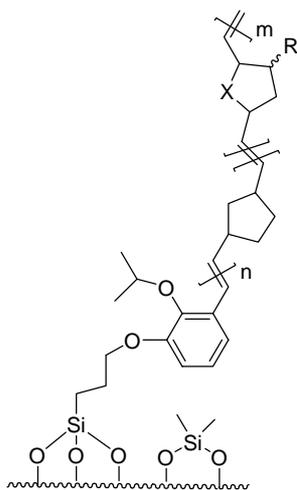
Der kieselgelgebundene Katalysator (**a**, 60 mesh) wurde in einem Reaktor (aus einer HPLC- Säule) in 2 mL DCM vorgelegt und mit Stickstoff gespült. Das Ligand **25**/Spacer **23** Gemisch (1:3, 100 äq., 0.073 M in DCM) wurde unter Rühren bei RT zugetropft (ca. $\frac{3}{4}$ h). Nach vollständiger Polymerisation wurde das Lösungsmittel abfiltriert und 4 mal mit 1 mL DCM gewaschen. Das erhaltene Filtrat wurde am Rotationsverdampfer eingeeengt, am Hochvakuum getrocknet und gegen die Einwaage gegengewogen. Die

Analytik erfolgte mittels Elementaranalyse, IR (KBr) und doppelter Massendifferenz.

IR: 3413 (*br*), 2979 (*w*), 2881 (*vw*), 1762 (*vw*), 1722 (*w*), 1653 (*ww*), 1577 (*w*), 1459, (*w*), 1099 (*vs*), 805 (*m*), 468 (*s*).

EA: 19.37 % C, 2.587 % H.

45-50 Polymerummanteltes Kieselgel b (Licrospher)



X = O, CH₂

Die Materialien wurden nach **AAV 2** dargestellt. Die Analytik erfolgte über doppelte Massendifferenz, IR-Spektroskopie und Elementaranalyse.

IR: 3433 (*m*), 2951 (*w*), 1869 (*w*), 1720 (*m*), 1636 (*w*), 1452 (*w*), 1131 (*vs*), 806 (*s*), 713 (*m*), 476 (*vs*).

5.2.2 Diastereoselektive Ringumlagerungsmetathese

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 3)

Zur Bestimmung von Diastereoselektivität und Umsatz wurde das Substrat in ethylenesättigtem, deuterierten Lösungsmittel in einem NMR-Röhrchen gelöst ($c = 0.01\text{-}0.02\text{ M}$). Die Atmosphäre wurde gegen Ethylen ausgetauscht und eine Lösung des Katalysators mit einer Spritze zugegeben.

Das Röhrchen wurde sofort heftig geschüttelt und bei Raumtemperatur belassen oder in ein vorgeheiztes Ölbad gegeben. Umsatz und Diastereoselektivität wurden direkt mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie vermessen.

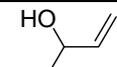
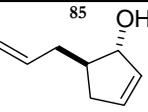
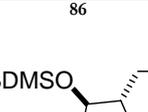
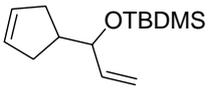
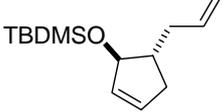
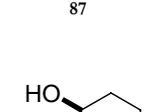
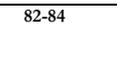
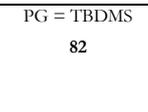
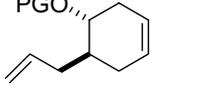
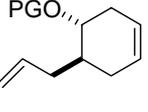
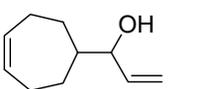
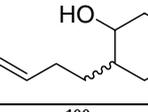
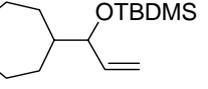
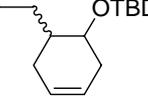
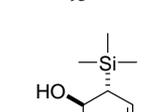
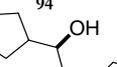
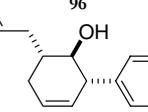
Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 4)

Zur Charakterisierung und Darstellung im präparativen Maßstab ($0.1 - 1\text{ mmol}$) wurde das Substrat in ethylenesättigtem CH_2Cl_2 ($c = 0.02\text{ M}$) gelöst. Der Katalysator wurde in absolutem CH_2Cl_2 gelöst und bei Reaktionstemperatur zur Eduktlösung getropft (s. Tabellen). Bei komplettem Umsatz wurde 1 mL Ethylvinylether zugegeben und die Lösung 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde über eine kurze *Vigreux*-Kolonne abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt. Das Laufmittel wurde über eine kurze *Vigreux*-Kolonne abdestilliert.

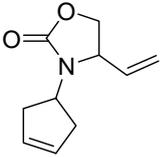
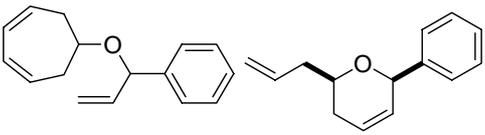
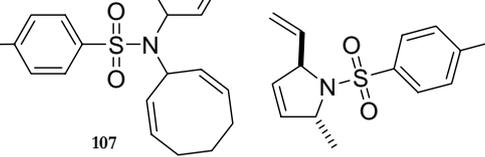
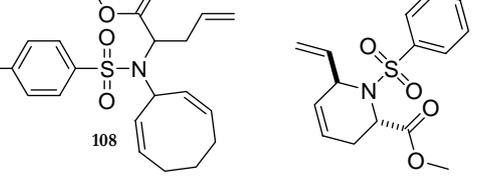
Bestimmung von Umsatz und Diastereoselektivität

Die Bestimmung von Umsatz und Diastereoselektivität erfolgte in NMR-Reaktionen nach **AAV 3**. In der folgenden Tabelle 7 sind die aussagekräftigen Ergebnisse aufgelistet.

5.2.1.1 Carbozyklische Verbindungen

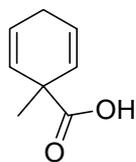
	Edukt	Produkt	Katalysator	Bedingungen	trans : cis ^c	Umsatz
1			5 % 3	RT	3.7 : 1	79 %
2			5 % 3	RT, 1.5 eq Ti(O ⁱ Pr) ₄	4.1:1	69
3			5 % 4	RT	6.5:1	19
4			5 % 4	RT	3:1	30
5			5 % 2	RT	3.6:1	76 %
6			5 % 3	RT	3.5:1	71 %
7			5 % 4	RT	4.1:1	79 %
8			5 % 4	80° C	2:1	49 %
9			5 % 3	50° C	3.8:1	77 %
10			10 % 1	RT	3:1	70 %
10			5 % 4	50° C	1:1	21 %
11			5 % 4	RT	1:1	29 %
12			5 % 3	50° C	2:3	52 %
13			5 % 3	RT	2:3	70 %
14			5 % 5	RT	2:3	33 %
15			3 % 3	RT, 1.5 eq Ti(O ⁱ Pr) ₄	1:4	88 %
16			3 % 3	RT, 1.5 eq Ti(O ⁱ Pr) ₄	1:4	83 % ^f
17			5 % 2	50° C	1 : 1	100 %
18			5 % 2	RT	1:1	100 %
19			5 % 4	50° C	1:1	100 %
20			5 % 4	RT	1:1	100 %
21			5 % 3	RT	2:1	95 %
22			4 % 5	RT	1.7:1	100 %
23			5 % 7	RT	1:1	95 %
24			5 % 6	RT	2:1	42 %
25			3 % 3	RT	2:1	95 %
26			5 % 1	RT	3:2	100 %
27			5 % 3	50° C	1:1	100 %
28			5 % 4	50° C	1:1	100 %
29			5 % 3	RT, 1.5 eq Ti(O ⁱ Pr) ₄	1:1	100 %
30			1 % 4	RT, 1.5 eq Ti(O ⁱ Pr) ₄	1:1	100 %
31			1 % 2	50° C	1:1	100 %
32			1 % 3	50° C	1:1	100 %
33			1 % 4	50° C	1:1	100 %
34			1 % 2	RT	1:1	100 %
35			1 % 3	RT	1:1	100 %
36			1 % 4	RT	1:1	100 %
37			10 % 1	RT	4:5	95 %
38			10 % 3	RT	1:3.4	20 %
39			5 % 4	RT	1:3.7	69 %
40			5 % 3	RT, 1.5 eq Ti(O ⁱ Pr) ₄	-	-
41			5 % 4	RT, 1.5 eq Ti(O ⁱ Pr) ₄	1:3.6	78 %
42			10 % 3	50° C	1:1.4	35 %
43			10 % 4	50° C	1:4.8	68 %
44			5 % 3	RT	2:1	89 %
45			10 % 4	RT	2:1	56 %
46			5 % 3	50° C	3:1	82 %
47			5 % 4	80° C	2.1:1	31

5.2.1.2 Heterozyklische Verbindungen

	Edukt	Produkt	Katalysator	Bedingungen	trans:cis	Umsatz
48		77	2 % 4	RT	5.0 : 1	89 %
49			2 % 4	50° C	4.6 : 1	66 %
50	 76		2 % 7	RT	n.d.	30 %
51			2 % 2	RT	4.6:1	42 %
52			5 % 2	50° C	4:1	98 %
53			2 % 3	RT	2:1	88 %
54			2 % 5	RT	2:1	82 %
55				10 % 1	RT	2:1
56	101	104	5 % 3	RT	3.5:1	55 %
57			10 % 3	50° C	3.6:1	100 %
58			5 % 4	RT	n. d.	10 %
59			5 % 1	RT	-	-
60			5 % 5	RT	3.3 : 1	47 %
61				5 % 1	50° C	n. d.
62		112	5 % 3	RT	n. d.	15 %
63	 107		5 % 3	50° C	5.8 : 1	83 %
64			5 % 4	RT	2.2 : 1	20 %
65			5 % 4	50° C	n.d.	~80 % ^c
66			5 % 2	RT	n.d.	~80 % ^c
67				5 % 2	50° C	n.d.
68		113	5 % 3	RT	>10 : 1	95 %
69	 108		5 % 3	50° C	14 : 1	100 %
70			5 % 4	RT	n.d.	100 % ^c
71			5 % 4	50° C	n.d.	100 % ^c
73			5 % 2	RT	n.d.	100 % ^c
74				5 % 2	50° C	n.d.

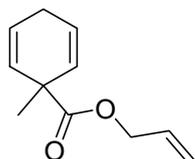
^aDie Reaktion wurde in einem NMR-Rohr in ethylen-gesättigtem CDCl₃ durchgeführt. ^bDie Reaktion wurde bei 50°C durchgeführt. ^cdurch Integration im ¹H-NMR bestimmt. ^dbestimmt via GC MS. ^eProdukte und unidentifizierte Nebenprodukte wurden beobachtet. ^finverse Addition. ^g ethylengesättigtes Benzol-d₆ wurde als Solvent verwendet.

63 1-Methyl-Cyclohexa-2,5-dien-carbonsäure



3.75 g (30.75 mmol) Benzoesäure wurden in 200 mL Diethylether sowie ca. 400 mL Ammoniak gelöst. 1.6 g (67.7 mmol) Natrium wurde unter Rückfluss portionsweise zugegeben. Die Lösung verfärbte sich von gelb über orange nach tiefblau. Es wurden 6.5 mL (200 mmol) Methyljodid zugegeben, wobei sich die Lösung von blau über orange und gelb entfärbte. Der Ammoniak wurde über Nacht abdampfen gelassen. Der feste Rückstand wurde mit Wasser versetzt, leicht angesäuert und dreimal ausgeethert. Die Extrakte wurden mit Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wurde mittels Kugelrohrdestillation gereinigt ($K_p = 130^\circ\text{C}$, 16 mbar). Es wurden 3.67 g (87%) eines farblosen Öls erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmten mit der Literatur überein.

64 3,3-Methyl-Cyclohex-1,4-dien-carbonsäure-prop-1-enester



In einem Dreihalskolben wurden 1.89 g (13.7 mmol) der Carbonsäure **63** in Ether vorgelegt. Danach wurden 1.2 mL (14.4 mmol) Oxalylchlorid zugetropft. Unter Rückfluss wurde das Reaktionsgemisch 2 Stunden erhitzt. In einem separaten *Schlenck*-kolben wurden 1.2 mL (13.7 mmol) Pyridin und 0.93 mL (13.7 mmol) Allylalkohol in Ether unter Stickstoff vorgelegt. Die Lösung des Säurechlorids in Et_2O wurde langsam zum Pyridin/Alkohol-Gemisch getropft. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei RT gerührt und mit Wasser und anschließend verdünnter Salzsäure (5 %) versetzt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit 20 mL Ether extrahiert und die organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet. Das Lösemittel wurde am Rotationsverdampfer ohne Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Pentan:Ether 12:1) gereinigt. Es wurde 2.23 g Produkt (92 %) isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.81\text{-}5.83$ (m, 1H), $5.78\text{-}5.80$ (m, 4 H), 5.29 (d, $^3J_{\text{HH}} = 17.3$ Hz, 1 H), 5.21 (d, $^3J_{\text{HH}} = 10.5$ Hz, 1 H), 4.58 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5.3$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, 2 H), 2.64 (bs, 2 H), 1.32 (s, 3 H)

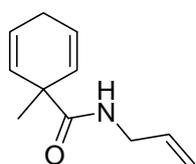
^{13}C -NMR (125.8 MHz, CDCl_3): δ = 174.9 (C), 132.3 (CH), 128.7 (CH), 124.6 (CH), 117.7 (CH_2), 65.9 ($\text{H}_2\text{C-O}$), 34.2 (C), 27.4 (CH_2), 25.9 (CH_3)

IR: 3032 (*m*), 2930, 2874 (*m*), 1732 (*vs*), 1231 (*s*), 1109 (*s*), 704 (*s*)

EI-MS: 179 (1, $[\text{MH}]^+$), 137 (3, $[\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2]^+$), 93 (100, $[\text{C}_7\text{H}_9]^+$), 69 (1, $[\text{C}_4\text{H}_5\text{O}]^+$)

HR –MS: berechnet für $[\text{MH}]^+$: 179.1072, gefunden: 179.1100

65 3,3-Methyl-Cyclohex-1,4-dien-carbonsäure-prop-1-enester



In einem Dreihalskolben wurden 1.89 g (13.7 mmol) der Carbonsäure **63** in Ether vorgelegt. Danach wurden 1.2 mL (14.4 mmol) Oxalylchlorid zugetropft. Unter Rückfluss wurde das Reaktionsgemisch 2 Stunden erhitzt. In einem separaten *Schlenck*-kolben wurden 1.2 mL (13.7 mmol) Pyridin und 0.93 mL (13.7 mmol) Allylamin in Ether unter Stickstoff vorgelegt. Die Lösung des Säurechlorids in Et_2O wurde langsam zum Pyridin/Amin-Gemisch getropft. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei RT gerührt und mit Wasser und anschließend verdünnter Salzsäure (5 %) versetzt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit 20 mL Ether extrahiert und die organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet. Das Lösemittel wurde am Rotationsverdampfer ohne Vakuum entfernt. Das Rohprodukt (3.3 g) wurde säulenchromatographisch (Pentan:Ether 12:1) gereinigt. Es wurde 2.2 g Produkt (90 %) isoliert.

^1H -NMR(500 MHz, CDCl_3): δ = 5.87 (td, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 10.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.3$ Hz, 2 H), 5.80 (m, 1 H), 5.71 (td, $^3J_{\text{HH}} = 10.3$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 2 H), 5.12 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 17.5$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz) 5.10 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 10.4$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 1 H), 3.81-3.85 (m, 1H), 2.71-2.72 (m, 2 H), 1.34 (s, 1H)

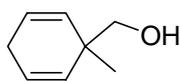
^{13}C -NMR (125.8 MHz, CDCl_3): δ = 174.6 (C), 134.5 (CH), 130.2 (CH), 125.2 (CH), 115.8 (CH_2), 44.9 (C), 42.0 (CH_2), 26.0 (CH_2), 25.9 (CH_3)

IR: 3350 (*br*), 3027 (*m*), 2968, 2927 (*m*), 1721 (*m*), 1656 (*vs*), 1511 (*vs*), 1270 (*m*), 709 (*s*)

EI-MS: 177 (1, $[\text{M}]^+$), 162 (5, $[\text{M-CH}_3]^+$), 108 (64), 94 (100, $[\text{C}_7\text{H}_{10}]^+$), 79 (56)

HR –MS: berechnet für $[\text{MH}]^+$: 177.1154, gefunden: 177.1159

66 (1-Methyl-cyclohexa-2,5-dienyl)-methanol



0.63 g (4.55 mmol) Carbonsäure **63** in 4 mL Diethylether wurden bei 0°C zu einer Suspension von 346 mg (9.1 mmol) LAH in 10 mL Et₂O getropft. Das Reaktionsgemisch wurde auftauen gelassen und mit der eben nötigen Menge Wasser deaktiviert. Der Niederschlag wurde abfiltriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer ohne Vakuum eingengt. Es wurden 0.63 g (>98 %) einer farblosen Flüssigkeit in analytischer Reinheit erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 5.91 (ddd, ³J_{HH} = 10.3 Hz, ³J_{HH} = 3.3 Hz, ³J_{HH} = 3.3 Hz, 2 H), 5.46 (ddd, ³J_{HH} = 10.4 Hz, ³J_{HH} = 2.0 Hz, ³J_{HH} = 2.0 Hz, 2 H), 3.25 (s, 2 H), 2.66-2.67 (m, 2 H), 1.00 (s, 3 H)

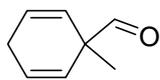
¹³C – NMR (125.8 MHz): 131.1 (CH), 126.6 (CH), 70.9 (CH₂), 39.1 (C_q), 26.5 (CH₂), 24.9 (CH)

IR : 3325 (s), 3030 (m), 2962 (m), 2928 (m), 2872 (m), 1679 (w), 1412 (m), 1037 (vs)

EI – MS: 107 (4, [M-OH]⁺), 106 (1, [M-H₂O]⁺), 93 (100, [C₇H₇]⁺), 91 (48, [C₇H₅]⁺), 77 (44, [C₆H₅]⁺)

HR –MS: berechnet für [M-OH]⁺: 107.0861, gefunden: 107.0881

91 1-Methyl-cyclohexa-2,5-dienecarbaldehyd



0.3 g (2.48 mmol) **66** wurden in 5 mL DCM gelöst und mit 1.36 g (3.22 mmol) *Dess-Martin*-Periodinan versetzt. Das Gemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und über SiO₂ abfiltriert. Nach entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurden 0.3 g (>98 %) sauberen Produktes erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 9.21 (s, 1 H), 5.99 (ddd, ³J_{HH} = 10.3 Hz, ³J_{HH} = 3.4 Hz, ³J_{HH} = 3.4 Hz, 2 H), 5.45 (ddd, ³J_{HH} = 10.3 Hz, ³J_{HH} = 2.0 Hz, ³J_{HH} = 2.0 Hz, 2 H), 2.74 (ddd, 1H, ³J_{HH} = 5.4 Hz, ³J_{HH} = 3.4 Hz, ³J_{HH} = 2.0 Hz, 2 H), 1.23 (s, 1H)

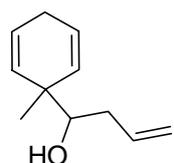
¹³C – NMR (125.8 MHz, C₆D₆): 197.1 (CH), 127.2 (CH), 126.6 (CH), 26.4 (CH₂), 21.7 (CH)

IR : 3030 (*m*), 3019 (*m*), 2928 (*s*), 2874 (*m*), 1725 (*vs*), 1452 (*m*), 1059 (*vs*), 711 (*s*)

EI – MS: 122 (<1, [M]⁺), 93 (100), 91 (92, [C₇H₇]⁺), 77 (76, [C₆H₅]⁺)

HR –MS: berechnet für [M-CH₃]⁺: 107.0497, gefunden: 107.0500

70 1-(1-Methyl-cyclohexa-2,5-dienyl)-but-3-en-1-ol



Zu einer Lösung von Allylmagnesiumchlorid 2.2 mmol) in 4 mL THF/Et₂O (1:3) wurden 180 mg (1.46 mmol) des Aldehyds **91** in 2 mL Et₂O gegeben. Das Gemisch wurde 4 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach desaktivieren mit Wasser wurde dreimal ausgeethert, die etherischen Phasen mit Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Ether/Pentan 1/10) wurden 220 mg (91 %) einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 5.79-5.92 (m, 3H), 5.58 (dd, ³J_{HH} = 10.2 Hz, ³J_{HH} = 2.0 Hz, 1 H), 5.49 (dd, ³J_{HH} = 10.2 Hz, ³J_{HH} = 2.0 Hz, 1 H), 5.08-5.14 (m, 2 H), 3.35 (dd, 1H, ³J_{HH} = 10.5 Hz, ³J_{HH} = 1.9 Hz, 1 H), 2.61-2.67 (m, 2 H), 2.34-2.41 (m, 1H), 1.97-2.06 (m, 1H), 1.26 (s, 3 H).

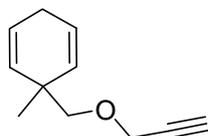
¹³C – NMR (125.8 MHz): 136.4 (CH), 139.8 (CH), 130.6 (CH), 125.2 (CH), 117.5 (CH₂), 41.0 (C_q), 37.1 (CH₂), 26.8 (CH₂), 25.8 (CH₃)

IR : 3435 (*b*), 3015 (*m*), 2975 (*m*), 2868 (*m*), 1705 (*m*), 1639 (*m*), 1411 (*m*), 991 (*s*), 911 (*s*), 712 (*vs*).

EI – MS: 164 (12, [M]⁺), 147 (100, [M-OH]⁺), 146 (48, [M-H₂O]⁺), 131 (96), 128 (99).

HR –MS: berechnet für [M-OH]⁺: 147.1174, gefunden: 147.1180.

68 3-Methyl-3-prop-2-ynyloxymethyl-cyclohexa-1,4-dien



Es wurden 1,05 äq. (2,7 mmol) KH (35 % Dispersion in Mineralöl) vorgelegt und dreimal mit Pentan gewaschen. Anschließend wurde das

KH in Et₂O suspendiert. Danach wurden 315 mg (2,54 mmol) Alkohol **66** in 0,7 mL Ether zur Suspension getropft. Bei Raumtemperatur wurde die Suspension 30 min. gerührt. Danach wurde 1,1 äq. (2.79 mmol, 0,21 mL) 3-Bromo-1-propin zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 12 h bei Raumtemperatur gerührt und mit Wasser deaktiviert. Die organische Phase wurde abgetrennt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Ether extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden über MgSO₄ getrocknet und eingeeengt.

Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Pentan:Ether 30:1) gereinigt. Es wurde 0,32 g Produkt (78%) isoliert.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 5.76-5.79 (dt, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, $^3J_{HH} = 3.1$ Hz, 2 H), 5.57-5.55 (m, 2 H), 4.15 (d, $^3J_{HH} = 2.3$ Hz, 2 H), 3.31 (s, 2H), 2.63-2.65 (m, 2 H), 2.40 (t, $^3J_{HH} = 1$ Hz, 1H), 1.05 (s, 3 H).

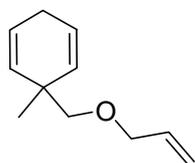
¹³C-NMR (125.8 MHz): δ (ppm) 131.8 (CH), 124.2 (CH), 78.6 (O-CH₂), 74.2 (O-CH₂), 58.7 (CH₂), 34.2 (C), 26.4 (CH₂), 25.9 (CH₃).

IR: 3297 (*m*), 3015 (*m*), 2869 (*m*), 2117 (*w*), 1635 (*w*), 1090 (*vs*)

EI-MS: 163 (0.5, [M]⁺), 107 (8, [C₈H₁₁]⁺), 93 (100, [C₇H₉]⁺), 92 (60, [C₇H₈]⁺), 69 (6, [C₄H₅O]⁺), 55 (1, [C₃H₃O]⁺)

HR –MS: berechnet für [M-OH]⁺: 107.0861, gefunden: 107.0869.

67 3,3-Methyl-(Methoxy-Prop-1-en)-cyclohex-1,4-dien



Es wurden 1,05 äq. (2,7 mmol) KH (35 % Dispersion in Mineralöl) vorgelegt, dreimal mit Pentan gewaschen und in Et₂O suspendiert. Danach wurden 323 mg (2.6 mmol) Alkohol **66** in 0,7 mL Ether zugetropft. Bei Raumtemperatur wurde die Suspension 30 min. gerührt. Dann wurden 0.21 mL (3,9 mmol) 3-Chloro-1-propen zur Suspension gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde mit Wasser deaktiviert. Die organische Phase wurde abgetrennt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und eingeeengt. Das Produkt (0,65 g) wurde säulenchromatographisch (Pentan:Ether 10:1) gereinigt. Es wurden 0.35 g (82 %) Produkt isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ = 5.86-5.89 (m, 1H), 5.74-5.76 (m, 2H), 5.55-5.57 (m, 2H), 5.27 (d, $^3J_{\text{HH}} = 17.3$ Hz, 1 H), 5.15 (d, $^3J_{\text{HH}} = 10.4$ Hz, 1 H), 3.98 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.0$ Hz, 2 H), 3.20 (s, 2 H), 2.63 (bs, 2 H), 1.05 (s, 3H)

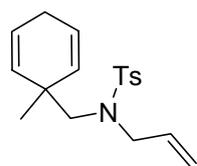
$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz): δ = 135.5 (CH), 132.0 (CH), 124.0 (CH), 116.5 (CH_2), 78.8 (O-CH_2), 72.5 (O-CH_2), 34.5 (C), 25.9 (CH_2), 25.7 (CH_3)

IR: 3080 (*w*), -3015 (*m*), 2853 (*m*), 1089 (*vs*), 920 (*s*), 710 (*vs*)

EI-MS: 165 (1, $[\text{M}]^+$), 107 (10, $[\text{C}_8\text{H}_{11}]^+$), 93 (100, $[\text{C}_7\text{H}_9]^+$), 71 (4, $[\text{C}_4\text{H}_7\text{O}]^+$)

HR-MS: berechnet für $[\text{M}]^+$: 164.1201, gefunden: 164.1210.

69 N-Allyl-4-methyl-N-(1-methyl-cyclohexa-2,5-dienylmethyl)-benzensulfonamid



Zu 1.6 mL (1.2 g, 21.1 mmol) Allylamin in 30 mL Et_2O wurden 2.0 g (10.5 mmol) TsCl gegeben und das Gemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser versetzt und ausgeethert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Filtration über ein Kieselgelkissen und entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurden 2.12 g (96 %) weißer Kristalle erhalten.

In Analogie zu einer Vorschrift von *Itô et al.* wurden nun 200 mg (0.62 mmol) des Tosylallylamids, 77 mg (0.62 mmol) **66** und 221 mg (0.93 mmol) CMBP in 1 mL Toluol über Nacht im Druckröhrchen auf 150°C erhitzt.^[37] Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt säulenchromatographisch gereinigt. Es wurden 101 mg (50 %) ölige Kristalle erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ = 7.69 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, 2 H), 7.27 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, 2 H), 5.74 (td, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 10.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.2$ Hz), 5.54 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz), 5.37 (tdd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 17.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 10.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz), 5.08 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 9.6$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 0.9$ Hz, 1 H), 5.07 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 17.9$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 0.9$ Hz, 1 H), 3.90 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz), 3.16 (s, 3 H), 2.59-2.62 (m, 1 H), 2.42 (s, 1H), 1.05 (s, 3H)

^{13}C -NMR (125.8 MHz): $\delta = 143.0$ (C), 138.0 (C), 133.0 (CH), 132.7 (CH), 129.6 (CH), 127.5 (CH), 124.3 (CH), 116.5 (CH₂), 55.8 (CH₂), 51.1 (CH₂), 38.2 (C), 27.8 (CH₃), 26.2 (CH₂), 21.6 (CH₃)

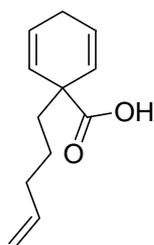
IR: 3078 (*w*), 3023 (*w*), 2963 (*m*), 2925 (*m*), 1343 (*m*), 1157 (*vs*), 1091 (*m*), 664 (*m*)

ESI-MS: 317 (>1, [M]⁺), 224 (109, [M-C₇H₉]⁺), 155 (42, [C₇H₇SO₂]⁺), 91 (57, [C₇H₇]⁺)

HR-MS: berechnet für [M]⁺: 317.1450, gefunden: 317.1455.

72 1-Pent-4-enyl-cyclohexa-2,5-dien-carbonsäuremethylester

1-Pent-4-enyl-cyclohexa-2,5-dien-carbonsäure



252 mg (2.07 mmol) Benzoesäure wurden in flüssigem Ammoniak gelöst.

In die siedende Lösung wurden portionsweise 100 mg (4.34 mmol)

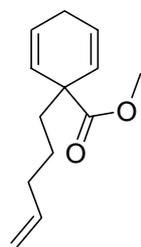
Natrium zugegeben, bis die blaue Farbe ca. 10 min bestehen blieb.

Anschließend wurden 0.36 mL (462 mg, 3.1 mmol) 5-Brompent-1-en
zugetropft, woraufhin sich die Lösung entfärbte. Der Ammoniak wurde

abdampfen gelassen, der Rückstand wurde in Wasser aufgenommen und mit Et₂O überschichtet. Nach Neutralisation mit 5 %iger HCl wurde die wässrige Phase fünf Mal mit Et₂O extrahiert, die vereinigten organischen Extrakte nacheinander mit Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, Et₂O/Pentan 1/4) wurden 200 mg (50 %) des sauberen Produktes erhalten.

^1H -NMR (500 MHz, CDCl₃, 25°C): $\delta = 10.2$ (bs, 1 H), 5.92 (td, $^3J_{\text{HH}} = 10.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.2$ Hz, 2 H), 5.78 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 17.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 10.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 1 H), 5.74 (td, $^3J_{\text{HH}} = 10.4$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 2 H), 4.99 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 17.1$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 1 H), 4.94 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 10.2$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 1 H), 2.59-2.72 (m, 2 H), 2.04 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 2 H), 1.68-1.74 (m, 2 H), 1.34 (tt, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 12.2$ Hz, 2 H).

^{13}C -NMR (125.8 MHz): $\delta = 181.5$ (C), 138.5 (CH), 126.7 (CH), 126.3 (CH), 114.8 (CH₂), 47.7 (C), 39.0 (CH₂), 33.9 (CH₂), 26.2 (CH₂), 23.6 (CH₂).

72 1-Pent-4-enyl-cyclohexa-2,5-dien-carbonsäuremethylester

50 mg (0.26 mmol) der Carbonsäure wurden mit 25 μl (0.29 mmol) Oxalylchlorid in 2 mL Et_2O 2 h unter Rückfluss erhitzt. Die Lösung wurde zu einem Gemisch aus 23 μl (0.26 mmol) Pyridin und 20 μl (0.52 mmol) MeOH in 2 mL Et_2O getropft. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, mit Wasser versetzt und dreimal ausgeethert.

Die vereinigten etherischen Extrakte wurden nacheinander mit Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ohne Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (SiO_2 , Et_2O /Pentan 1/15-1/10) gereinigt. Es wurden 27 mg (50 %) einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ = 5.88 (td, $^3J_{\text{HH}} = 10.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.2$ Hz, 2 H), 5.78 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 17.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 10.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 1 H), 5.73 (td, $^3J_{\text{HH}} = 10.3$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 2 H), 4.98 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 17.1$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, 1 H), 4.93 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 10.3$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, 1 H), 3.68 (s, 3 H), 2.53-2.70 (m, 2 H), 2.02 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 2 H), 1.64-1.70 (m, 2 H), 1.30 (tt, $^3J_{\text{HH}} = 11.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.8$ Hz, 2 H).

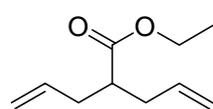
$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz): δ = 175.5 (C), 138.6 (CH), 127.3 (CH), 125.7 (CH), 114.7 (CH_2), 52.2 (CH_3), 47.9 (C), 39.2 (CH_2), 33.9 (CH_2), 26.2 (CH_2), 23.7 (CH_2).

IR: 2972 (*m*), 2930 (*s*), 2856 (*m*), 1735 (*vs*), 1668 (*vs*), 1254 (*s*), 1231 (*s*), 1100 (*m*), 859 (*m*).

EI-MS: 207 (1, $[\text{M}]^+$), 191 (>1, $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$), 163 (12, $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5\text{O}]^+$), 135 (100, $[\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2]^+$), 69 (50, $[\text{C}_5\text{H}_9]^+$).

HR-MS: berechnet für $[\text{MH}]^+$: 207.1385, gefunden: 207.1389.

2,2-Diallyl-pent-4-ensäureethylester



Ein Gemisch aus 10.34 g (43 mmol) Diethyldiallylmalonat, 3.27 g (56 mmol) Kochsalz und 2.32 g (129 mmol) Wasser in 60 mL DMSO wurde drei Tage auf 170°C erhitzt. Bei vollständigem Umsatz (DC) wurde das Gemisch auf Wasser gegossen und dreimal ausgeethert. Die etherischen Phasen

wurden mit Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und über ein Kieselgelkissen filtriert. Nach Destillation des Lösungsmittels über eine kurze *Vigreux*-Kolonnen wurden 7.8 g (> 98 %) sauberen Produktes erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3), 25°C : $\delta = 5.75$ (tdd, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 10.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 17.1$ Hz, 1 H), 5.07 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 17.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, 1 H), 5.2 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 10.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 0.7$ Hz, 1 H), 4.13 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 2 H), 2.47 - 2.54 (m, 1 H), 2.33 - 2.41 (m, 2 H), 2.23 - 2.29 (m, 2 H), 1.24 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 3 H)

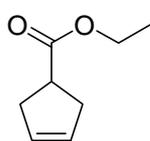
$^{13}\text{C-NMR}$ (128.5 MHz): $\delta = 174.9$ (C), 135.3 (CH), 116.9 (CH_2), 60.3 (CH_2), 44.9 (CH), 35.8 (CH_2), 14.4 (CH_3)

IR : 3079 (ω), 2981 (ω), 2938 (ω), 1733 (νs), 1178 (ν), 916 (ν)

EI – MS: 168 (1, $[\text{M}]^+$), 127 (43, $\text{M-C}_3\text{H}_5^+$), 99 (100), 95 (84, $[\text{M-CO}_2\text{C}_2\text{H}_5]^+$), 67 (45)

HR – MS: berechnet für $[\text{M}]^+$: 168.1150, gefunden: 158.1150

Cyclopent-3-ensäureethylester



Diallylester wurde in CH_2Cl_2 gelöst und mit einer Lösung von **2** (0.1 mol%) in CH_2Cl_2 versetzt. Das Gemisch wurde bei Raumtemperatur gerührt. Bei vollständigem Umsatz wurde das Lösungsmittel über eine

Vigreux-Kolonnen abdestilliert und das Produkt anschließend im Vakuum destilliert. Es wurden (65 %) einer aromatisch riechenden Flüssigkeit erhalten.

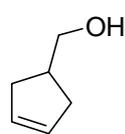
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3), 25°C : $\delta = 5.66$ (s, 2 H), 4.15 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 2 H), 3.11 (quin., $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, 1 H), 2.64 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, 4 H), 1.26 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 3 H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (128.5 MHz): $\delta = 176.3$ (C), 129.0 (CH), 60.5 (CH_2), 41.6 (CH), 36.4 (CH_2), 14.3 (CH_3)

IR : 3060 (ω), 2981 (ω), 2937 (ω), 2857 (ω), 1731 (νs), 1192 (ν), 1161 (ν), 1034 (m), 690 (m)

EI – MS: 140 (18, $[\text{M}]^+$), 111 (8, $\text{M-C}_2\text{H}_5^+$), 67 (100, $[\text{M-CO}_2\text{C}_2\text{H}_5]^+$)

HR – MS: berechnet für $[\text{M}]^+$: 140.0837, gefunden: 140.0834

80 Cyclopent-3-enyl-methanol

Cyclopent-3-encarbonsäureethylester wurden bei 0°C zu einer Suspension von LiAlH_4 in Diethylether getropft. Das Gemisch wurde bis zu vollständigem Umsatz (DC-Kontrolle) bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde bei 0°C tropfenweise gelöscht. Der weiße Niederschlag wurde abfiltriert und das Lösungsmittel über eine *Vigreux*-Kolonne abdestilliert. Es wurden (<98 %) sauberes, übel riechendes Produkt erhalten.

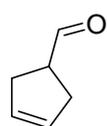
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3), 25°C: $\delta = 5.67$ (s, 2 H), 3.56 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.4$ Hz, 2 H), 2.45-2.54 (m, 3 H), 2.07-2.17 (m, 2 H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (128.5 MHz): $\delta = 129.6$ (CH), 67.2 (CH_2), 39.3 (CH), 35.6 (CH_2)

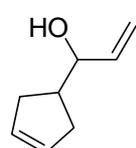
IR : 3326 (s), 3054 (m), 2927 (s), 2848 (s), 1617 (w), 1073 (s), 1037 (vs), 670 (s)

EI – MS: 98 (3, $[\text{M}]^+$), 80 (58, $\text{M-H}_2\text{O}^+$), 79 (100), 67 (41)

HR – MS: berechnet für $[\text{M}]^+$: 98.0732, gefunden: 98.0731

91 Cyclopent-3-encarbaldehyd

7.66 g (20.4 mmol) PDC wurden bei 0°C in 40 mL CH_2Cl_2 suspensiert. Anschließend wurde Cyclopent-3-enylmethanol langsam zugetropft. Das Gemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und über ein Kieselgelkissen abfiltriert. Das Dichlormethan wurde über eine *Vigreux*-Kolonne abdestilliert und der saubere Cyclopentencarbaldehyd direkt weiter umgesetzt. Die spektroskopischen Daten stimmten mit den in der Literatur beschriebenen überein.

78 1-Cyclopent-3-enyl-prop-2-en-1-ol

Zu einer Lösung von Vinylmagnesiumbromid in THF (1.5 mL, c = 1M) wurde bei -78°C eine Lösung von 100 mg (1 mmol) Cyclopentencarbaldehyd getropft. Das Reaktionsgemisch wurde langsam auf Raumtemperatur auftauen gelassen und mit gesättigter NH_4Cl -Lösung deaktiviert. Die

wässrige Phase wurde dreimal mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten etherischen Extrakte wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel über eine kurze *Vigreux*-Kolonne abdestilliert. Das Produkt wurde säulenchromatographisch (Et₂O/Pentan 1/6) gereinigt und das Laufmittelgemisch über eine *Vigreux*-Kolonne abdestilliert. Es wurden 68 mg (68 % über 2 Stufen) einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 5.87 (ddd, ³J_{HH} = 17.0 Hz, ³J_{HH} = 10.4 Hz, ³J_{HH} = 6.3 Hz, 1 H), 5.64-5.69 (m, 2 H), 5.26 (d, ³J_{HH} = 17.0 Hz, 1 H), 5.18 (d, ³J_{HH} = 10.2 Hz, 1 H), 4.03 (dd, ³J_{HH} = 5.4 Hz, ³J_{HH} = 9.9 Hz, 1 H), 2.36-2.51 (m, 3 H), 2.13-2.21 (m, 1 H)

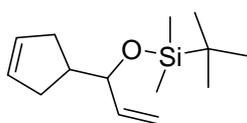
¹³C – NMR (125.8 MHz): 139.9 (CH), 129.9 (CH), 129.8 (CH), 115.6 (CH₂), 77.1 (CH), 42.8 (CH), 35.3 (CH₂), 34.8 (CH₂)

IR : 3361 (s), 3054 (m), 2929 (s), 2851 (s), 1642 (w), 1442 (m), 1026 (s), 991 (vs), 921 (vs), 684 (s)

EI – MS: 123 (1, [M-H]⁺), 106 (50, [M-H₂O]⁺), 91 (45), 67 (100)

HR –MS: berechnet für [M-H₂O]⁺: 106.0783, gefunden: 106.0772

81 tert-Butyl-(1-cyclopent-3-enyl-allyloxy)-dimethyl-silan



30 mg (0.24 mmol) des Alkohols **78** und 33 mg (0.48 mmol) Imidazol wurden in 0.2 mL DMF gelöst. Anschließend wurden 35 mg (0.23 mmol) TBDMSCl zugegeben und das Gemisch 5 d bei

Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde mit Et₂O verdünnt, mit Wasser, verdünnter HCl und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, Et₂O/Pentan 1/100) wurden 33 mg (48 %) eines farblosen Öls erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 5.77 (ddd, ³J_{HH} = 17.2 Hz, ³J_{HH} = 10.2 Hz, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 1 H), 5.58-5.61 (m, 2 H), 5.15 (d, ³J_{HH} = 17.2 Hz, 1 H), 5.04 (d, ³J_{HH} =

10.2 Hz, 1 H), 3.97 (dd, $^3J_{HH} = 6.3$ Hz, $^3J_{HH} = 5.9$ Hz, 1 H), 2.20-2.42 (m, 4 H), 2.08-2.15 (m, 1 H), 0.89 (s, 9 H), 0.05 (s, 3 H), 0.02 (s, 3 H)

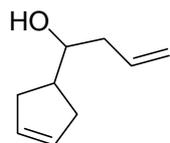
^{13}C – NMR (125.8 MHz): 140.7 (CH), 130.0 (CH), 129.8 (CH), 114.6 (CH₂), 77.3 (CH), 44.1 (CH), 35.1 (CH₂), 34.9 (CH₂), 25.9 (CH₃), 18.3 (C), -4.0 (CH₃), -4.8 (CH₃)

IR : 3055 (ω), 2956 (s), 2929 (ν s), 2856 (s), 1472 (m), 1252 (s), 1075 (s), 836 (ν s), 775 (ν s)

EI – MS: 238 (1, [M-H]⁺), 181 (64, [M-C₄H₉]⁺), 115 (50), 75 (100)

HR – MS: berechnet für [M-H]⁺: 237.1675, gefunden: 237.1679

79 1-Cyclopent-3-enyl-but-3-en-1-ol



Zu einer Lösung von Allylmagnesiumbromid in Et₂O (11.6 mL, c = 1M) wurde bei -78°C eine Lösung von 560 mg (5.6 mmol) Cyclopentencarbaldehyd getropft. Das Reaktionsgemisch wurde langsam auf Raumtemperatur auftauen gelassen und mit gesättigter NH₄Cl-Lösung deaktiviert. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten etherischen Extrakte wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel über eine kurze Vigreux-Kolonnen abdestilliert. Das Produkt wurde säulenchromatographisch (Et₂O/Pentan 1/6) gereinigt und das Laufmittelgemisch über eine Vigreux-Kolonnen abdestilliert. Es wurden 673 mg (84 % über 2 Stufen) einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

^1H -NMR (500 MHz, CDCl₃), 25°C: δ = 5.81-5.91 (m, 1H), 5.66-5.8m, (m, 2 H), 5.13-5.19 (m, 2 H), 3.59 (ddd, $^3J_{HH} = 3.7$ Hz, $^3J_{HH} = 7.4$ Hz, $^3J_{HH} = 10.3$ Hz, 1 H), 2.27-2.51 (m, 5 H), 2.10-2.18 (m, 2 H), 1.62 (d, $^3J_{HH} = 3.7$ Hz)

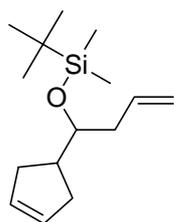
^{13}C -NMR (128.5 MHz): δ = 135.1 (CH), 130.3 (CH), 129.7 (CH), 118.2 (CH₂), 74.3 (CH), 43.2 (CH), 40.4 (CH₂), 35.6 (CH₂), 34.8 (CH₂), 26.0 (CH₃)

IR : 3441 (s), 3054 (ω), 2929 (s), 2842 (m), 1709 (ν s), 1362 (m), 912 (ν s), 701 (s)

EI – MS: 120 (6, [M-H₂O]⁺), 97 (35, M-C₃H₅]⁺), 79 (100), 67 (63)

HR – MS: berechnet für [M-H₂O]⁺: 120.0939, gefunden: 120.0931

82 tert-Butyl-(1-cyclopent-3-enyl-but-3-enyloxy)-dimethyl-silan-tertButyl-(1-cyclopent-3-enyl-but-3-enyloxy)-dimethyl-silan



30 mg (0.24 mmol) des Alkohols **80** und 33 mg (0.48 mmol) Imidazol wurden in 0.2 mL DMF gelöst. Anschließend wurden 35 mg (0.23 mmol) TBDMSCl zugegeben und das Gemisch 5 d bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde mit Et₂O verdünnt, mit Wasser, verdünnter HCl und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, Et₂O/Pentan 1/100) wurden 33 mg (48 %) eines farblosen Öls erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃), 25°C: δ = 5.84-5.91 (m, 1H), 5.61-5.68 (m, 2 H), 5.00-5.07 (m, 2 H), 3.68 (dd, ³J_{HH} = 5.6 Hz, ³J_{HH} = 5.6, 1 H), 2.10-2.46 (m, 7 H), 0.88 (s, CH₃, 9 H), 0.06 (s, CH₃, 3 H), 0.05 (s, CH₃, 3 H)

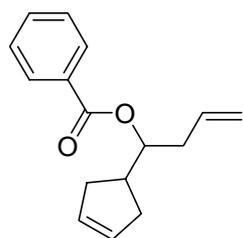
¹³C-NMR (128.5 MHz): δ = 135.4 (CH), 130.3 (CH), 129.8 (CH), 116.6 (CH₂), 75.1 (CH), 42.9 (CH), 40.4 (CH₂), 35.1 (CH₂), 34.8 (CH₂), 26.0 (CH₃), 18.2 (C), -3.9 (CH₃), -4.5 (CH₃)

IR : 3340 (*m*), 3055 (*w*), 2956 (*m*), 2928 (*s*), 2856 (*m*), 1641 (*w*), 1472 (*w*), 1256 (*m*), 1071 (*m*), 836 (*vs*), 774 (*s*)

EI – MS: 251 (<1, [M-H]⁺), 211 (40, M-C₃H₅)⁺), 195 (18, [M-C₄H₉)⁺), 129 (100), 73 (64)

HR – MS: berechnet für [M-H]⁺: 251.1831, gefunden: 251.1817

83 Benzoessäure-1-cyclopent-3-enyl-but-3-enylester



60 mg (0.44 mmol) des Alkohols **80** wurden in 1.5 mL CH₂Cl₂ vorgelegt und mit 0.24 mL (176 mg, 1.74 mmol) NEt₃ sowie 5 mg (0.04 mmol) DMAP versetzt. Anschließend wurden 0.1 mL (122 mg, 0.87 mmol) Benzoylchlorid zugegeben und das Gemisch bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Nach Desaktivierung mit gesättigter NH₄Cl-Lösung wurde zweimal mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten

organischen Phasen wurden nacheinander mit 5 %iger HCl, NaHCO₃-Lösung (10 %) und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde über eine *Vigreux*-Kolonne abdestilliert und das Produkt säulenchromatographisch gereinigt. Das Laufmittel wurde wiederum über eine *Vigreux*-Kolonne abdestilliert. Es wurden 60 mg (53 %) einer aromatisch riechenden Flüssigkeit erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃), 25°C: δ = 8.03 (d, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 2 H), 7.55 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 1 H), 7.44 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2 H), 5.84 (tdd, ³J_{HH} = 17.1 Hz, ³J_{HH} = 10.1 Hz, J = 6.9 Hz, 1 H), 5.65-5.70 (m, 2 H), 5.22 (td, ³J_{HH} = 6.9 Hz, ³J_{HH} = 5.0 Hz, 1 H), 5.10 (dd, ³J_{HH} = 17.1 Hz, ²J_{HH} = 1.0 Hz, 1 H), 5.04 (dd, ³J_{HH} = 10.1 Hz, ²J_{HH} = 1.0 Hz, 1 H), 2.65-2.69 (m, 1 H), 2.42-2.49 (m, 4 H), 2.31-2.35 (m, 1 H), 2.16-2.20 (m, 1 H).

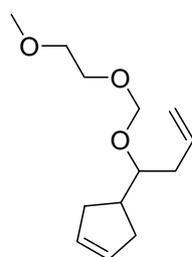
¹³C-NMR (128.5 MHz): δ = 166.4 (C), 133.8 (CH), 132.8 (CH), 129.9 (CH), 129.7 (CH), 128.4 (CH), 117.8 (CH₂), 90.3 (CH), 41.0 (CH), 37.7 (CH₂), 35.4 (CH₂), 34.9 (CH₂).

IR : 3058 (ν), 2928 (m), 2850 (m), 1713 (νs), 1451 (m), 1267 (νs), 1110 (s), 1026 (s), 916 (s), 708 (νs).

EI – MS: 241 (<1, [M-H]⁺), 201 (12, M-C₃H₄)⁺, 120 (48, [C₇H₄O₂]⁺), 105 (100, [C₇H₅O]⁺), 79 (98).

HR – MS: berechnet für [M-H]⁺: 242.1307, gefunden: 242.1320.

84 4-[1-(2-Methoxy-ethoxymethoxy)-but-3-enyl]-cyclopenten



In Analogie zu einer Vorschrift von *Corey et al.* wurden 50 mg (0.36 mmol) des Alkohols **80** mit 95 μ l (70 mg, 0.54 mmol) Hünig-Base (absolut) in 0.5 mL CH₂Cl₂ vorgelegt.^[56] Es wurden 62 μ l (68 mg, 0.54 mmol) MEMCl zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde mit Wasser

versetzt und die wässrige Phase dreimal mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel über eine *Vigreux*-Kolonne abdestilliert. Das

Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (SiO₂, Et₂O/Pentan 1/6) gereinigt und das Laufmittel über eine *Vigreux*-Kolonne abdestilliert. Es wurden 65 mg (80 %) einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 5.85 (ddt, ³J_{HH} = 15.5 Hz, ³J_{HH} = 10.5 Hz, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 1H), 5.64-5.70 (m, 2 H), 5.08 (d, ³J_{HH} = 15.5 Hz, 1 H), 5.04 (d, ³J_{HH} = 10.5 Hz, 1 H), 4.78 (d, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 1 H), 4.75 (d, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 1H), 3.68-3.78 (m, 2 H), 3.61-3.65 (m, 1 H), 3.54-3.57 (m, 2 H), 3.39 (s, 3 H), 2.41-2.55 (m, 2 H), 2.32-2.40 (m, 2 H), 2.19-2.31 (m, 2H), 2.10-2.17 (m, 1 H)

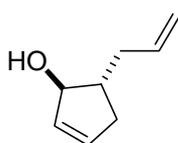
¹³C – NMR (125.8 MHz): 134.9 (CH), 130.2 (CH), 129.8 (CH), 117.1 (CH₂), 94.8 (CH₂), 80.7 (CH), 71.8 (CH₂), 67.2 (CH₂), 59.1 (CH₃), 41.1 (CH), 37.2 (CH₂), 35.2 (CH₂)

IR : 3053 (s), 2927 (s), 2883 (s), 1641 (w), 1450 (w), 1133 (s), 1107 (s), 1041 (vs), 914 (m), 695 (m)

EI – MS: 185 (2, [M]⁺), 161 (6, [M-CH₂]⁺), 109 (12), 89 (100)

HR –MS: berechnet für [M]⁺: 185.1178, gefunden: 185.1180

85 5-Allyl-cyclopent-2-enol



AAV 4: Säulenchromatographie (SiO₂, Ether/Pentan 1/5) ergab 67 % des reinen, *trans*-configurierten Produktes.

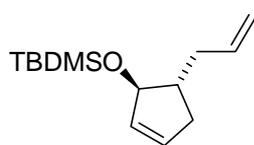
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 5.79-5.86 (m, 2 H), 5.73-5.77 (m, 1 H), 5.05 (dd, ³J_{HH} = 17.1 Hz, ⁵J_{HH} = 1.5 Hz, 1 H), 5.03 (dd, ³J_{HH} = 10.2 Hz, ⁵J_{HH} = 0.7 Hz, 1 H), 4.51 (bs, 1 H), 2.58-2.61 (m, 1 H), 2.25-2.33 (m, 1 H), 2.12-2.20 (m, 1H), 2.04-2.11 (m, 1H), 1.93-2.00 (m, 1 H)

¹³C – NMR (125.8 MHz): 137.2 (CH), 134.0 (CH), 132.9 (CH), 116.0 (CH₂), 82.9 (CH), 47.3 (CH), 38.4 (CH₂), 37.2 (CH₂)

IR : 3349 (s), 3058 (m), 2923 (vs), 2852 (s), 1707 (m), 1641 (m), 1439 (s), 1354 (s), 1004 (s), 911 (vs), 726 (s)

EI – MS: 124 (4, [M]⁺), 106 (8, [M-H₂O]⁺), 95 (44), 83 (100), 82 (72), 55 (48)

HR –MS: berechnet für [M]⁺: 124.0888, gefunden: 124.0900

86 (5-Allyl-cyclopent-2-enyloxy)-tert-butyl-dimethyl-silan

AAV 4: Säulenchromatographie (SiO₂, Ether/Pentan 1/100) ergab 68 % des reinen *trans*-Produktes.

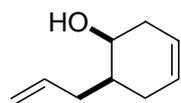
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 5.75-5.85 (m, 2 H), 5.66 (ddd, ³J_{HH} = 2.0 Hz, ³J_{HH} = 4.0 Hz, ³J_{HH} = 5.8 Hz, 1H), 5.05 (dd, ³J_{HH} = 17.2 Hz, ⁵J_{HH} = 1.5 Hz, 1 H), 4.99 (dd, ³J_{HH} = 10.3 Hz, ⁵J_{HH} = 1.1 Hz, 1 H), 4.51 (dd, ³J_{HH} = 2.7 Hz, ³J_{HH} = 4.2 Hz, 1 H), 2.54-2.62 (m, 1 H), 2.30-2.37 (m, 1H), 2.03-2.16 (m, 2 H), 1.86-1.95 (m, 1 H), 0.90 (s, 9 H), 0.08 (s, 6 H)

¹³C – NMR (125.8 MHz): 137.4 (CH), 133.5 (CH), 132.7 (CH), 115.7 (CH₂), 83.1 (CH), 47.0 (CH), 38.1 (CH₂), 36.7 (CH₂), 26.0 (CH₃), 18.4 (C), -4.2 (CH₃), -4.4 (CH₃)

IR : 3061 (*m*), 2956 (*s*) 2856 (*s*), 1641 (*w*), 1256 (*s*), 1069 (*s*), 865 (*vs*), 835 (*vs*), 774 (*vs*)

EI – MS: 237 (<1, [M-H]⁺), 181 (44, [M-C₄H₉]⁺), 75 (100)

HR –MS: berechnet für [M-H]⁺: 237.1675, gefunden: 237.1679

87 (2 Diastereomere): 6-Allyl-cyclohex-3-enol

AAV 4: Säulenchromatographie (SiO₂, Ether/Pentan 1/6) ergab 80 % einer farblosen, intensiv riechenden Flüssigkeit als Mischung beider Isomere.

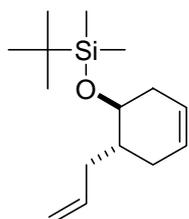
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 5.76-5.86 (m, 1 H), 5.53-5.62 (m, 2 H), 5.00-5.10 (m, 2 H), 3.98 (td, 1H, ³J_{HH} = 3.9 Hz, ³J_{HH} = 9.7 Hz, 1 H, *cis*), 3.69 (dt, 1H, ³J_{HH} = 5.1 Hz, ³J_{HH} = 8.6 Hz, *trans*), 1.75-2.43 (m, 7 H).

¹³C – NMR (125.8 MHz): 137.2 (CH), 137.0 (CH), 126.6 (CH), 126.2 (CH), 124.0 (CH), 123.3 (CH), 116.3 (CH₂), 116.2 (CH₂), 70.8 (CH), 67.2 (CH), 41.5 (CH), 39.9 (CH), 37.7 (CH₂), 36.6 (CH₂), 36.1 (CH₂), 33.9 (CH₂), 33.8 (CH₂), 29.6 (CH₂), 27.0 (CH₂)

IR : 3367 (*s*), 3025 (*m*), 2902 (*s*), 2840 (*m*), 1640 (*m*), 1436 (*m*), 1045 (*s*), 910 (*vs*), 663 (*vs*) EI – MS: 120 (12, [M-H₂O]⁺), 96 (84), 79 (100), 55 (56)

HR –MS: berechnet für [M-H₂O]⁺: 120.0939, gefunden: 120.0933

88 (6-Allyl-cyclohex-3-enyloxy)-tert-butyl-dimethyl-silan



AAV 4: Säulenchromatographie (SiO₂, Ether/Pentan 1/200) ergab 57 % einer farblosen Flüssigkeit als reines *trans*-Produkt.

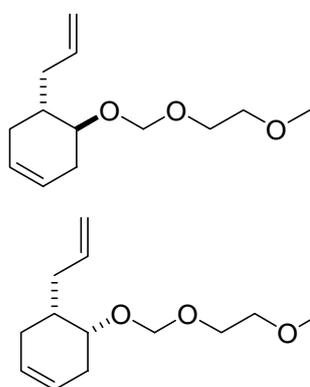
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25°C), *trans*: δ = 5.73-5.78 (m, 1 H), 5.53-5.72 (m, 2 H), 5.02 (d, ³J_{HH} = 16.6 Hz, 1 H), 4.99 (d, ³J_{HH} = 9.6 Hz, 1 H), 3.59 (dt, ³J_{HH} = 5.8 Hz, ³J_{HH} = 8.5 Hz, 1 H) 2.53-2.58 (m, 1 H), 2.19-2.32 (m, 2 H), 1.98-2.05 (m, 1 H), 1.75-1.82 (m, 1H), 1.62-1.69 (m, 2 H), 0.90 (s, 9 H), 0.07 (s, 6 H), *cis*: δ = 5.74-5.84 (m, 1 H), 5.48-5.63 (m, 1 H), 5.02 (d, ³J_{HH} = 17.5 Hz, 1H), 4.98 (d, ³J_{HH} = 9.6 Hz, 1 H), 3.96 (dt, 1 H, ³J_{HH} = 2.4 Hz, ³J_{HH} = 4.8 Hz, 1H), 2.13-2.28 (m, 2H), 1.89-2.07 (m, 4 H), 1.65-1.72 (m, 1 H), 0.88 (s, 9 H), 0.05 (s, 6 H)

¹³C – NMR (125.8 MHz), *trans* : δ = 137.4 (CH), 136.3 (CH), 124.4 (CH), 115.8 (CH₂), 71.6 (CH), 40.6 (CH), 36.7 (CH₂), 35.2 (CH₂), 30.2 (CH₂), 26.0 (CH₃), 18.2 (C), -4.0 (CH₃), -4.7 (CH₃), *cis*: δ = 138.1 (CH), 126.1 (CH), 123.8 (CH), 115.5 (CH₂), 68.5 (CH), 38.9 (CH), 34.4 (CH₂), 33.5 (CH₂), 27.6 (CH₂), 25.9 (CH₃), 18.2 (C), -4.3 (CH₃), -4.7 (CH₃)

IR : 3027 (*m*), 2956 (*s*), 2928 (*s*), 2857 (*s*), 1641 (*w*), 1472 (*m*), 1096 (*vs*), 836 (*vs*), 774 (*vs*) EI – MS: 195 (12, [M-C₉H₉]⁺), 189 (20), 147 (100), 75 (22)

HR –MS: berechnet für [M-C₄H₉]⁺: 195.1205, gefunden: 195.1210

90 (2 Diastereomere): 4-Allyl-5-(2-methoxy-ethoxymethoxy)-cyclohexen



AAV 4: Nach Säulenchromatographie (SiO₂, Ether/Pentan 1/10) wurden 70 % einer fruchtig riechenden Flüssigkeit als Diastereomerengemische erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 5.87 (ddd, ³J_{HH} = 10.2 Hz, ³J_{HH} = 17.4 Hz, ³J_{HH} = 10.5 Hz, 1 H), 5.51-5.70 (m, 2 H), 5.03 (d, ³J_{HH} = 10.2 Hz, 1 H), 5.01 (d, ³J_{HH} = 17.4 Hz, 1 H), 4.75-4.86 (m, 2 H), 3.92 (ddd, 1 H, *cis*), 3.68-3.76 (m, 2

H), 3.61 (ddd, 1H, *trans*), 3.53-3.58 (m, 2 H), 3.39 (s, 3 H), 2.38-2.47 (m, 1H, 1 H *cis*), 2.19-2.24 (m, 2 H, 1 H *cis*), 1.80-2.10 (m, 3H).

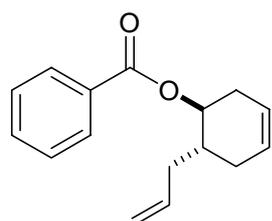
^{13}C – NMR (125.8 MHz): 137.6 (CH), 136.9 (CH), 126.4 (CH), 126.1 (CH), 116.1 (CH₂), 115.9 (CH₂), 94.4 (CH₂), 75.8 (CH), 74.4 (CH), 71.9 (CH₂), 67.1 (CH₂), 59.1 (CH), 37.8 (CH), 37.0 (CH), 36.3 (CH₂), 34.8 (CH₂), 31.6 (CH₂), 30.9 (CH₂), 30.1 (CH₂), 29.1 (CH₂)

IR : 3026 (*m*), 2923 (*s*), 1640 (*w*), 1451 (*m*), 1110 (*s*), 1045 (*vs*), 911 (*m*), 667 (*m*)

EI – MS: 185 (<1, [M-C₃H₅]⁺), 151 (4, [M-C₃H₇O₂]⁺), 121 (18, [M-C₄H₉O₃]⁺), 89 (100), 79 (62), 59 (84)

HR –MS: berechnet für [M-C₃H₅]⁺: 185.1178, gefunden: 185.1190

89 Benzoessäure-6-allyl-cyclohex-3-enylester



AAV 4: Nach Säulenchromatographie (SiO₂, Et₂O/Pentan 1/50) wurden 34 % Produkt, eine aromatisch riechende Flüssigkeit, isoliert.

^1H -NMR (500 MHz, CDCl₃), 25°C: δ (*trans*) = 8.05 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.3 Hz, 2 H), 7.55 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.3 Hz, 1 H), 7.44 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.3 Hz, 2 H), 5.79 (tdd, $^3J_{\text{HH}}$ = 16.9 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 10.1 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.9 Hz, 1 H), 5.69 (ddd, $^3J_{\text{HH}}$ = 9.3 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 4.5 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 2.1 Hz, 1 H), 5.58-5.62 (m, 1 H), 5.11 (ddd, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.2 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.9 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 5.4 Hz, 1 H), 5.03 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 10.0 Hz, $^2J_{\text{HH}}$ = 1.0 Hz, 1 H), 5.01 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 16.9 Hz, $^2J_{\text{HH}}$ = 1.0 Hz, 1 H), 2.53-2.57 (m, 1 H), 2.30-2.39 (m, 2 H), 2.10-2.24 (m, 2 H), 2.00-2.08 (m, 1 H) 1.93 (dddd, $^2J_{\text{HH}}$ = 15.7 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.2 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 5.4 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 3.0 Hz, 1 H).

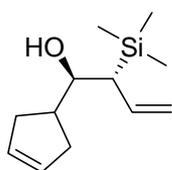
^{13}C -NMR (128.5 MHz): δ = 166.2 (C), 136.0 (CH), 132.9 (CH), 130.7 (C), 129.6 (CH), 128.4 (CH), 125.9 (CH), 123.6 (CH), 116.7 (CH₂), 73.4 (CH), 37.0 (CH), 36.1 (CH₂), 30.3 (CH₂), 29.1 (CH₂).

IR : 3071 (*w*), 3030 (*w*), 2919 (*m*), 2847 (*w*), 1716 (*vs*), 1451 (*m*), 1314 (*m*), 1272 (*vs*), 1114 (*s*), 1026 (*m*), 710 (*vs*).

EI – MS: 242 (<1, [M]⁺), 120 (24, [C₇H₄O₂]⁺), 105 (100, [C₇H₅O]⁺), 77 (36).

HR – MS: berechnet für $[M-H]^+$: 242.1307, gefunden: 242.1312.

93 1-Cyclopent-3-enyl-2-trimethylsilylbut-3-en-1-ol



In Analogie zu einer Vorschrift von *Ciuffolini et.al.* wurden 0.26 mL (1.63 mmol) AllylTMS und 0.22 mL (1.49 mmol) TMEDA in 4 mL THF vorgelegt.^[57] Bei -78°C wurden 0.99 mL *t*BuLi (1.6 m in THF) zugetropft und die Lösung auf -30 - -40°C aufwärmen gelassen. Es wurde erneut auf -78°C abgekühlt und 0.48 mL (1.63 mmol) $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ zugegeben. Aldehyd **91** wurde bei -83°C über 3 Stunden zugetropft und das Gemisch über Nacht auftauen gelassen. Das Gemisch wurde auf verdünnte HCl (5 %) gegossen, dreimal mit Diethylether extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel bei Normaldruck abdestilliert. Das Produkt wurde Säulenchromatographisch (SiO_2 , Ether/Pentan 1/200-1/50) gereinigt. Es wurden 76 mg (53 %) des reinen *trans*-Produktes erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ = 5.87 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 10.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 17.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 10.5$ Hz, 1 H), 5.64-5.71 (m, 2 H), 5.01 (d, $^3J_{\text{HH}} = 10.2$ Hz, 1 H), 4.92 (d, $^3J_{\text{HH}} = 17.4$ Hz, 1 H), 3.69-3.74 (m, 1 H), 2.33-2.48 (m, 3 H), 2.19-2.27 (m, 1 H), 1.95-2.03 (m, 1H), 1.74 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 3.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 10.5$ Hz, 1 H), 1.46 (d, $^3J_{\text{HH}} = 10.3$ Hz, 1H), 0.06 (s, 9 H)

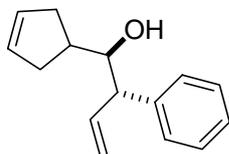
$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz): 135.5 (CH), 130.0 (CH), 129.9 (CH), 114.8 (CH_2), 76.2 (CH), 43.8 (CH), 41.1 (CH), 35.6 (CH_2), 35.4 (CH_2), -2.1 (CH_3)

IR : 3493 (*m*), 3054 (*w*), 2953 (*m*), 1719 (*w*), 1623 (*m*), 1246 (*s*), 901 (*s*), 855 (*s*), 838 (*vs*), 701 (*m*)

EI – MS: 211 (<1, $[\text{M}+\text{H}]^+$), 143 (36, $[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_7]^+$), 73 (100, $[\text{C}_3\text{H}_9\text{Si}]^+$), 66 (58)

HR –MS: berechnet für $[\text{M}]^+$: 211.1518, gefunden: 211.1526

94 1-Cyclopent-3-enyl-2-phenyl-but-3-en-1-ol



In Analogie zu einer Vorschrift von *Zwanenburg et al.* wurden 100 mg (1 mmol) Cyclopent-3-en-carbaldehyd, 410 mg (2 mmol) Zimtbromid und 348 mg (5 mmol) Zinkpulver in 5 mL THF vorgelegt.^[58] Unter heftigem Rühren wurden dann bei 0°C 5 mL gesättigte NH₄Cl-Lösung zugegeben. Das Gemisch wurde über Nacht bei 6°C stehen gelassen und anschließend filtriert. Die Lösung wurde mit Et₂O extrahiert und die organische Phase nacheinander mit verdünnter HCl (c = 2 M) und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Das Lösemittel wurde über eine *Vigreux*-Kolonne abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch (SiO₂, Et₂O/Pentan 1/6) gereinigt. Das Laufmittel wurde erneut über eine *Vigreux*-Kolonne abdestilliert. Es wurden 0.152 g (68 %) diastereomerenreinen Produktes erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 7.29-7.36 (m, 5 H), 6.19 (ddd, ³J_{HH} = 10.0 Hz, ³J_{HH} = 16.5 Hz, ³J_{HH} = 9.4 Hz, 1 H), 5.61-5.70 (m, 2 H), 5.24 (d, ³J_{HH} = 10.0 Hz, 1 H), 5.21 (d, ³J_{HH} = 16.5 Hz, 1 H), 3.80-3.85 (m, 1 H), 3.33 (dd, ³J_{HH} = 8.8, ³J_{HH} = 7.3, 1 H), 2.20-2.41 (m, 5 H), 1.76 (d, ³J_{HH} = 3.1 Hz, 1 H).

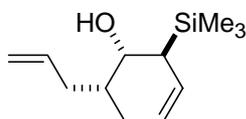
¹³C – NMR (125.8 MHz): 141.6 (C), 138.1 (CH), 130.2 (CH), 129.8 (CH), 128.8 (CH), 128.0 (CH), 127.0 (CH), 126.7 (CH), 117.9 (CH₂), 77.3 (CH), 55.8 (CH), 36.9 (CH₂), 33.4 (CH₂)

IR : 3569 (m), 3456 (m), 3054 (w), 2924 (s), 2847 (m), 1638 (w), 1601 (w), 1452 (m), 918 (s), 701 (vs)

EI – MS: 214 (<1, [M]⁺), 118 (100, [C₉H₇₁₀]⁺), 91 (12)

HR – MS: berechnet für [M]⁺: 214.1358, gefunden: 214.1350

95 6-Allyl-2-trimethylsilyl-cyclohex-3-enol



AAV 4: Nach Säulenchromatographie (SiO₂, Ether/Pentan 1/100) wurden 40 % diastereomerenreinen Produktes erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 5.81$ (ddt, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 17.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 10.1$ Hz, 1 H), 5.68-5.71 (m, 1 H), 5.53-5.56 (m, 1 H), 5.07 (d, $^3J_{\text{HH}} = 17.0$ Hz, 1 H), 5.02 (d, $^3J_{\text{HH}} = 10.1$ Hz, 1 H), 3.99 (dd, $^3J_{\text{HH}^1} = 8.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}^2} = 2.4$ Hz, 1 H), 2.16-2.20 (m, 1 H), 2.2.06-2.11 (m, 2 H), 1.64-1.88 (m, 3 H), 0.09 (s, 9 H)

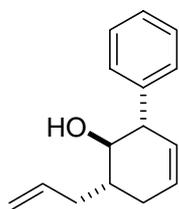
$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz): 137.0 (CH), 124.9 (CH), 124.7 (CH), 116.1 (CH_2), 69.5 (CH), 39.0 (CH), 37.7 (CH_2), 35.2 (CH), 26.2 (CH_2), -2.1 (CH_3)

IR : 3499 (*br*), 3076 (*w*), 3016 (*m*), 2952 (*m*), 2920 (*m*), 1711 (*w*), 1641 (*m*), 1246 (*s*), 913 (*s*), 837 (*vs*), 719 (*s*)

EI – MS: 193 (<1, $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$), 177 (<1, $[\text{M}-\text{CH}_3-\text{H}_2\text{O}]^+$), 120 (12), 79 (100), 73 (24, $[\text{C}_3\text{H}_9\text{Si}]^+$), 66 (8)

HR –MS: berechnet für $[\text{M}-\text{CH}_3-\text{H}_2\text{O}]^+$: 177.1099, gefunden: 177.1087

96 6-Allyl-2-phenyl-cyclohex-3-enol



AAV 4: Nach Säulenchromatographie (SiO_2 , Ether/Pentan 1/10) wurden 65 % diastereomerenreinen Produktes isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 7.21$ -7.37 (m, 5 H), 6.19 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 10.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 17.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 10.5$ Hz, 1 H), 5.64-5.71 (m, 2 H), 5.01 (d, $^3J_{\text{HH}} = 10.2$ Hz, 1 H), 4.92 (d, $^3J_{\text{HH}} = 17.4$ Hz, 1 H), 3.69-3.74 (m, 1 H), 2.33-2.48 (m, 3 H), 2.19-2.27 (m, 1 H), 1.95-2.03 (m, 1H), 1.74 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 3.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 10.5$ Hz, 1 H), 1.46 (d, $^3J_{\text{HH}} = 10.3$ Hz, 1H), 0.06 (s, 9 H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz): *trans*: 141.8 (C), 136.9 (CH), 128.8 (CH), 128.7 (CH), 126.9 (CH), 126.3 (CH), 116.2 (CH_2), 70.6 (CH), 48.6 (CH), 41.4 (CH) 38.8 (CH_2), 25.9 (CH_2)

cis: 141.8 (C), 136.9 (CH), 128.7 (CH), 128.6 (CH), 128.5 (CH), 126.9 (CH), 126.2 (CH), 116.2 (CH_2), 70.6 (CH), 48.5 (CH), 38.7 (CH), 37.6 (CH_2), 26.7 (CH_2)

IR : 3043 (*s*), 3063 (*m*), 2928 (*s*), 1642 (*vs*), 1447 (*s*), 1000 (*s*), 765 (*s*), 699 (*vs*)

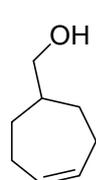
EI – MS: 214 (12, $[\text{M}]^+$), 155 (4, $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7\text{O}]^+$), 130 (100), 115 (22)

HR –MS: berechnet für $[\text{M}]^+$: 214.1358, gefunden: 214.1363

97 1-Cyclohept-4-enyl-prop-2-en-1-ol

Cyclohept-4-enyl-methanol

1-Cyclohept-4-enylcarbonsäure wurde nach einer Vorschrift von *Marquardt et al.* in einer Ausbeute von 24 % erhalten.^[38]



100 mg (0.71 mmol) 1-Cyclohept-4-enylcarbonsäure wurden bei 0°C zu einer Suspension von 54 mg (1.4 mmol) LiAlH₄ in 5 mL Diethylether gegeben. Das Gemisch wurde bei Raumtemperatur über Nacht gerührt und mit wenig Wasser desaktiviert. Die Lösung wurde abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Es wurden 90 mg (>98 %) sauberen Produktes erhalten.

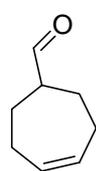
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 5.75-5.83 (m, 2 H), 3.48 (dd, $^3J_{HH^1} = ^3J_{HH^2} = 5.7$ Hz, 2 H), 2.04-2.12 (m, 2 H), 1.78-1.84 (m, 2 H), 1.68-1.73 (m, 1 H), 1.25-1.30 (m, 1 H), 1.10-1.22 (m, 2 H)

¹³C – NMR (125.8 MHz): 130.1 (CH), 68.4 (CH₂), 45.0 (CH), 29.6 (CH₂), 26.9 (CH₂)

IR : 3327 (s), 2920 (vs), 2854 (s), 1441 (m), 1044 (m), 1009 (s), 703 (m)

EI – MS: 126 (23, [M]⁺), 108 (18, [M-H₂O]⁺), 93 (100, [C₇H₁₁]⁺)

HR –MS: berechnet für [M]⁺: 126.1044, gefunden: 126.1049

Cyclohept-4-encarbaldehyd

7.46 g (19.82 mmol) PDC wurden in 100 mL CH₂Cl₂ suspensiert und bei 0°C langsam mit 1.665 g (13.2 mmol) Cyclohept-4-enyl-methanol versetzt. Die Suspension wurde bis zum vollständigem Umsatz (DC-Kontrolle) bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wurde über ein Kieselgelkissen filtriert und das Lösungsmittel über eine *Vigreux*-Kolonnen abdestilliert. Es wurden 0.856 g (52 %) einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 9.67 (s, 1 H), 5.75-5.82 (m, 2 H), 2.42-2.49 (m, 1 H), 2.25-2.33 (m, 2 H), 2.08-2.11 (m, 2 H), 1.99-2.06 (m, 2 H), 1.49-1.58 (m, 2 H)

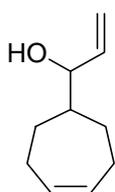
¹³C – NMR (125.8 MHz): 204.4 (CHO), 131.7 (CH), 54.3 (CH), 26.6 (CH₂), 26.3 (CH₂)

IR : 3019 (*w*), 2928 (*s*), 2853 (*m*), 1726 (*vs*)

EI – MS: 124 (<1, [M]⁺), 108 (4, [M-O]⁺), 106 (24, [M-H₂O]⁺), 78 (100), 68 (98)

HR –MS: berechnet für [M]⁺: 126.1044, gefunden: 126.1049

97 1-Cyclohept-4-enyl-prop-2-en-1-ol



Zu 7.26 mL Vinylgrignard (1 m in THF) wurden bei -78°C 0.6 g (4.84 mmol) Cycloheptylformal in 9 mL Diethylether getropft. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht auftauen gelassen und mit Wasser desaktiviert. Es wurde dreimal ausgeethert, die vereinigten Extrakte über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wurde säulenchromatographisch (SiO_2 , Ether/Pentan $1/4$). Es wurden 285 mg (38 % über zwei Stufen) einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

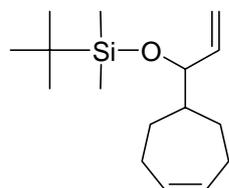
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 5.87$ (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 4.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 10.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 17.2$ Hz, 1 H), 5.78 (t, $^3J_{\text{HH}} = 2.5$ Hz, 2 H), 5.22 (d, $^3J_{\text{HH}} = 17.2$ Hz, 1 H), 5.16 (d, $^3J_{\text{HH}} = 10.4$ Hz, 1 H), 3.99 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 9.9$ Hz, 1 H), 2.24-2.28 (m, 2 H), 2.01 – 2.07 (m, 2 H), 1.79-1.86 (m, 2 H), 1.66-1.69 (m, 1 H), 1.45 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.0$ Hz, 1 H), 1.18-1.23 (m, 1 H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz): 139.6 (CH), 132.0 (CH), 115.8 (CH_2), 77.8 (CH), 47.9 (CH), 29.0 (CH_2), 28.5 (CH_2), 27.4 (CH_2), 27.2 (CH_2)

IR : 3374 (*br*), 3017 (*m*), 2924 (*vs*), 2857 (*s*), 1653 (*w*), 1442 (*m*), 992 (*vs*), 921 (*vs*), 693 (*s*)

EI – MS: 152 (3, [M]⁺), 134 (12, [M-H₂O]), 95 (100), 67 (96)

HR –MS: berechnet für [M]⁺: 152.1201, gefunden: 152.1210

98 tert-Butyl-(1-cyclohept-4-enyl-allyloxy)-dimethyl-silan

135 mg (0.89 mmol) **97** und 121 mg (1.78 mmol) Imidazol wurden in 0.5 mL DMF gelöst. Bei 0°C wurden 127 mg (0.84 mmol) TBDMSCl zugegeben und das Gemisch drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wurde mit Wasser versetzt und dreimal ausgeethert. Die etherischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch (SiO₂, Ether/Pentan 1/40) gereinigt. Es wurden 172 mg (77 %) eines farblosen Öls erhalten.

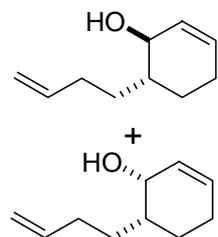
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 5.72-5.82 (m, 3 H), 5.12 (d, ³J_{HH} = 17.2 Hz, 1 H), 5.06 (d, ³J_{HH} = 10.3 Hz, 1 H), 3.94 (dd, ³J_{HH}¹ = ³J_{HH}² = 5.7 Hz, 1 H), 2.19-2.28 (m, 2 H), 1.94 – 2.03 (m, 2 H), 1.74-1.82 (m, 2 H), 1.55-1.62 (m, 1 H), 1.08-1.22 (m, 2 H), 0.89 (s, 9 H), 0.04 (s, 3 H), 0.01 (s, 3 H)

¹³C – NMR (125.8 MHz): 140.1 (CH), 132.2 (CH), 132.0 (CH), 114.7 (CH₂), 78.5 (CH), 49.0 (CH), 29.0 (CH₂), 28.7 (CH₂), 27.5 (CH₂), 27.4 (CH₂), 26.0 (CH₃), 18.3 (C), -4.2 (CH₃), -4.8 (CH₃)

IR : 3019 (*m*), 2935 (*s*), 2928 (*s*), 2856 (*s*), 1654 (*w*), 1472 (*m*), 1251 (*s*), 1076 (*s*), 863 (*vs*), 775 (*vs*)

EI – MS: 266 (<1, [M]⁺), 251 (1, [M-CH₃]⁺), 209 (40, [M-C₄H₅]⁺), 171 (58, [M-C₇H₁₉]⁺), 75 (100)

HR –MS: berechnet für [M]⁺: 266.2066, gefunden: 266.2060

99 (2 Diastereomere): 6-But-3-enyl-cyclohex-2-enol

AAV 4: Nach Säulenchromatographie (SiO₂, Ether/Pentane 1/4) wurden 67 % einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 5.78-5.90 (m, 1 H), 5.69-6.72 (m, 1 H), 5.60-5.63 (m, 1 H), 5.55-5.57 (m, 1 H), 5.00-5.12 (m, 2 H), 3.99 (td, ³J_{HH} = 2.8 Hz, ³J_{HH} = 5.5 Hz, 1 H, *cis*), 3.68 (dt, ³J_{HH} = 5.3

Hz, $^3J_{HH} = 8.2$ Hz, 1 H, *trans*), 1.70-2.42 (m, 7 H)

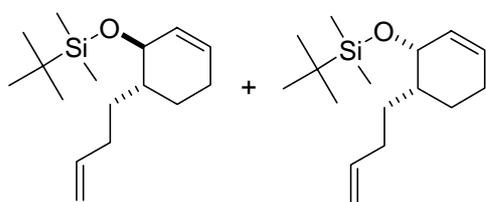
^{13}C – NMR (125.8 MHz, 2 Diastereomere): 139.1 (CH), 139.0 (CH), 131.6 (CH), 130.2 (CH), 129.8 (CH), 128.8 (CH), 114.5 (CH₂), 71.3 (CH), 65.7 (CH), 29.0 (CH₂), 28.5 (CH₂), 27.4 (CH₂) 27.2 (CH₂)

IR : 3353 (*br*), 3023 (*m*), 2916 (*vs*), 2856 (*s*), 1640 (*m*), 1433 (*m*), 1054 (*s*), 908 (*s*), 683 (*m*)

EI – MS: 152 (8, [M]⁺), 134 (20, [M-H₂O]⁺), 109 (38, [M-C₃H₅]⁺), 97 (37, [M-C₄H₇]⁺), 70 (100)

HR –MS: berechnet für [M]⁺: 152.1201, gefunden: 152.1210

100 (2 Diastereomere): (6-But-3-enyl-cyclohex-2-enyloxy)-tert-butyl-dimethylsilan



AAV 4: Nach Säulenchromatographie (SiO₂, Ether/Pentan 1/200) wurden 97 % einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

^1H -NMR (500 MHz, CDCl₃, 25°C): $\delta = 5.78$ -5.87 (m, 1 H), 5.73-5.77 (m, 1 H, *cis*), 5.67-5.73 (m, 1H), 5.54-5.60 (m, 1H, *trans*), 4.97-5.05 (m, 1 H), 4.90-4.97 (m, 1 H), 4.07 (dd, $^3J_{HH^1} = ^3J_{HH^2} = 3.7$ Hz, 1 H, *cis*), 3.89 (ddd, $^3J_{HH^1} = ^3J_{HH^2} = 4.4$ Hz, $^3J_{HH} = 2.5$ Hz, 1H, *trans*), 2.13-2.20 (m, 1 H), 1.89 – 2.11 (m, 7 H, *beide Diastereomere*), 1.80-1.88 (m, 1 H), 1.68-1.79 (m, 1 H), 1.40-1.65 (m, 5 H, *beide Diastereomere*), 1.12-1.37 (m, 4 H), 0.91 (s, 9 H, *1 Isomer*), 0.88 (s, 9 H, *1 Isomer*), 0.08 (s, 3 H), 0.06 (s, 3 H)

^{13}C – NMR (125.8 MHz): 139.5 (CH), 139.2 (CH), 131.1(CH), 129.9 (CH), 129.8 (CH), 128.6 (CH), 114.2 (CH₂), 114.1 (CH₂), 72.0 (CH), 66.8 (CH), 41.2 (CH), 39.1 (CH), 31.4 (CH₂), 31.1 (CH₂), 31.0 (CH₂), 29.9 (CH₂), 26.0 (CH₃), 25.4 (CH₂), 24.9 (CH₂), 24.6 (CH₂), 23.0 (CH₂), 18.3 (C), 18.2 (C), -3.7 (CH₃), -4.0 (CH₃) -4.5 (CH₃), -4.7 (CH₃)

IR : 3077(*w*), 2925 (*m*), 1651 (*w*), 1521 (*m*), 1082 (*s*), 834 (*vs*), 813 (*m*), 773 (*vs*), 677 (*m*)

EI – MS: 266 (<1, [M]⁺), 251 (1, [M-CH₃]⁺), 211 (2, [M-C₄H₇]⁺), 209 (62, [M-C₄H₉]⁺), 75 (100)

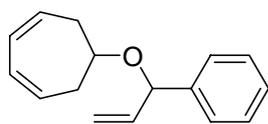
HR –MS: berechnet für [M]⁺: 266.2066, gefunden: 266.2073

101 6-(1-Phenyl-allyloxy)-cyclohepta-1,3-dien

Cinnamyltrichloracetimidat

Nach einer Vorschrift von *Patil* wurde eine Mischung aus 10 mL KOH_{aq} (50 %), 10 mL CH₂Cl₂, 1.0 g (0.75 mmol) und 15 mg Bu₃NHSO₄ auf –20°C abgekühlt.^[59] Anschließend wurden 0.9 mL (1.3 g, 0.89 mmol) Trichloracetonitril zugetropft und das Gemisch noch 30 min bei –20°C und 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase dreimal mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und auf ca. 5 mL eingengt. Die Lösung wurde über Celite filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Es wurden 2.09 g (>98 %) sauberes Produkt erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmten mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.^[60]

101 6-(1-Phenyl-allyloxy)-cyclohepta-1,3-dien



Zu einem Gemisch von Cycloheptadienol **102** (246 mg, 2.24 mmol) und dem Trichloracetimidat (934 mg, 3.35 mmol) in 2 mL CH₂Cl₂/Pentan (1/1) wurde bei 0°C ein Tropfen Trifluormethansulfonsäure gegeben. Nach vollständigem Umsatz (DC) wurde der Niederschlag abfiltriert, das Lösungsmittel über eine *Vigreux*-Kolonne abdestilliert und das Gemisch der Regioisomere säulenchromatographisch getrennt. Das Laufmittel wurde wiederum über eine *Vigreux*-Kolonne abdestilliert. Es wurden zwischen 110 mg (21 %) und 398 mg (71 %) des richtigen Regioisomers, einer fruchtig riechenden Flüssigkeit, erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 7.31-7.37 (m, 5 H), 5.94 (ddd, ³J_{HH} = 15.9 Hz, ³J_{HH} = 10.3 Hz ³J_{HH} = 6.6 Hz, 1 H), 5.77-5.83 (m, 2 H), 5.63-5.73 (m, 2 H), 5.25 (d,

$^3J_{HH} = 15.9$ Hz, 1 H), 5.17 (d, $^3J_{HH} = 10.3$ Hz, 1 H), 4.88 (d, $^3J_{HH} = 6.6$ Hz, 1 H), 3.74-3.83 (m, 1 H), 2.41-2.69 (m, 4 H)

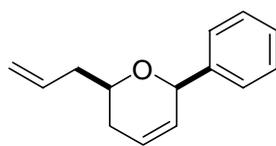
^{13}C – NMR (125.8 MHz): 140.6 (C), 139.4 (CH), 129.3 (CH), 128.6 (CH), 128.5 (CH), 128.1 (CH), 128.0 (CH), 127.6 (CH), 127.1 (CH), 126.9 (CH), 126.3 (CH), 126.2 (CH), 126.1 (CH), 116.1 (CH₂), 80.7 (CH), 75.8 (CH), 37.5 (CH₂), 37.2 (CH₂)

IR : 3082 (*m*), 3025 (*s*), 2903 (*m*), 1613 (*w*), 1453 (*m*), 1080 (*s*), 1064 (*vs*), 1029 (*vs*), 926 (*m*), 747 (*m*), 700 (*vs*)

EI – MS: 226 (8, [M]⁺), 117 (100, [M-C₇H₉O]⁺), 91 (16)

HR –MS: berechnet für [M]⁺: 226.1358, gefunden: 226.1368

104 2-Allyl-6-phenyl-3,6-dihydro-2H-pyran



AAV 4: Nach Säulenchromatographie (SiO₂, Ether/Pentan 1/200) wurden 57 % diastereomerenreinen Produktes erhalten.

^1H -NMR (500 MHz, CDCl₃, 25°C): $\delta = 7.31$ -7.35 (m, 5 H), 5.86-5.95 (m, 1 H), 5.75 (ddd, $^3J_{HH} = 10.1$ Hz, $^3J_{HH}^1 = ^3J_{HH}^2 = 1.1$ Hz, 1 H), 5.18 (bs, 1 H), 5.12 (dd, $^3J_{HH} = 17.2$ Hz, $^5J_{HH} = 1.5$ Hz, 1 H), 5.06 (d, $^3J_{HH} = 9.6$ Hz, 1 H), 3.78-3.84 (m, 1 H), 2.42-2.49 (m, 1 H), 2.27-2.34 (m, 1 H), 2.10-2.19 (m, 1H), 2.02-2.07 (M, 1 H)
NOE: 0.9 % (1,3-diaxial)

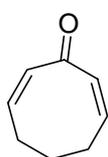
^{13}C – NMR (125.8 MHz): 141.7 (C), 134.7 (CH), 130.2 (CH), 128.9 (CH), 128.5 (CH), 127.8 (CH), 127.2 (CH), 126.1 (CH), 125.4 (CH), 124.6 (CH), 116.9 (CH₂), 77.7 (CH), 73.9 (CH), 37.5 (CH₂), 37.2 (CH₂)

IR : 3369 (*m*), 3062 (*w*), 3029 (*w*), 2924 (*vs*), 2853 (*s*), 1733 (*m*), 1450 (*m*), 1078 (*s*), 1028 (*s*), 914 (*m*), 758 (*m*), 700 (*s*)

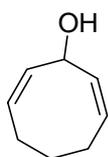
EI – MS: 200 (10, [M]⁺), 159 (64, [M-C₃H₅]⁺), 157 (84), 131 (100), 105 (78), 91 (34)

HR –MS: berechnet für [M]⁺: 200.1201, gefunden: 200.1200

107 N-Cycloocta-2,7-dienyl-4-methyl-N-(1-methyl-allyl)-benzensulfonamid

2,7-Cyclooctadienon

Nach einer Vorschrift von Nicolao et al. wurden 0.780 g (6.25 mmol) Cyclooctanon mit 3.7 g (13.2 mmol) IBX in 40 mL über Nacht auf 80°C erhitzt.^[40] Das Gemisch wurde auf Raumtemperatur abkühlen gelassen, mit Diethylether verdünnt und nacheinander dreimal mit wässrigem NaHCO₃ und Wasser gewaschen. Die ätherische Lösung wurde über MgSO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Es wurden 680 mg (90%) sauberen Produktes erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmten mit der Literatur überein.

2,7-Cyclooctadienol

300 mg (2.46 mmol) Cyclooctadienon wurden nach standard *Luche*-Bedingungen mit 2.02 g(5.41 mmol) in 5 mL MeOH gelöst und bei 0°C portionsweise mit 65 mg (1.72 mmol) NaBH₄ versetzt. Nach 20 min (DC-Kontrolle) wurde das Gemisch mit Diethylether verdünnt und nacheinander zwei Mal mit Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die ätherische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Es wurden 305 mg (>98 %) sauberen Produktes erhalten, welches sofort weiterverarbeitet wurde.

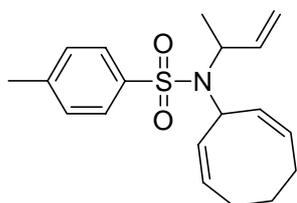
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 5.83 (dd, ³J_{HH} = 11.2 Hz, ³J_{HH} = 5.0 Hz, 2 H), 5.48 (dtd, ³J_{HH} = 9.8 Hz, ³J_{HH} = 8.1 Hz, ⁵J_{HH} = 1.5 Hz, 2 H), 5.13 (dt, ³J_{HH} = 5.0 Hz, ⁵J_{HH} = 1.5 Hz, 1 H), 2.19-2.36 (m, 4 H), 1.58-1.66 (m, 1 H), 1.27-1.36 (m, 1 H)

¹³C – NMR (125.8 MHz): 136.0 (CH), 127.9 (CH), 68.2 (CH), 226.3 (CH₂), 23.4 (CH₂)

IR : 3343 (*br*), 3019 (*m*), 2931 (*vs*), 2854 (*s*), 1716 (*w*), 1457 (*m*), 1052 (*s*), 993 (*m*), 760 (*m*)

EI – MS: 124 (8, [M]⁺), 109 (20), 106 (16, [M-H₂O]⁺), 95 (100)

HR –MS: berechnet für [M]⁺: 124.0888, gefunden: 124.0890

107 N-Cycloocta-2,7-dienyl-4-methyl-N-(1-methyl-allyl)-benzensulfonamid

136 mg (0.6 mmol) N-Tosyl-but-1-en-2-amin, 50 mg (0.4 mmol) 2,7-Cyclooctadienol und 193 mg (0.8 mmol) CMBP wurden in einer Handschuhbox mit 2 mL Toluol gemischt und in einem verschlossenen Röhrchen über zwei Tage auf 80°C erhitzt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (SiO₂/AgNO₃, Ethylacetat/Hexan 1/4). Es wurden 58 mg (44 %) eines farblosen Öls erhalten.

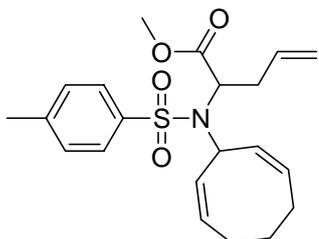
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 7.74 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 2 H), 7.25 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 2 H), 6.09 (ddd, ³J_{HH} = 5.8 Hz ³J_{HH} = 10.4 Hz ³J_{HH} = 16.9 Hz 1 H), 5.67 (ddd, ³J_{HH} = 4.2 Hz, ³J_{HH}¹ = ³J_{HH}² = 11.3 Hz, 2 H), 5.42 – 5.45 (m, 2 H), 5.13 (d, ³J_{HH} = 16.9 Hz, 1 H), 5.10 (d, ³J_{HH} = 10.4 Hz, 1 H), 4.88 (bs, 1H), 4.18 (dq, ³J_{HH} = 5.8 Hz, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 1 H), 2.37 – 2.41 (m, 2 H), 2.40 (s, 3 H), 2.10-2.13 (m, 2 H), 2.24 (q, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 3 H), 1.25 – 1.39 (m, 2 H)

¹³C – NMR (125.8 MHz): 142.7 (C), 139.4 (C), 139.4 (CH), 133.4 (CH), 132.8 (CH), 129.4 (CH), 128.8 (CH), 128.6 (CH), 127.5 (CH), 116.1 (CH₂), 57.2 (CH), 56.3 (CH), 24.3 (CH₂), 24.2 (CH₂), 22.1 (CH₂), 21.5 (CH₃), 19.3 (CH₃)

IR (film): 3085 (*w*), 3064 (*w*), 2935 (*m*), 1337 (*s*), 1156 (*vs*), 1090 (*s*), 814 (*m*), 667 (*s*)

EI – MS : 331 (2, [M]⁺), 276 (8, [M – C₄H₇]⁺), 176 (42, [M – C₇H₇SO₂]⁺), 155 (18, [C₇H₇SO₂]⁺), 105 (24, [C₈H₁₀]⁺), 91 (65, [C₇H₇]⁺)

HR –MS: berechnet für [M]⁺: 331.1606, gefunden: 331.1610

108 2-[Cycloocta-2,7-dienyl-(toluen-4-sulfonyl)-amino]-pent-4-ensäuremethylester

85 mg (0.299 mmol) N-Tosylallylglycinmethylester, 55 mg (0.449 mmol) 2,7-Cyclooctadienol und 144 mg (0.599 mmol) CMBP wurden in einer Handschuhbox mit 2 mL Toluol gemischt und in einem verschlossenen Röhrchen über zwei Tage auf 120°C erhitzt. Das Lösungsmittel wurde am

Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (SiO₂/AgNO₃, Ethylacetat/Hexan 1/4). Es wurden 35 mg (30 %) eines farblosen Öls erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 7.80 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 2 H), 7.27 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 2 H), 5.78 – 5.86 (m, 1 H), 5.63 (dd, ³J_{HH} = 4.5 Hz, ³J_{HH} = 11.5 Hz, 2 H), 5.45 – 5.39 (m, 1 H), 5.07 (d, ³J_{HH} = 17.1 Hz, 1 H), 5.05 (d, ³J_{HH} = 10.1 Hz, 1 H), 4.99 (bs, 1H), 4.08 (dd, ³J_{HH} = 5.3 Hz, ³J_{HH} = 8.5 Hz, 1 H), 3.71 (s, 1 H), 3.00 – 3.07 (m, 1 H), 2.53 – 2.59 (m, 1 H), 2.39 (s, 3 H), 2.36-2.44 (m, 1 H), 2.24 – 2.31 (m, 1 H), 2.11 – 2.18 (m, 1 H), 2.03 – 2.09 (m, 1 H), 1.39 – 1.47 (m, 1 H), 1.28 – 1.36 (m, 1 H)

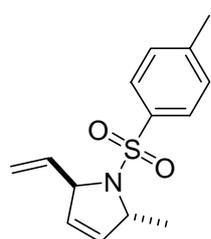
¹³C – NMR (125.8 MHz): 151.5 (C=O), 143.3 (C), 138.2 (C), 135.1 (CH), 132.1 (CH), 131.8 (CH), 129.7 (CH), 129.6 (CH), 129.4 (CH), 127.9 (CH), 117.8 (CH₂), 60.1 (CH), 58.2 (CH), 52.3 (CH₃), 36.6 (CH₂), 24.0 (CH₂), 23.9 (CH₂), 21.6 (CH₂), 21.6 (CH₃)

IR : 3073 (*w*), 3014 (*w*), 2936 (*m*), 1744 (*s*), 1342 (*s*), 1156 (*vs*), 1089 (*s*), 815 (*m*), 664 (*s*)

EI – MS : 389 (<1, [M]⁺), 348 (6, [M – C₃H₅]⁺), 330 (7, [M – CO₂Me]⁺), 234 (100, [M – C₇H₇SO₂]⁺), 155 (12, [C₇H₇SO₂]⁺), 91 (61, [C₇H₇]⁺)

HR –MS: berechnet für [M]⁺: 389.1661, gefunden: 389.1669

111 2-Methyl-1-(toluen-4-sulfonyl)-5-vinyl-2,5-dihydro-1H-pyrrol



AAV 4: Säulenchromatographie (SiO₂, Ethylacetat / Hexan 1/10) ergab 50 % eines viskosen Öls.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25°C): *trans*: δ = 7.73 (d, ³J_{HH} = 3.2 Hz, 2 H), 7.26 (d, ³J_{HH} = 3.2 Hz, 2 H), 5.65 (d, ³J_{HH} = 6.2 Hz, 1 H), 5.53 (ddd, ³J_{HH}¹ = 6.2 Hz, ³J_{HH}² = 16.9 Hz, ³J_{HH}³ = 9.8 Hz, 1 H), 5.45 (d, ³J_{HH} = 6.2 Hz, 1 H), 5.23 (d, ³J_{HH} = 16.9 Hz, 1 H), 5.07 (d, ³J_{HH} = 9.8 Hz, 1 H), 4.93 (dd, ³J_{HH}² = 6.2 Hz, ³J_{HH}² = 2.0 Hz), 4.92 (dq, ³J_{HH}² = 6.3 Hz, ³J_{HH}² = 1 Hz), 2.41 (s, 3 H), 1.42 (d, ³J_{HH} = 6.3 Hz).

¹³C – NMR (125.8 MHz): 142.8 (C), 139.0 (C, mp), 138.9 (C, sp) 137.2 (CH, mp), 131.7 (CH, mp), 131.1 (CH, sp), 129.9 (CH, sp), 129.3 (CH, mp), 127.6 (CH, sp), 127.5 (CH,

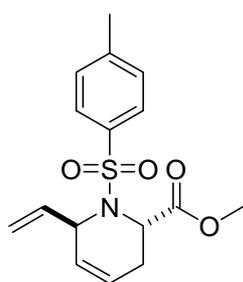
mp), 116.8 (CH₂, mp), 115.9 (CH₂, sp), 69.9 (CH, mp), 69.3 (CH, sp), 63.7 (CH, sp), 63.1 (CH, mp), 21.8 (CH₃), 21.5 (CH₃)

IR : 3802 (*w*), 2964 (*w*), 2927 (*m*), 1713 (*m*), 1598 (*m*), 1345 (*s*), 1164 (*vs*), 1103 (*s*), 815 (*m*), 668 (*s*)

EI – MS: 264 (4, [MH]⁺) 248 (8), 155 (19, [C₇H₇SO₂]⁺), 148 (100), 121 (96), 91 (65, [C₇H₇]⁺)

HR –MS: berechnet für [MH]⁺: 264.1058, gefunden: 264.1055

112 1-(Toluen-4-sulfonyl)-6-vinyl-1,2,3,6-tetrahydro-pyridin-2-carbonsäuremethylester



AAV 4: Nach Säulenchromatographie (SiO₂, Ethylacetat/Hexan 1/6) wurden 70 % eines farblosen Produktes erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 7.70 (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 2 H), 7.26 (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 2 H), 5.73 – 5.77 (m, 1 H), 5.40 – 5.49 (m, 2 H), 5.22 (d, ³J_{HH} = 17.1 Hz, 1 H), 5.09 (d, ³J_{HH} = 10.0 Hz, 1 H), 4.74 (bs, 1H), 4.68 (dd, ³J_{HH} = 5.3 Hz, ³J_{HH} = 5.3 Hz, 1 H), 3.70 (s, 3 H), 2.65 (ddd, ²J_{HH} = 17.3 Hz, ³J_{HH} = 5.3 Hz, ³J_{HH} = 5.3 Hz, 1 H), 2.50 (dddd, ²J_{HH} = 17.4 Hz, ³J_{HH} = 5.3 Hz, ³J_{HH} = 5.3 Hz, ³J_{HH} = 2.5 Hz, 1 H), 2.41 (s, 3 H)

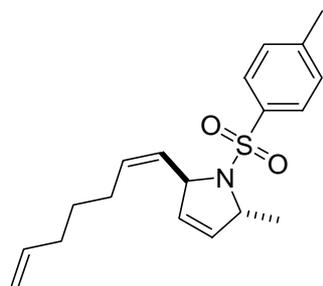
¹³C – NMR (125.8 MHz): 171.4 (C), 143.3 (C), 138.2 (C), 137.0 (CH), 129.2 (CH), 128.3 (CH), 1297.8 (CH), 123.3 (CH), 117.4 (CH₂), 58.1 (CH), 55.0 (CH), 52.4 (CH₃), 28.0 (CH₂), 21.6 (CH₃)

IR (film): 3064 (*w*), 3039 (*w*), 2952 (*m*), 2849 (*w*), 1747 (*s*), 1343 (*s*), 1160 (*vs*), 1093 (*m*), 816 (*m*), 661 (*s*)

EI – MS : 304 (2, [M-CH₃]⁺), 294 (10, [M – C₂H₃]⁺), 262 (64, [M-CO₂CH₃]⁺), 166 (84, M-C₇H₇SO₂], 155 (35, [C₇H₇SO₂]⁺), 107 (64, [C₇H₉N]⁺), 91 (100, [C₇H₇]⁺)

HR –MS: berechnet für [M-C₂H₃]⁺: 294.0800, gefunden: 294.0830

114 2-Hepta-1,6-dienyl-5-methyl-1-(toluen-4-sulfonyl)-2,5-dihydro-1H-pyrrol



AAV 4: Mit Nach Umsatz mit Katalysator **2** wurde nach Säulenchromatographie (SiO₂, Ethylacetat/Hexan 1/10) 6 mg (15 %) **114** erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 7.70 (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 2 H), 7.26 (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 2 H), 5.73 – 5.77 (m, 1 H), 5.40 – 5.49 (m, 2 H), 5.22 (d, ³J_{HH} = 17.1 Hz, 1 H), 5.09 (d, ³J_{HH} = 10.0 Hz, 1 H), 4.74 (bs, 1H), 4.68 (t, ³J_{HH} = 5.3 Hz, 1 H), 3.70 (s, 3 H), 2.62 – 2.67 (m, 1 H), 2.48-2.53 (m, 1 H), 2.41 (s, 3 H)

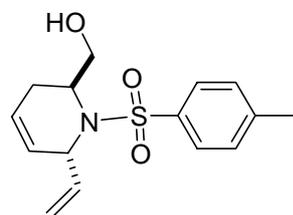
¹³C – NMR (125.8 MHz): 142.7 (C), 139.1 (C), 138.6 (CH), 132.8 (CH), 132.0 (CH), 131.3 (CH), 129.2 (CH), 128.8 (CH), 128.5 (CH), 127.8 (CH), 127.5 (CH), 114.8 (CH₂), 64.1 (CH), 62.7 (CH), 33.5 (CH₂), 28.8 (CH₂), 26.9 (CH₂) 22.1 (CH₃), 21.5 (CH₃)

IR : 3074 (*w*), 2971 (*w*), 2927 (*m*), 2857 (*w*), 1649 (*w*), 1599 (*m*), 1345 (*s*), 1163 (*vs*), 1105 (*s*), 814 (*m*), 669 (*s*)

EI – MS: 331 (2, [M]⁺), 316 (16, [M-CH₃]), 236 (37), 155 (40, [C₇H₇SO₂]⁺), 91 (100, [C₇H₇]⁺)

HR –MS: berechnet für [M]⁺: 331.1606, gefunden: 331.1619

115 [1-(Toluen-4-sulfonyl)-6-vinyl-1,2,3,6-tetrahydro-pyridin-2-yl]-methanol



2 mg (0.048 mmol) LiAlH₄ wurden in 0.5 mL Diethylether vorgelegt. Anschließend wurden 18 mg (0.048 mmol) **112** in 0.5 mL Ether zugetropft und das Gemisch zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde mit wenigen

Tropfen Wasser deaktiviert, der Niederschlag abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Es wurden 12 mg (80 %) sauberen Produktes erhalten. Die Protonen in 2,5 – Position zeigten keinen NOE im Gegensatz zu **77**. Dem Produkt wurden anhand der Kopplungskonstanten und nach Spektrenvergleich die *trans*-Konfiguration zugeordnet.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 7.70$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, 2 H), 7.26 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, 2 H), 5.81 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 15.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 10.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.1$ Hz, 1 H), 5.07 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 3.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 1 H), 4.03 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 12.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 9.2$ Hz, 1 H), 3.71 (tdd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 10.5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 9.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.2$ Hz), 3.65 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 12.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.5$ Hz, 1 H), 1.76 (td, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 19.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.5$ Hz, 1 H), 1.62 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 17.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 10.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz): 143.6 (C), 139.1 (C), 136.1 (CH), 129.6 (CH), 127.2 (CH), 126.1 (CH), 126.0 (CH), 118.1 (CH_2), 63.2 (CH_2), 58.4 (CH), 55.8 (CH), 28.9 (CH_2), 21.6 (CH_3)

IR: 3435 (*m*), 3035 (*v* ω), 2926 (ω), 2854 (ω), 1703 (*v* ω), 1598 (ω), 1325 (*m*), 1158 (*v**s*), 1095 (*m*), 815 (*m*), 732(*m*), 667 (*m*)

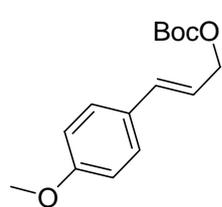
EI-MS: 262 (92, $[\text{M-CH}_2\text{OH}]^+$), 155 (30, $[\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2]^+$), 106 (40), 91 (100, $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$)

HR-MS: berechnet für $[\text{M-CH}_2\text{OH}]^+$: 262.0902, gefunden: 262.0909

116-120: dRRM mit unsymmetrischen Katalysatoren

Die Experimente wurden nach **AAV 3** bei Raumtemperatur durchgeführt und Umsatz sowie Selektivität $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmt.

5.2.3 Vorschriften zur Synthese von (-)-Centrolobin

126 O-(*p*-Methoxycinnamylalkohol)-*tert*Butylcarbonat

3.44 g (21.2 mmol) *p*-Methoxyzimtaldehyd wurden mit 8.7 g (23.3 mmol) $\text{CeCl}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ in 50 mL MeOH gelöst und auf 0°C abgekühlt.

Es wurden portionsweise 0.56 g (14.8 mmol) NaBH_4 zugegeben und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wurde eingeeengt, mit

Wasser versetzt, dreimal mit MTBE extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und es wurden 3.44 g (>98 %) sauberes Produkt erhalten.

Nach einer Vorschrift von *Wilson et al.* wurden 1.5 g (9.14 mmol) des *p*-Methoxyzimtalkohols mit 2.4 g (10.96 mmol) Boc_2O und 100 mg (0.3 mmol) Bu_4NHSO_4 in 4 mL CH_2Cl_2 gelöst und auf 0°C abgekühlt.^[52] Die Lösung wurde mit 10 mL NaOH_{aq} (30 %) versetzt und bei dieser Temperatur bis zum vollständigem Umsatz (DC) gerührt. Das Gemisch wurde mit CH_2Cl_2 verdünnt und die organische Phase mit ges. Kochsalzlösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt säulenchromatographisch (SiO_2 , EtOAc/Hexan 1/20) gereinigt. Es wurden 2.0 g (83 %) eines weißen Feststoffes erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 7.32$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, 2 H), 6.85 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, 2 H), 6.61 (d, $^3J_{\text{HH}} = 15.9$ Hz, 1 H), 6.16 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 15.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 1 H), 4.68 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 2 H), 3.81 (s, 3 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz): 159.7 (C), 153.5 (C), 134.3 (CH), 129.0 (C), 128.0 (CH), 120.7 (CH), 114.1 (CH), 82.2 (C), 67.8 (CH_2), 55.3 (CH_3), 27.9 (CH_3).

IR: 3034 ($\nu\omega$), 2978 (ω), 2935 (ω), 2837 ($\nu\omega$), 1738 (s), 1688 (m), 1607 (m), 1512 (s), 1248 (νs), 1159 (νs), 1034 (m), 845 (m).

EI-MS: 264 (8, $[\text{M}]^+$), 208 (30, $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$), 147 (100, $[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3]^+$).

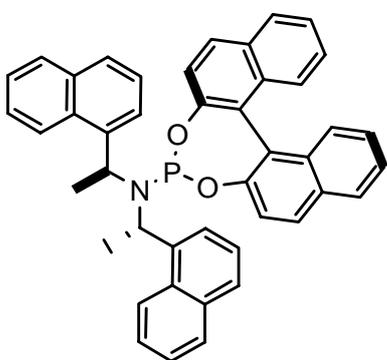
HR-MS: berechnet für $[\text{M}]^+$: 264.1362, gefunden: 264.1362.

EA: *berechnet*: C 68.16 %, H 7.63 %, *gefunden*: C 68.10 %, H 7.46 %.

127 Cyclopent-3-enol

Cyclopentenoxid wurde nach einer Vorschrift von *Bernardinelli et al.* dargestellt und nach Destillation in 70 % Ausbeute erhalten.^[53] 7.3g (80 mmol) Epoxid wurde bei 0°C zu einer Suspension von 4 g (1.05 mmol) LiAlH₄ in Et₂O gegeben. Das Gemisch wurde noch zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und mit gerade so viel Wasser versetzt, wie zur Desaktivierung nötig. Der weiße Niederschlag wurde abfiltriert und das Lösungsmittel über eine *Vigreux*-Kolonne abdestilliert. Es wurden 7.0 g (95 %) des sauberen Alkohols erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmten mit der Literatur überein.

L* O, O'-(S)-1, 1'-dinaphtyl-2, 2'-diyl)-N, N'-di-(S, S')-(1-naphtalen-1-yl)-ethyl-phosphoramidit (L*)

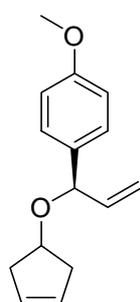


L* wurde in Analogie zu einer leicht modifizierten Vorschrift von *Alexakis et al.* dargestellt.^[61] In einem ausgeheiztem *Schlenck*-Rohr wurden in DCM, Molsieb (4 A) NEt₃ und PCl₃ vorgelegt. Das Gemisch wurde auf 0°C abgekühlt und in einer Portion das *bis*-Naphthylammoniumhydrochlorid zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 7 h bei Raumtemperatur gerührt, erneut auf 0°C abgekühlt und *S*-BINOL zugegeben. Es wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und die Mischung mit EtOAc verdünnt. Nach Filtration über einen Wattebausch wurde das Filtrat eingengt und der Rückstand säulenchromatographisch (SiO₂, EtOAc/Hexan 1/20) gereinigt. Es wurden (80%) eines weißen Schaums erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmten mit den in der Literatur beschriebenen überein.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 8.10 (d, ³J_{HH} = 8.9 Hz, 1 H), 8.01 (d, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 1 H), 7.79-7.09 (m, 24 H), 5.54 (quint, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 2 H), 1.77 (d, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 6 H).

^{31}P -NMR (200.6 MHz, CDCl_3 , RT, δ (*o*-Phosphorsäure) = 0 ppm): δ = 154.2 ppm.

125 1-[1-(Cyclopent-3-enyloxy)-allyl]-4-methoxy-benzen



In Analogie zu einer Vorschrift von *Hartwig et al.* wurden 0.67 g (8 mmol) Cyclopentenol in THF auf -78°C abgekühlt.^[51] Es wurden 3.2 mL (8 mmol) *n*BuLi (2.5 M in Hexan) zugetropft, 10 min bei dieser Temperatur gerührt und das Gemisch auf Raumtemperatur auftauen gelassen. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in 4 mL THF aufgenommen. Es wurden 1.6 g (8.4 mmol) CuI zugegeben und 30

min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde eine Lösung von 54 mg (0.08 mmol) $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ und 102 mg (0.16 mmol) L^* in 8 mL THF zugegeben und das Gemisch auf 0°C abgekühlt. Es wurden 1.06g (4 mmol) Carbonat **126** zugegeben und bei Raumtemperatur bis zu vollständigem Umsatz (50 h, DC) gerührt.

Das Gemisch wurde auf Wasser gegossen und 3 mal mit Et_2O extrahiert. Die vereinigten etherischen Extrakte wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel ohne Vakuum abdestilliert. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , Et_2O /Pentan 1/20) wurden 800 mg (87 %) des sauberen Produktes erhalten (ee > 98 %, HPLC, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +4^\circ$ (c= 0.82 CDCl_3)).

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ = 7.28 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, 2 H), 6.88 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, 2 H), 5.95 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 17.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 10.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 1 H), 5.66-5.69 (m, 2 H), 5.22 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 17.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, 2 H), 5.14 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 10.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, 2 H), 4.78 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 1 H), 4.28 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.7$ Hz, 1 H), 3.80 (s, 3 H), 2.35-2.60 (m, 4 H).

^{13}C – NMR (125.8 MHz): 159.0 (C), 139.6 (CH), 133.6 (C), 128.4 (CH), 128.3 (CH), 128.2 (CH), 128.1 (CH), 115.6 (CH_2), 113.8 (CH), 80.5 (CH), 76.5 (CH), 55.3 (CH_3), 39.5 (CH_2), 39.3 (CH_2), 27.8 (CH).

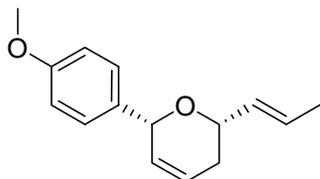
IR: 3062 (*m*), 3001 (*w*), 2930 (*m*), 2835 (*m*), 1161 (*m*), 1511 (*vs*), 1247 (*vs*), 1036 (*m*), 925 (*m*), 827 (*m*).

EI-MS: 230 (12, $[\text{M}]^+$), 163 (30, $[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_7]^+$), 147 (100, $[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_7\text{O}]^+$).

HR-MS: berechnet für $[M]^+$: 230.1308, gefunden: 230.1307

EA: *berechnet*: C 78.23 %, H 7.88 %, *gefunden*: C 77.80 %, H 7.91 %.

124 6-(4-Methoxy-phenyl)-2-propenyl-3,6-dihydro-2H-pyran



230 mg (1 mmol) Ether **125** wurde in ethylengesättigtem Benzol ($c=0.02$ m) gelöst und in einer Bügelflasche (0.33 L, Flensburger Pilsener) mit 85 mg (0.1 mmol) *Grubbs II*-Katalysator (**3**) über 6 h auf 50°C erhitzt, wobei die Zugabe in zwei Portionen erfolgte. Der Umsatz wurde mittels GC-MS überprüft. Die Lösung wurde abkühlen gelassen und mit 15 mg (0.4 mmol) NaBH_4 versetzt. Es wurde mit Stickstoff geflutet und anschließend über 30 h auf 100°C erhitzt. Das Lösungsmittel wurde über eine *Vigreux*-Kolonne abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch (SiO_2 , Et_2O /Pentan 1/100) gereinigt. Es wurden 120 mg (55 %) des Produktes mit 5 % Verunreinigung (*trans*-Isomer des nicht isomerisierten RRM-Produkts) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ = 7.29 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.3 Hz, 2 H), 6.87 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.3 Hz, 2 H), 5.89-5.94 (m, 1 H), 5.69-5.74 (m, 2 H), 5.59 (ddq, $^3J_{\text{HH}}$ = 15.5 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.6 Hz, $^5J_{\text{HH}}$ = 1.5 Hz, 2 H), 5.17 (bs, 1 H), 4.21 (ddd, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.5 Hz, 1 H), 3.79 (s, 3 H), 2.20-2.30 (m, 1 H), 2.01-2.08 (m, 1 H), 1.69 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.6 Hz, $^5J_{\text{HH}}$ = 1.5 Hz, 3 H). NOE (5.17→4.21: 1.9 %).

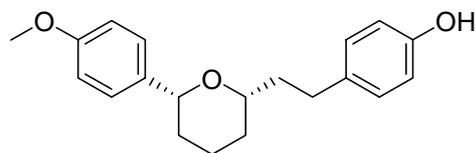
$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz): 160.7 (C), 133.7 (C), 131.9 (CH), 130.2 (CH), 128.7 (CH), 1127.5 (CH), 124.5 (CH), 113.8 (CH), 77.3 (CH), 75.0 (CH), 55.3 (CH_3), 31.0 (CH_2), 17.8 (CH_3).

IR: 3435 (*m*), 3035 (*vw*), 2926 (*w*), 2854 (*w*), 1703 (*vw*), 1598 (*w*), 1325 (*m*), 1158 (*vs*), 1095 (*m*), 815 (*m*), 732(*m*), 667 (*m*)

EI-MS: 230 (20, $[M]^+$), 187 (30, $[M-\text{C}_3\text{H}_7]^+$), 135 (100), 108 (15, $[\text{C}_7\text{H}_8\text{O}]^+$).

HR-MS: berechnet für $[M]^+$: 230.1307, gefunden: 230.1306.

121 (-)-CENTROLOBIN



22 mg (0.1 mmol) **124** wurden mit 24 mg (0.2 mmol) in 0.2 mL *p*-Hydroxystyren^[54] (**128**) in 0.2 mL Toluol in einem *Eppendorf*-Gefäß gelöst.

Es wurden 6.2 mg (0.01 mmol) *Hoveyda-Blechert*-Katalysator zugegeben und bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 6 mg Pd/C (5 %, 50wt% H₂O) zugegeben und die Atmosphäre gegen H₂ ausgetauscht. Es wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wurde über Watte abfiltriert, das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (SiO₂, EtOAc/Hexan 1/15-1/10) gereinigt. Es wurden 14 mg (50 %) des Naturstoffes in 97 % Reinheit erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmten mit der Literatur überein. Zur Bestimmung der optischen Rotation wurde zur Entfernung der Verunreinigung eine kleine Probe aus Hexan bei -14°C gefällt und mit kaltem Hexan gewaschen.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 7.31 (d, ³J_{HH} = 8.5 Hz, 2 H), 7.05 (d, ³J_{HH} = 8.8 Hz, 2 H), 6.87 (d, ³J_{HH} = 8.5 Hz, 2 H), 6.74 (d, ³J_{HH} = 8.8 Hz, 2 H), 4.59 (bs, 1 H), 4.29 (dd, ³J_{HH} = 11.1, ³J_{HH} = 2.0 Hz, 1 H), 3.80 (s, 3 H), 3.44 (dddd, ³J_{HH} = 12.6 Hz, ³J_{HH} = 6.4 Hz, ³J_{HH} = 4.7 Hz, ³J_{HH} = 1.8 Hz, 1 H), 2.20-2.30 (m, 1 H), 2.01-2.08 (m, 1 H), 1.69 (dd, ³J_{HH} = 6.6 Hz, ⁵J_{HH} = 1.5 Hz, 3 H). NOE (4.29 → 3.80: 1.9 %)

¹³C – NMR (125.8 MHz): 158.7 (C), 153.5 (C), 135.9 (C), 134.7 (C), 129.6 (CH), 127.2 (CH), 115.1 (CH), 113.7 (CH), 79.1 (CH), 77.2 (CH), 55.4 (CH₃), 38.4 (CH₂), 33.4 (CH₂), 31.3 (CH₂), 30.8 (CH₂), 24.1 (CH₂).

CI-MS: 312 (50, [M]⁺), 174 (30), 147 (33), 121 (55, [C₈H₉O]⁺), 107 (100, [C₇H₇O]⁺)

HR-MS (ESI): berechnet für [MH]⁺: 313.1798, gefunden: 313.1798

Drehwert: $[\alpha]_{D^{20}} = 60.0$ (0.25, CH₂Cl₂), (Lit. $[\alpha]_{D^{20}} = 50.8$ (0.5, CH₂Cl₂, 84 % ee)).^[48]

6 Literaturverzeichnis

- [1] R. L. Banks, G. C. Bailey, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1964**, *3*, 170; H. S. Eulerio, in [*Chem. Abstr.*, 1961, 55, 16005], *Vol. Ger. Pat. 1072811, U. S. Pat 3074918, 1960*; A. W. Anderson, M. G. M. d. P. d. N. Co.), in [*Chem. Abstr.* 1955, 50, 3008i], *Vol. USA 2721189, 1955*.
- [2] N. Calderon, *Acc. Chem. Res.* **1972**, *5*, 127; N. Calderon, E. A. Ofstead, J. P. Ward, W. A. Judy, K. W. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4133; N. Calderon, H. Y. Chen, K. W. Scott, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 3327.
- [3] R. R. Schrock, J. S. Murdzek, G. C. Bazan, J. Robbins, M. DiMare, M. O'Regan, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3875.
- [4] P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2039; M. Scholl, T. M. Trnka, J. P. Morgan, R. H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2247; M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953.
- [5] J. J. V. Veldhuizen, S. B. Garber, J. S. Kingsbury, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4954.
- [6] J. S. Kingsbury, J. P. A. Harrity, P. J. Bonitatebus, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 791.
- [7] S. Gessler, S. Randl, S. Blechert, *Tetrahedron* **2000**, *41*, 9973.
- [8] R. H. Grubbs, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 7117; M. Zaja, S. Connon, A. M. Dunne, M. Rivard, N. Buschmann, J. Jiricek, S. Blechert, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 6545; A. Michrowska, R. Bujok, S. Harutyunyan, V. Sashuk, G. Dolgonos, K. Grela, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9318.
- [9] H. Wakamatsu, S. Blechert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2509; H. Wakamatsu, S. Blechert, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2403.
- [10] S. Nguyen, R. H. Grubbs, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *497*, 195.
- [11] S. C. Schürer, S. Gessler, N. Buschmann, S. Blechert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3898; S. C. Schürer, S. Gessler, N. Buschmann, S. Blechert, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4062.
- [12] F. Sinner, M. R. Buchmeiser, *Macromolecules* **2000**, *33*, 5777; F. Sinner, M. R. Buchmeiser, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1433; F. Sinner, M. R. Buchmeiser, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1491; M. Mayr, B. Mayr, M. R. Buchmeiser, *Angew. Chem.*

- Int. Ed.* **2001**, *40*, 3839; M. Mayr, B. Mayr, M. R. Buchmeiser, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3957.
- [13] P. Nieczypor, W. Buchowicz, W. J. N. Meester, F. P. J. T. Rutjes, J. C. Mol, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 7103.
- [14] J. O. Krause, S. Lubbad, O. Nuyken, M. R. Buchmeiser, *Macromol. Rapid. Commun.* **2003**, *24*, 875; J. O. Krause, S. Lubbad, M. Mayr, O. Nuyken, M. R. Buchmeiser, *Poly. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **2003**, *44*, 790; J. O. Krause, S. Lubbad, O. Nuyken, M. R. Buchmeiser, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 996.
- [15] A. G. M. Barret, S. M. Cramp, R. S. Roberts, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1083; M. Ahmet, A. G. M. Barrett, D. C. Braddock, P. A. Procopiu, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 8657.
- [16] Q. Yao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3896; Q. Yao, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4060; J. Dowden, J. Savovic, *Chem. Commun.* **2001**, 37; S. Varray, R. Lazaro, J. Martinez, F. Lamaty, *Organometallics* **2003**, *22*, 2426; G. S. Weatherhead, G. A. Cortez, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2004**, *101*, 5805 – 5809.
- [17] J. S. Kingsbury, S. B. Garber, J. M. Giftos, M. M. Okamoto, R. a. Farrer, J. T. Fourkas, A. H. Hoveyda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4251; J. S. Kingsbury, S. B. Garber, J. M. Giftos, M. M. Okamoto, R. a. Farrer, J. T. Fourkas, A. H. Hoveyda, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4381.
- [18] S. J. Connon, A. M. Dunne, S. Blechert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 3835; S. J. Connon, A. M. Dunne, S. Blechert, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3989.
- [19] D. Fischer, S. Blechert, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 1329 – 1332.
- [20] J. A. Love, J. P. Morgan, T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4035; J. A. Love, J. P. Morgan, T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4207.
- [21] R. Stragies, S. Blechert, *Synlett* **1998**, 169.
- [22] S. D. Burke, K. J. Quinn, V. J. Chen, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 8626; J. P. A. Harrity, M. S. Visser, J. D. Gleason, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1488; W. J. Zuercher, M. Hashimoto, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6634.
- [23] N. Holub, J. Neidhöfer, S. Blechert, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1227.
- [24] C. Stapper, S. Blechert, *J. Org. Chem* **2002**, *67*, 6456.

- [25] S. Basra, S. Blechert, *Strategies and tactics in organic synthesis* **2004**, *4*, 315; K. C. Nicolaou, P. G. Bulger, D. Sarlah, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4564 – 4601; K. C. Nicolaou, P. G. Bulger, D. Sarlah, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4490.
- [26] M. Harmata, S. Wacharasindhu, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 2563.
- [27] R. Stragies, S. Blechert, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9584.
- [28] K. C. Nicolaou, J. A. Vega, G. Vassilikogiannakis, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4573; K. C. Nicolaou, J. A. Vega, G. Vassilikogiannakis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4441 – 4445.
- [29] S. L. Aeilts, D. R. Cefalo, P. J. Bonitatebus, J. H. H. Jr., A. H. Hoveyda, R. R. Schrock, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, Nr. 8 **2001**, *113*, 1500; S. L. Aeilts, D. R. Cefalo, J. Peter J. Bonitatebus, J. H. Houser, A. H. Hoveyda, R. R. Schrock, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2001**, *40* 1452.
- [30] T. J. Seiders, D. W. Ward, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3225.
- [31] C. M. Huwe, J. Velder, S. Blechert, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2542 –2544; C. M. Huwe, J. Velder, S. Blechert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 2376.
- [32] Y.-i. Fukuda, M. Shindo, K. Shishido, *Heterocycles* **2004**, *62*, 787.
- [33] Y.-i. Fukuda, H. Sasaki, M. Shindo, K. Shishido, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 2047; Y. Murakami, M. Shindo, K. Shishido, *Synlett* **2005**, 664.
- [34] M. Node, H. Nagasawa, K. Fuji, *J. Org. Chem* **1990**, *55*, 517.
- [35] R. A. J. Wybrow, N. G. Stevenson, J. P. A. Harrity, *Synlett* **2004**, 140.
- [36] J. Neidhöfer, Dissertation thesis, Technische Universität Berlin (Berlin), **2004**.
- [37] T. Tsunoda, F. Ozaki, S. Ito, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 5081.
- [38] D. J. Marquardt, M. Newcomb, *Synth. Commun.* **1988**, *18*, 1193.
- [39] F.-X. Felpin, J. Lebreton, *Current Organic Synthesis* **2004**, *1*, 83.
- [40] K. C. Nicolaou, T. Montagnon, P. S. Baran, Y.-L. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2245.
- [41] K. Fugami, K. Oshima, K. Utimoto, H. Nozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, *60*, 2509.
- [42] T. J. Donohoe, G. C. Freestone, C. E. Headley, C. L. Rigby, R. P. C. Cousins, G. Bhalay, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3055.
- [43] I. L. D. Albuquerque, C. Galeffi, C. G. Casinovi, G. B. Marini-Bettolo, *Gazz. Chim Ital.* **1964**, 287.
- [44] A. F. Alcantara, M. R. Souza, D. Pilo-Veloso, *Fitoterapia* **2000**, *71*, 613; A. A. Craveiro, A. P. d. Costa, O. R. Gottlieb, P. C. W. d. Albuquerque, *Phytochemistry*

- 1970, 9, 1869; C. Galeffi, C. G. Casinovi, G. B. Marini-Bettolo, *Gazz. Chim Ital.* **1965**, 95.
- [45] M. C. Carreno, R. D. Mazery, A. Urbano, F. Colobert, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 7779; F. Colobert, R. D. Mazery, G. Solladié, M. C. Carreno, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1723.
- [46] P. a. Clarke, W. H. C. Martin, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 9061; G. Sabitha, K. B. Reddy, G. S. K. K. Reddy, N. Fatima, J. S. Yadav, *Synlett* **2005**, 2347.
- [47] L. Boulard, S. BouzBouz, J. Cossy, X. Franck, B. Fifadere, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 6603–6605.
- [48] K.-P. Chan, T.-P. Loh, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4491.
- [49] S. Chandrasekhar, S. J. Prakash, T. Shyamsunder, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 6651; P. A. Evans, J. Cui, S. J. Gharpure, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3883–3885; M. P. Jennings, R. T. Clemens, *Tetrahedron Lett.*, *46*, 2021–2024; S. Marumoto, J. J. Jaber, J. P. Vitale, S. D. Rychnovsky, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3919–3922.
- [50] B. Schmid, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 1865.
- [51] C. Shu, J. F. Hartwig, *Angew. Chemie* **2004**, *116*, 4898.
- [52] F. Houliken, F. Bouchard, J. M. Frechet, C. G. Wilson, *Canad. J. Chem.* **1985**, *63*, 153.
- [53] R. Gerdil, H. Liu, G. Bernardinelli, *Helv. Chim. Acta* **1999**, *82*, 432.
- [54] N. Bettach, Y. LeBigot, Z. Mouloungui, M. Delmas, A. Gaset, *Synthetic Commun.* **1992**, *22*, 513.
- [55] Y. Yoshida, Y. Sakakura, N. Aso, S. Okada, Y. Tanabe, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 2183.
- [56] E. J. Corey, J.-L. Gras, P. Ulrich, *Tetrahedron Lett.* **1976**, *11*, 809.
- [57] R. Ducray, M. A. Ciufolini, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4882.
- [58] R. Keltjens, S. K. Vadivel, R. d. Gelder, A. J. H. Klunder, B. Zwanenburg, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 1749.
- [59] V. J. Patil, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 1481.
- [60] L. E. Overman, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2901.
- [61] D. Polet, A. Alexakis, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1621.

Verena Böhrsch
* 13.03.1978
in Stuttgart

Curriculum Vitae

Ausbildung

- Seit Okt. 2002 Promotion an der TU Berlin unter Anleitung von Prof. Dr. S. Blechert
Entwicklung neuer Metathesekatalysatoren und deren Anwendung in der Synthese
Stipendiatin des *Graduiertenkollegs 352 (Synthetische, mechanistische und reaktionstechnische Aspekte der Metallkatalyse)*
- 1997 – 2002 Studium der Chemie an der Philipps Universität Marburg
Feb.-Juli 2000 Staatliche Universität Moskau
Jan.- Juli 2002 Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. A. Studer
Untersuchungen zur intramolekularen Selentransferreaktion
- 1988 – 1997 Schelztorgymnasium Esslingen (Abitur)
Juni – Dez. 1994 South High School Sheboygan, WI (USA)
- 1984 – 1988 Grundschule Hohenkreuz

Wissenschaftliche Aktivitäten

- Publikation - *Diastereoselective ring rearrangement metathesis*, V. Böhrsch, J. Neidhöfer, S. Blechert, *Angewandte Chemie* **2005**, im Druck
- *Nobelpreis 2005*, V. Böhrsch, S. Blechert, *Naturwissenschaftliche Rundschau* Dez. 06/**2005**
- *Die Metathese - Partnertausch in Molekülen: Nobelpreis 2005*, V. Böhrsch, S. Blechert, *Chem. Unserer Zeit*, **2005**, 39, 379 – 382
- Posterpräsentationen: OMCOS 13, Genf Juli 2005, Symposium des GK 352, Nov. 2005
JCF – Frühjahrssymposium April 2005
- Vortrag: *Immobilisierung polymergebundener Katalysatoren* (Graduiertenkolleg)