

Entwicklung neuer chiraler *N*-heterocyclischer Carbenliganden auf Aminosäurebasis und deren Einsatz in der asymmetrischen Metathese und 1,4-Addition

vorgelegt von
Diplom Chemiker
Sascha Tiede
aus Hanau

Von der Fakultät II - Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. rer. nat. Arne Thomas

Erster Bericht: Prof. Dr. rer. nat. Siegfried Blechert

Zweiter Bericht: Jun. -Prof. Dr. rer. nat. Carl Christoph Tzschucke

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 21. Juli 2010

Berlin 2010

D 83

Zusammenfassung

Der erste Teil dieser Arbeit befasste sich mit der Synthese eines neuartigen chiralen Metathesepräkatalysators auf Rutheniumbasis, der ein im Rückgrat monosubstituiertes *N*-heterocyclisches Carben (NHC) als Ligand besaß. Dieser Rutheniumkomplex **10** wurde mit Hilfe einer flexiblen Syntheseroute ausgehend von der Aminosäure *L*-*tert*-Leucin in sieben Synthesestufen aufgebaut und erfolgreich charakterisiert. Dieser und andere, verwandte Katalysatorsysteme wurden sowohl in der asymmetrischen Ringschluss- (ARCM) als auch Ringöffnungskreuzmetathese (AROCM) getestet. In der AROCM wurden hohe Enantio- und Diastereoselektivitäten erzielt. Eine Bestimmung der turnover number (TON) der Umsetzung von Norbornenderivat **28** mit Styrol führte zu dem von chiralen Ru-Metathesekatalysatoren bis dahin noch nicht erreichten Wert von 1000. Diverse Substrate wurden synthetisiert und in der AROCM getestet. Mit **10** konnte ein alternierendes Copolymer aus Norbornen und *cis*-Cycloocten hergestellt werden. Desweiteren wurden Studien bezüglich der Synthese alkinfunktionalisierter sowie elektronisch unsymmetrischer Katalysatoren unternommen.

Im zweiten Teil wurde eine neue racemische Syntheseroute zu Katalysatoren des Typs **15** vorgestellt, welche sich von Chinaldinsäure ableiteten. Versuche zur Enantiomerenanreicherung racemischer Vorstufen durch die Ausfällung diastereomerer Salze sowie durch Bildung eines Menthol-Addukts wurden unternommen und die racemische Synthese eines auf 8-Hydroxychinaldinsäure basierenden NHC-Liganden durchgeführt.

Teil drei behandelt den Einsatz von neuartigen aminosäurebasierten NHC-Liganden in der asymmetrischen 1,4-Addition. Als Testsystem wurde die Umsetzung von Cyclohexenon mit Diethylzink gewählt und unter Verwendung von Ligand **L1** optimiert. Fünf weitere neue NHC-Liganden wurden hergestellt, mit den optimierten Reaktionsbedingungen getestet und Rückschlüsse auf den Einfluss der variierten Strukturmerkmale gezogen.

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Siegfried Blechert in der Zeit von Dezember 2006 bis Juni 2010 am Institut für Chemie der Fakultät II der Technischen Universität Berlin angefertigt.

Danksagung

An erster Stelle möchte ich meinem Doktorvater Prof. Dr. Siegfried Blechert für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis und das in mich gesetzte Vertrauen bei der Durchführung dieser Arbeit danken. Durch die hervorragenden Arbeitsbedingungen, die engagierte Betreuung, die stetige Diskussionsbereitschaft und die gewährten Freiheiten habe ich das Arbeitsklima stets als sehr angenehm motivierend erlebt.

Herrn Jun. –Prof. Dr. Carl Christoph Tzschucke danke ich sehr für die Übernahme der zweiten Berichterstattung. Herrn Prof. Dr. Arne Thomas danke ich für die Übernahme des Vorsitzes im Promotionsausschuss. Frau Prof. Dr. Rück-Braun danke ich für die gute Zusammenarbeit bei der Organisation des OCII-Praktikums.

Bei allen gegenwärtigen und ehemaligen Arbeitskollegen möchte ich mich für die hervorragende Arbeitsatmosphäre und die stetige Hilfs- und Diskussionsbereitschaft bedanken. Vor allem meinen Metathesekollegen Anke Berger und David Schlesiger möchte ich sehr für die gute Zusammenarbeit danken.

Für das Korrekturlesen dieser Arbeit möchte ich mich vor allem bei Anke Berger sowie bei Axel Kannenberg, Steffen Kreß, Lennart Möhlmann und Amélie Nusser bedanken.

Den technischen und wissenschaftlichen Angestellten des Instituts, deren hervorragende Zusammenarbeit und Unterstützung diese Arbeit erst möglich gemacht hat, danke ich an dieser Stelle sehr herzlich.

Besonderer Dank gilt meinen Eltern, ohne deren Hilfe mein Werdegang so nicht möglich gewesen wäre.

Inhaltsverzeichnis

I. Theoretischer Teil	1
1. Synthese eines chiralen Ruthenium-Metathesekatalysators mit einem monosubstituierten Rückgrat	1
1.1 Zielstellung und Konzept	1
1.1.1 Rutheniumkomplexe in der Olefinmetathese	1
1.1.2 Die asymmetrische Olefinmetathese	3
1.1.3 Ein neues Konzept: Monosubstituierte NHC-Liganden	5
1.2 Synthese des auf <i>L-tert</i> -Leucin-basierenden Metathesepräkatalysators 10	10
1.3 Einsatz in der ARCM	16
1.4 Einsatz in der AROCM	20
1.5 Weitere Metathesearten	27
1.5.1 Versuche zur ACM	27
1.5.2 Anwendung von 10 in der ROMP	28
1.6 Synthese alkinfunktionalisierter Ru-Komplexe	29
1.7 Synthese von Ru-Komplexen mit unsymmetrischer Elektronendichte	32
1.8 Zusammenfassung	34
2. Beiträge zur Entwicklung von chiralen Metathesekatalysatoren basierend auf	
Chinaldinsäure	36
2.1 Zielstellung und Konzept	36
2.2 Synthese des enantiomerenreinen Imidazolimsalzes aufbauend auf der racemischen Syntheseroute	38
2.2.1 Ausfällung diastereomerer Salze	38
2.2.2 Bildung kovalent-gebundener diastereomerer Derivate	41
2.3 Syntheseroute zu 59 basierend auf einem Sulfamidat	43
2.4 Racemische Synthese eines Imidazoliums Salzes ausgehend von 8-Hydroxychinaldin	46
2.5 Zusammenfassung	50

3. Aminosäurebasierte NHC-Liganden in der asymmetrischen 1,4-Addition	51
3.1 Zielstellung und Konzept	51
3.2 Synthese eines Modell-Liganden	55
3.3 Optimierung der 1,4-Addition.....	57
3.3.1 Variation der Kupfersalze	57
3.3.2 Variation der Temperatur	58
3.3.3 Variation des Metallorganyls	59
3.3.4 Variation des Lösungsmittels	60
3.3.5 Variation des Substrats	61
3.4 Synthese weiterer NHCs für die 1,4-Addition	63
3.4.1. Variation des Rückgrats	63
3.4.2 Variation des <i>N</i> -Aryls.....	64
3.4.3 Variation der <i>N</i> '-Seitenkette.....	66
3.4.3.1 Phenolate.....	66
3.4.3.2 Alkoholate.....	67
3.4.3.3 Nicht-funktionalisierte Seitengruppen.....	69
3.4.3.4 Triazole	70
3.4.3.5 Sulfonate	72
3.4.4 <i>ortho</i> -funktionalisierte <i>N</i> -Aryle.....	73
3.5 Zusammenfassung.....	76
II. Experimenteller Teil	78
1. Allgemeines.....	78
2. Allgemeine Versuchsvorschriften	81
3.1 Synthese der Katalysatoren	83
3.2 ARCM-Reaktionen und Substrate.....	98
3.3 AROCM-Reaktionen und Substrate.....	101
3.4 Kinetik der AROCM von 28	109
3.5 Bestimmung der TON von 10 und 11	110

3.6 Alternierende Copolymerisation von NBE und COE	111
4. Verbindungen aus Kapitel 2	111
4.1 Versuche zur Enantiomerenanreicherung aus racemischen Vorstufen von 15	111
4.2 Racemische Syntheseroute zu 15 mittels eines Sulfamidats	113
4.3 Synthese von Imidazoliumsalz 70	119
5. Verbindungen aus Kapitel 3	126
5.1 Synthese der NHC-Liganden	126
5.2. Enantioselektive 1,4-Additionen	154
III. Anhang	158
1. Abkürzungsverzeichnis	158
2. Kristallographische Daten	163
2.1 Daten zur Kristallstrukturanalyse von Verbindung 10	163
2.2 Daten zur Kristallstrukturanalyse von Verbindung 16	182
2.3 Daten zur Kristallstrukturanalyse von Verbindung rac-58	192
2.4 Daten zur Kristallstrukturanalyse von Verbindung rac-64	197
2.5 Daten zur Kristallstrukturanalyse von Verbindung 70-OTf	202
3. Literaturverzeichnis	209

I. Theoretischer Teil

1. Synthese eines chiralen Ruthenium-Metathesekatalysators mit einem monosubstituierten Rückgrat

1.1 Zielstellung und Konzept

1.1.1 Rutheniumkomplexe in der Olefinmetathese

Die Erforschung und der Einsatz von *N*-Heterocyclische Carbenen (NHC) für die homogene Katalyse hat sich in den letzten Jahren zu einem der bedeutendsten Felder in der organischen Chemie entwickelt, wobei sich vor allem auf dem Gebiet der Übergangsmetall-NHC-Komplexe^[1,2] der Fokus stark in Richtung chiraler NHC-Liganden verschoben hat.^[3,4] Dabei ist bezüglich des Einsatzes von NHC-Metallkomplexen in der homogenen Katalyse neben der Pd-katalysierten Kupplungschemie vor allem die Olefinmetathese von herausragender Bedeutung.^[5-8]

Seit der Entwicklung des ersten Ru-basierten Metathesekatalysators 1992^[9] wurde eine Vielzahl an Rutheniumkatalysatoren entwickelt,^[10, 11] welche sich im Vergleich zu den bis dahin verwendeten homogenen Molybdänkomplexen^[12-14] durch eine erheblich höhere Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen sowie Luftsauerstoff auswiesen. So werden im Gegensatz zu Molybdän-Komplexen Aldehyde, Alkohole und Säuren toleriert und auch Metathesen im wässrigen Medium sind möglich.^[15] Die vier am häufigsten verwendeten Katalysatoren, welche genau wie eine Vielzahl ähnlicher Katalysatoren käuflich erhältlich sind, beruhen auf Ru-Benzyliden-Komplexen (Abbildung 1).^[10,11] Der sogenannte *Grubbs I*-Katalysator **GI**, welcher zwei Phosphinreste als Liganden trägt, ist der älteste dieser Katalysatoren. Zusammen mit dem *Hoveyda I*-Katalysator **HI**, bei dem einer der Phosphinliganden durch eine komplexierende Etherfunktionalität am Styren ersetzt ist, werden diese als Katalysatoren der ersten Generation bezeichnet.

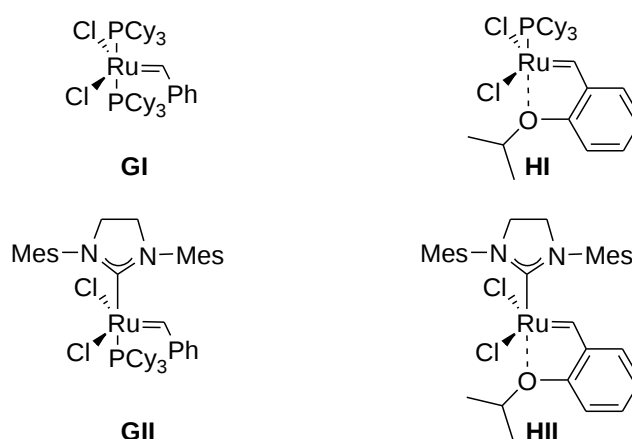


Abbildung 1: Die bekanntesten Ru-Metathesekatalysatoren.

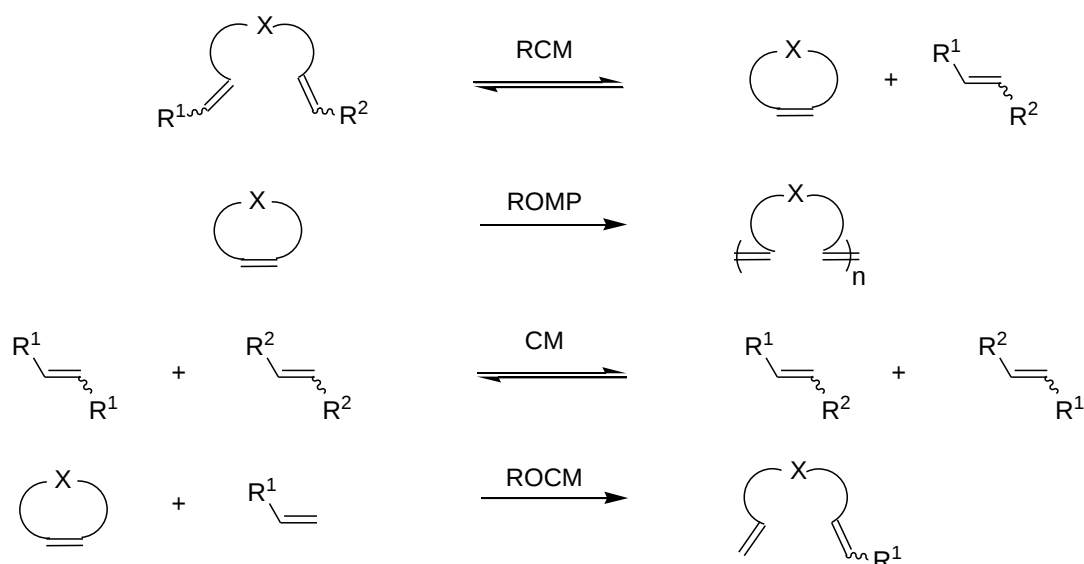
Deren Weiterentwicklungen, der *Grubbs II*- **GII** sowie der *Hoveyda II*-Katalysator **HII**, werden als Katalysatoren zweiter Generation bezeichnet.^[16] Bei ihnen wurde jeweils ein Phosphinligand gegen einen NHC-Liganden des SIMes-Typs ausgetauscht. Dies führt zu einer erhöhten Katalysatorstabilität und macht auch anspruchsvolle Reaktionen wie den Aufbau hochsubstituierter Doppelbindungen mittels Metathese oder die Verwendung elektronenarmer Olefine möglich. Gerade der phosphinfreie **HII** fällt durch seine besonders hohe Stabilität auf. Allerdings haben die Katalysatoren der zweiten Generation den Nachteil, dass sie im Vergleich zu der ersten Katalysatorgeneration relativ langsam initiieren. Dies kann teilweise durch Temperaturerhöhung oder Modifikationen, wie z.B. sperrigen Reste am Styrenether bei **HII**-Analoge,^[17] kompensiert werden.

Es existiert jedoch eine starke Substratabhängigkeit der Effizienz von Metathesekatalysatoren. So lässt sich zusammenfassend sagen, dass es bis heute keinen universellen Metathesekatalysator für alle Anwendungen gibt. Stattdessen macht die genannte Substratabhängigkeit die fortlaufende Weiter- und Neuentwicklung von Metathesekatalysatoren notwendig.^[18]

1.1.2 Die asymmetrische Olefinmetathese

Die Olefinmetathese kann für eine Vielzahl von Transformationen eingesetzt werden. Unter den verschiedenen Arten der Metathese sind die folgenden von zentraler Bedeutung (Schema 1):

- die Ringschlussmetathese (RCM), bei der zwei i. A. terminale Doppelbindungen intramolekular verknüpft werden. Triebkraft ist die Freisetzung eines C2-Olefins (meist Ethen).
- Die Ringöffnungsmetathesepolymerisation (ROMP), die durch die Ringöffnung eines gespannten cyclischen Systems irreversibel abläuft.
- die Kreuzmetathese (CM), welche intermolekular zwischen zwei Olefinen stattfindet. Aufgrund des Fehlens einer entropischen Triebkraft ist diese Art der Metathese am anspruchsvollsten, da eine große Breite an Nebenprodukten gebildet werden kann.^[19]
- Die Ringöffnungs-Kreuzmetathese (ROCM), welche wie die CM intermolekular abläuft, jedoch als Triebkraft die Ringöffnung eines Kreuzpartners analog zur ROMP ausnutzt.



Schema 1: Die wichtigsten Arten der Metathese.

CM und ROCM zeigen in den meisten Fällen eine hohe *E*-Selektivität. Diese beruht primär auf sterischen Wechselwirkungen im Metallzyklus-Intermediat der Metathese. Bis jetzt ist kein Verfahren für eine *Z*-selektive Metathese mit Ru-Katalysatoren bekannt, welche nicht

auf substratspezifischen Effekten beruht. Die ROCM ist eine gängige Variante der CM. Sie konkurriert jedoch mit der ROMP. Norbornenderivate sind dabei eine häufig verwendete Substratklasse für die ROCM, da sie eine Ringspannung ähnlich dem Cyclobuten besitzen (27.2 kcal/mol verglichen mit 29.8 kcal/mol)^[20] und synthetisch einfach zugänglich sind.

Unter den genannten Typen sind in der asymmetrischen Metathese vor allem die asymmetrische RCM (ARCM) und die asymmetrische ROCM (AROCM) von Relevanz. Die asymmetrische Metathese^[14,21-23] mit Rutheniumkatalysatoren ist ein verhältnismäßig wenig entwickeltes Forschungsgebiet und jünger als die molybdänbasierte asymmetrische Metathese.^[24,25] Bei der asymmetrischen Metathese mit Ru-Komplexen dominieren zwei Katalysatortypen. Zum einen die Katalysatoren der *Grubbs*-Gruppe, welche monodentat mit dem Carben-Kohlenstoff an das Ruthenium gebunden sind (Abbildung 2).^[26-28] Die Quelle der asymmetrischen Induktion ist bei ihnen die Wechselwirkung zwischen den asymmetrischen Rückgratsubstituenten und den *ortho*-Substituenten der *N*-Aryle. Desweiteren haben sie ein symmetrisches *N*-Substitutionsmuster und es sind bis jetzt nur phosphinhaltige **GII**-Analoge bekannt. Sie wurden erfolgreich sowohl in der ARCM als auch in der AROCM eingesetzt. Desweiteren sind sie der einzig bekannte chirale Katalysatortyp auf Rutheniumbasis, der erfolgreich in der asymmetrischen Kreuzmetathese eingesetzt werden konnte, wenn auch nur mit hohen Katalysatorbeladungen und bestenfalls moderater Enantioselektivität.

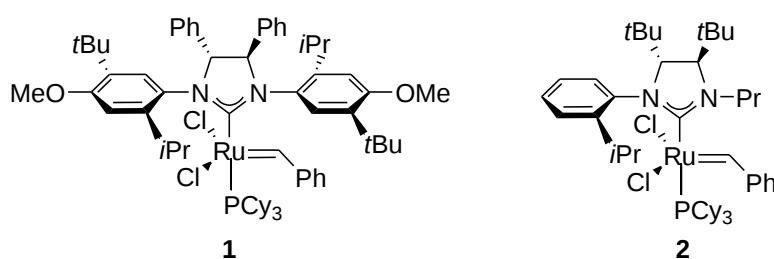


Abbildung 2: Beispiele für chirale, monodentate Katalysatoren von *Grubbs* **1**^[27, 28] und *Collins* **2**.^[29]

In dieselbe Untergruppe fallen auch die relativ neuen Katalysatoren der Gruppe um Collins, bei denen einer der *N*-Aryle durch eine sterisch wenig anspruchsvolle Alkylgruppe ersetzt ist (Abbildung 2).^[29-33] Diese Katalysatorgruppe wurde erfolgreich in der ARCM eingesetzt, allerdings sind keine Ergebnisse in der AROCM bekannt. Desweiteren existieren monodentate Katalysatoren auf NHC-Zuckerbasis^[34], Ru-Binaphtholaten^[35] sowie Katalysatoren, deren Enantioinduktion von Stereozentren in benzylicher Position an den *N*-

Substituenten herrührt.^[36] Alle drei Katalysatorarten zeigen jedoch nur äußerst geringe Enantioselektivitäten in der asymmetrischen Metathese.

Die zweite wichtige Klasse ist die der bidentaten Ru-Katalysatoren (Abbildung 3). Dieses Feld wird exklusiv von *Hoveyda et al.* erforscht.^[22, 37-43] Das zugrundeliegende Prinzip ist dabei in allen Fällen der Transfer von Stereoinformationen durch direkte Chelatisierung einer Phenolfunktionalität an das Rutheniumzentrum. Diese Katalysatorklasse zeigt sehr hohe Enantioselektivitäten in der AROCM. Allerdings bedingt die elektronenziehende Wirkung des Phenolats eine geringe Reaktivität, so dass diese Katalysatoren nur relativ geringe turn-over numbers (TON) erzielen und bis jetzt nur in der AROCM mit stark gespannten Substraten erfolgreich eingesetzt wurden.

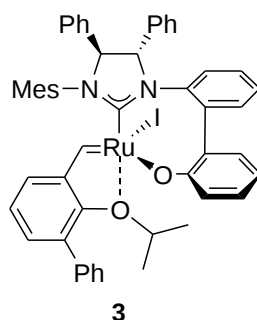


Abbildung 3: Beispiel für einen bidentaten chiralen Katalysator der *Hoveyda*-Gruppe.^[40-43]

1.1.3 Ein neues Konzept: Monosubstituierte NHC-Liganden

Eine Substitution im NHC-Rückgrat ist nicht nur als Quelle von Chiralität, wie in Kapitel 1.1.2 vorgestellt, von Bedeutung. DFT-Berechnungen theoretisch möglicher Metathesekatalysatoren durch die Gruppe von *Jensen* sagten einen positiven Einfluss von sperrigen Rückgratsubstituenten auf die Katalysatoraktivität voraus.^[44] So wurden unter 82 Liganden für die Berechnung der Aktivität der jeweiligen Methylidenspezies vier Liganden, welche alle auf NHCs beruhen, als besonders vielversprechend in Bezug auf deren Aktivität ausgewählt (Abbildung 4).

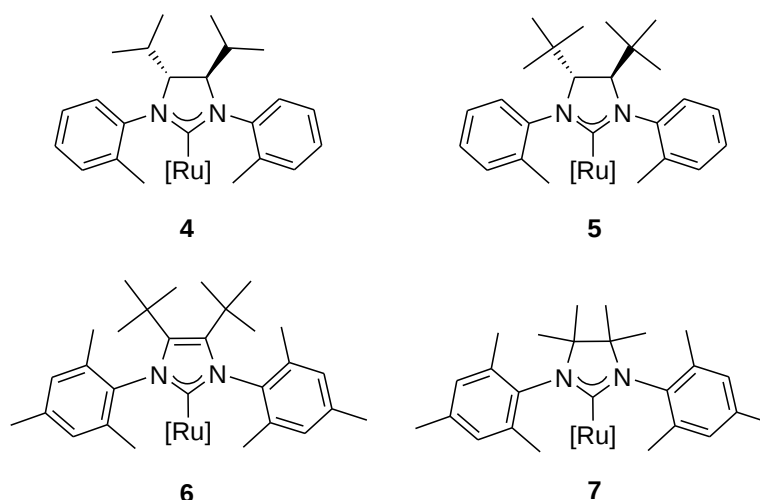
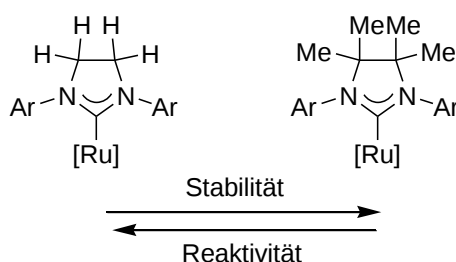


Abbildung 4: Verschiedene als besonders stabil vorausgesagte Ru-Spezies; [Ru] = Cl_2RuCH_2 .^[44]

Die beiden chiralen Katalysatoren **4** und **5** besaßen zwei *iso*-Propyl bzw. *tert*-Butyl-Substituenten im Rückgrat. Dies führte zu der Schlussfolgerung, dass diese beiden Substituenten als besonders erfolgsversprechend für die Synthese neuer chiraler Metathesekatalysatoren angesehen werden konnten. Experimentelle Studien der *Grubbs*-Gruppe wiederum zeigten, dass eine starke Rückgratsubstitution die Stabilität von Katalysatoren erhöhte, allerdings auch deren Reaktivität bei zunehmender Substitution verringerte (Schema 2).^[45] Dies ist ein Indiz dafür, dass es bezüglich der Reaktivität entsprechender Ruthenium-Komplexe von Vorteil sein könnte, monosubstituierte NHCs zu verwenden.



Schema 2: Einfluss von Rückgratsubstituenten auf Stabilität und Reaktivität; [Ru] = **III**-analog.

Berechnungen oder experimentelle Studien zu monosubstituierten Komplexen zu monosubstituierten Komplexen waren nicht bekannt. So erschien es vielversprechend, erstmals C-monosubstituierte NHC-Liganden herzustellen, um auf deren Basis neue

asymmetrische Metathesekatalysatoren zu synthetisieren. Als sperrige Rückgratsubstituenten wurden dafür in unserer Arbeitsgruppe analog zu **4** und **5** *tert*-Butyl bzw. *iso*-Propyl gewählt (Abbildung 4).^[44]

Der Gedanke war, die Übertragung der Chiralität mittels gehinderter Rotation eines *ortho*-substituierten Arens analog zu **1** ermöglichen. Es wurde angenommen, dass diese Übertragung auf der Seite der Chlor-Atome geschieht. So deuteten Studien des achiralen Systems **8** darauf hin, dass die sterische Wechselwirkung der Chloratome mit den Arylsubstituenten einen entscheidenden Einfluss auf dessen räumliche Anordnung hat (Abbildung 5).^[46] Der den Chloratomen zugewandte Tolytring wies mit ca. 35° eine deutliche Verdrillung auf, während der Tolytring auf der Benzylidenseite nahezu planar zu diesem angeordnet war. Unabhängig davon zeigte die Gruppe von *Grisi et al.*, dass dieses Merkmal auch für im NHC-Rückgrat methylsubstituierte Ru-Präkatalysatoren zutrifft.^[47] Die Methylgruppe des Tolytrings befand sich dabei wie erwartet auf der gegenüberliegenden Seite des Rückgratsubstituenten.

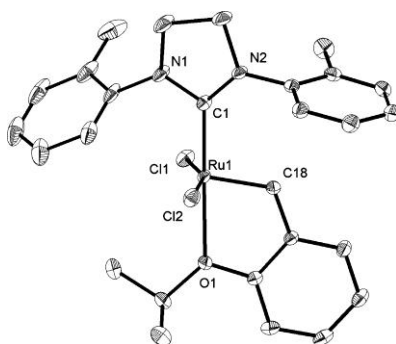


Abbildung 5: Kristallstruktur von Ru-Präkatalysator **8**.^[46]

Jüngste Untersuchungen haben, basierend auf DFT-Berechnungen, diese ersten Befunde untermauert und konnten explizit für chirale Systeme angewendet werden.^[48] Bei Berechnungen der sterischen Hinderung des Modellsystems **9** zeigte sich, dass sich die weniger gehinderten Bereiche des Komplexes auf der Seite der *iso*-Propylgruppen befinden (Abbildung 6). Dies lässt sich in Übereinstimmung mit den bereits geschilderten experimentellen Ergebnissen damit begründen, dass der durch die Abstoßung zwischen den Cl-Atomen und den *ortho*-Arylsubstituenten (in diesem Fall *iPr*) Aromat stark verdrillt ist. Dies verursacht wiederum, dass der Wasserstoffsubstituent der freien *ortho*-Position des

N-Aryls dem Ru-Zentrum sehr nahe kommt. Dadurch wird dieses für den Angriff von Substraten aus dieser Richtung abgeschirmt. So erfolgt der Angriff von der Seite des *ortho*-Arylsubstituenten.

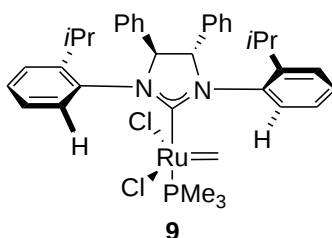


Abbildung 6: Modellsystem für DFT-Berechnungen von Cavallo.^[48]

Ein wichtiger Unterschied zwischen den bisher verwendeten Komplexen und einem Monosubstituierten wäre das Fehlen eines Rückgratsubstituenten auf der Seite des *N'*-Aryls (Abbildung 7). Dies sollte eine planare und nicht zu stark in Richtung des Metallzentrums geneigte Orientierung des *N'*-Arylsubstituenten erlauben, was wiederum eine sterisch wenig gehinderte Umgebung am Benzyliden verursacht. Die Wahl des *N'*-Aryls fiel auf Mesityl, weil dessen *ortho*-Disubstitution mögliche Desaktivierungsreaktionen durch CH-Aktivierung verhindert, wie sie bei Arenen mit freien *ortho*-Positionen durch Rotation um die C-N-Achse vorkommen kann.^[49-53] Bei den analogen Grubbs-Systemen wie **1** mit ihrer symmetrischen Rückgrat- sowie *N*-Substitution wäre es möglich, dass beide *N*-Arene in Richtung des Metallzentrums verdreht sind, was wiederum eine Reaktivitätsminderung insbesondere bei sterisch anspruchsvollen Substraten zur Folge haben sollte.

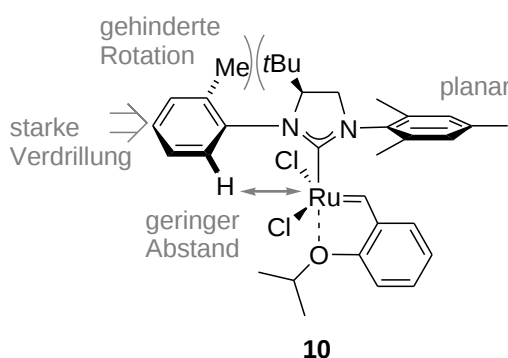


Abbildung 7: Konzept der monosubstituierten Metathesekomplexe.

Ein weiterer Vorteil des Mesityls wäre, dass durch seine sterische Hinderung und seine Fähigkeit zur π - π -Wechselwirkung mit dem Benzyliden die Bildung verschiedener Rotationsisomere, wie sie bei *Collins et al.* beobachtet wurde, minimiert werden würde.^[29-32]

Bezüglich des zweiten Liganden am Ruthenium entschied man sich für einen Styrenether analog zu **III**. Diese Systeme zeigen im Allgemeinen eine geringere Reaktivität als die entsprechenden **GII**-Systeme mit PCy₃, zeichnen sich jedoch durch eine erheblich höhere Stabilität aus. Dies würde nicht nur die Synthese und Reinigung der Komplexe erleichtern, sondern vor allem die Züchtung von Einkristallen für die Röntgenkristallographie. So gelang es zum Beispiel der Gruppe von *Grubbs* bis heute nicht, eine Kristallstruktur der chiralen Katalysatoren des Typs **1** zu veröffentlichen.

Diese Überlegungen mündeten in dem Plan, Katalysator **10** zu synthetisieren. Dessen sehr sperriger *tert*-Butylsubstituent im Rückgrat sollte mit einer sterisch wenig anspruchsvollen Me-Gruppe als *N'*-Arylsubstituent kombiniert werden. Dabei konnte durch die Ergebnisse von DFT-Studien verwandter Systeme davon ausgegangen werden, dass ein Me-Substituent ausreichend für eine Hinderung der Rotation ist,^[48] während eine zu starke sterische Einschränkung des Systems für erfolgreiche Katalyse als unwahrscheinlich anzusehen war. Mit Hilfe einer Kristallstruktur von **10** wäre es außerdem möglich, Rückschlüsse darauf ziehen, ob das in Abbildung 7 vorgestellte Konzept der Verdrillung des *N*-Aryls zuträfe.

Parallel zu der in dieser Arbeit geschilderten Synthese von **10** wurden in der Arbeitsgruppe weitere Metathesekatalysatoren auf Aminosäurebasis hergestellt (Abbildung 8).^[54] So wurde von *Daniel Rost* ein ebenfalls auf *tert*-Leucin beruhendes Katalysatorsystem **11** synthetisiert, welches jedoch eine sterisch anspruchsvollere *iso*-Propylgruppe als *N*-Arylsubstituent besaß.^[55] Ein von *David Schlesiger* und *Anja Lühl* synthetisierter Katalysator **12** basierte auf L-Valin.^[56,57] Dies ist zum einen eine erheblich günstigere Aminosäure und außerdem ist die *iso*-Propylgruppierung sterisch weniger anspruchsvoll, was gegebenenfalls eine stärkere Verdrillung zur Folge haben könnte. *Anke Berger* synthetisierte sowohl den bromhaltigen Katalysator **13** als auch den darauf basierenden Biphenylkatalysator **14**.^[58] Die Syntheseroute von **11-14** entsprach bis auf geringe Abweichungen in der Art der Reaktionsführung der von **10**. Nur bei der Synthese von **14** wurde zusätzlich eine Suzuki-Kupplung zur Einführung des Phenylsubstituenten verwendet.

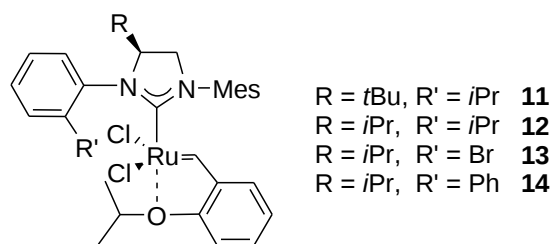


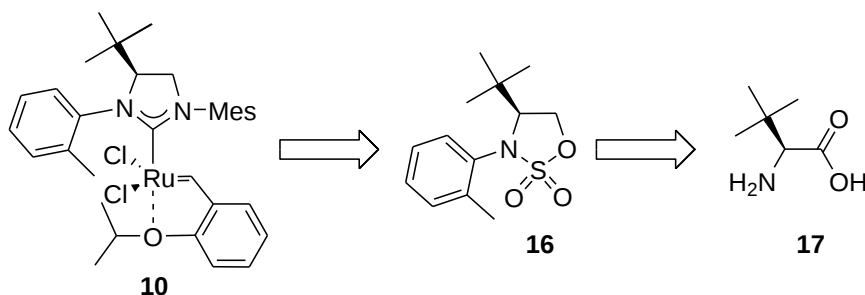
Abbildung 8: Weitere monosubstituierte Metathesekatalysatoren der Arbeitsgruppe Blechert.^[54]

Ziel dieser parallelen Synthese war es, den Einfluss sowohl der Rückgratsubstituenten (sehr sperriges *tert*-Bu gegen das etwas weniger sperrige *iso*-Pr) als auch der *ortho*-Substituenten (vom großen *iso*-Pr über Br und Ph hin zum kleinen Me) auf die Enantioinduktion der entsprechenden Katalysatoren in der asymmetrischen Metathese zu testen.

Zusammenfassend ist das vorgestellte Konzept der Verwendung monosubstituierter NHC-Liganden auf der Basis von Aminosäuren für Ru-Metathesekatalysatoren sehr erfolgsversprechend und ein neuer Impuls auf dem Gebiet der asymmetrischen Metathese. Desweiteren wäre der Einsatz von Aminosäuren ein Fortschritt gegenüber den bestehenden Katalysatorsynthesen, die auf chiralen Diaminen, die nicht zum „chiral pool“ gehören, beruhen. Kapitel 1 behandelt die Synthese des auf *L*-*tert*-Leucin beruhenden Katalysators **10** sowie dessen Verwendung in verschiedenen Arten von Metathesereaktionen. Desweiteren wurden mehrere neue Substrate hergestellt und sowohl mit **10** als auch mit den Katalysatoren **11** und **14** untersucht.

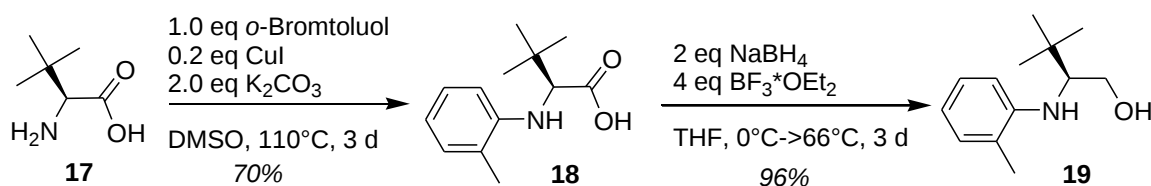
1.2 Synthese des auf *L*-*tert*-Leucin-basierenden Metathesepräkatalysators **10**

Ausgehend von der Aminosäure *L*-*tert*-Leucin, welche aufgrund ihres sterisch anspruchsvollen *tert*-Butylsubstituenten als besonders erfolgsversprechend angesehen wurde, sollte ein entsprechender Ru-Katalysator **10** hergestellt werden. Dabei war der Ansatz, über die Synthese eines Sulfamidats auf einer möglichst späten Synthesestufe den *N'*-Arylsubstituenten festzulegen, um so eine flexible Syntheseroute zu ermöglichen (Schema 3).



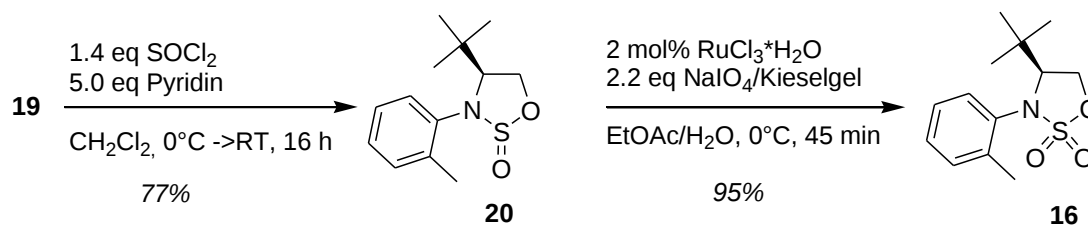
Schema 3: Retrosynthese des neuartigen Metathesekatalysators **10**.

Die Einführung eines ersten Substituenten erfolgte mittels einer Cu-katalysierten Kupplung. Diese Cu-katalysierte Kupplung wurde gemäß einer durch unsere Arbeitsgruppe modifizierten Vorschrift durchgeführt (Schema 4)^[59] Diese Methodik erwies sich als sehr Effizient, da sie lediglich Cu statt teurer Edelmetalle, wie z. B. Pd, verwendete und außerdem keinen Einsatz von Schutzgruppen benötigte.



Schema 4: Kupplung der Aminosäure **17** und anschließende Reduktion zu **19**.

Die besten Ergebnisse für die Kupplung wurden mit DMSO als Lösungsmittel und K₂CO₃ als Base erzielt.^[55] So konnte **18** in 70% Ausbeute erhalten werden. Die nachfolgende Reduktion wurde mit NaBH₄ durchgeführt, welches man mittels BF₃•OEt₂ zusätzlich aktivierte, und lieferte den Aminoalkohol **19** in einer sehr guten Ausbeute von 96%. Dabei ist anzumerken, dass diese beiden Schritte ohne Reinigung wie Umkristallisation, Destillation oder Chromatographie durchführbar waren.



Schema 5: Synthese des Sulfamidats **16**.

Sulfamidit **20** konnte nun aus dem Aminoalkohol **19** mittels Umsetzung mit Thionylchlorid erhalten werden (Schema 5). Versuche der Direktsynthese des Sulfamidats aus dem Aminoalkohol **19** mittels Sulfurylchlorid bei -78°C führten lediglich zur Zersetzung des Substrates. Nach der Sulfamiditbildung war eine säulenchromatographische Reinigung notwendig, um eine reibungslose Oxidation im Folgeschritt zu gewährleisten. Aufgrund des Chiralitätszentrums am Schwefel bildete sich ein Diastereomerengemisch, welches mittels GC/MS als 9:1 bestimmt wurde. Das Diastereomerengemisch wurde nun mit $\text{RuCl}_3/\text{NaIO}_4$ zum Sulfamidat **16** oxidiert. Dabei wurde zunächst eine bei der Synthese eines strukturell ähnlichen Systems eingesetzte Methodik verwendet (Tabelle 1, Eintrag 1).^[60] Es zeigte sich jedoch, dass diese nur zu geringen Umsätzen führte. Deshalb wurden verschiedene alternative Varianten für die Oxidation getestet.

Nr.	NaIO_4/eq	$\text{RuCl}_3/\text{mol\%}$	Lösungsmittel	$T/^\circ\text{C}$	t	Ausbeute /%
1	1.6	10	DCM/MeCN/ Phosphatpuffer pH 7; 1:1:1	$0 \rightarrow 25$	72 h	26 ^[a]
2	2.0	10	$\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}$; 1:1	0	90 min	85
3	2.0	5	$\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}$; 1:1	0	90 min	98
4	2.2	2	aq. EtOAc	0	45 min	95 ^[b]

Tabelle 1: Optimierung der Oxidation von **20** zu **16**; [a] kein vollständiger Umsatz, 11% Substrat reisoliert; [b] Zugabe von Kieselgel.

Bei dieser Oxidation hat es sich als Vorteilhaft erwiesen, eine möglichst geringe Menge an Rutheniumtrichlorid zu verwenden (Eintrag 2 und 3). Am verlässlichsten erwies es sich, zunächst das Rutheniumperiodat auf Kieselgel zu bilden und dann das Substrat langsam bei 0°C zuzutropfen (Eintrag 4). Auf diesem Weg ließ sich **16** in sehr guten 95% Ausbeute

herstellen. Auch wenn unter Verwendung von Acetonitril/Wasser eine höhere Einzelausbeute als mit dem Kieselgel-Ethylacetat-System erhalten wurde, so ist dieses zu bevorzugen, da es verlässlicher hohe Ausbeuten lieferte. Die Reinigung erfolgte mit einer Filtrationssäule, die eine Kieselgel sowie eine Aluminiumoxidschicht zum Abfangen von Rutheniumresten enthielt. Die Abtrennung des Rutheniums sollte möglichst direkt nach dem Reaktionsende erfolgen, da es sonst zu Nebenreaktionen kam, die nicht nur die Ausbeute verringerten, sondern vor allem durch die Bildung von Nebenprodukten eine säulenchromatographische Reinigung erforderten. Farbige Verunreinigungen ließen sich auch durch Umkristallisation aus *n*-Hexan unter Zuhilfenahme von Aktivkohle entfernen. Desweiteren konnten Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse durch Kristallisation aus *n*-Hexan erhalten werden (Abbildung 9).

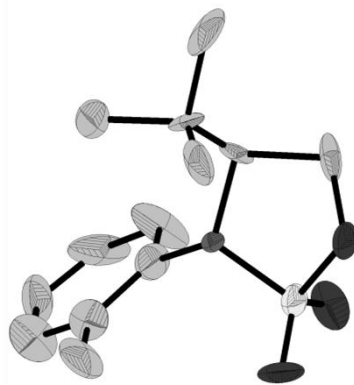
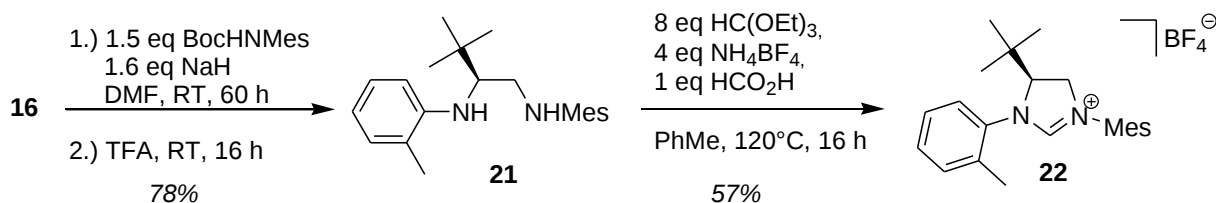


Abbildung 9: Kristallstruktur von **16**.

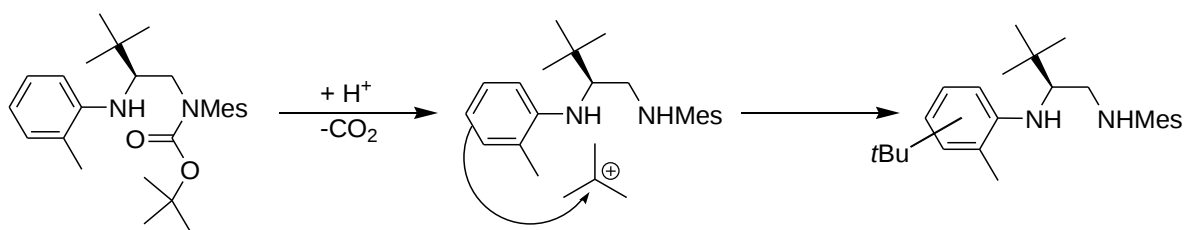
Bei der nun folgenden Öffnung des Sulfamidats **16** wurde zunächst Mesidin als Nucleophil eingesetzt, um die gewünschte Mesitylgruppe an der *N'*-Arylposition zu erhalten (siehe Einleitung). Die Umsetzung erfolgte in der Mikrowelle (100°C, 150 W, 3 h), wobei 3 mmol **16** direkt in 3 mL Mesidin gelöst wurden. Diese Bedingungen führten jedoch zu keiner Produktbildung. Stattdessen wählte man einen anderen Weg, um die gewünschte Transformation zu ermöglichen. Zur Erhöhung der geringen Nucleophilie des Mesidins wurde dieses mit einer Boc-Gruppe funktionalisiert und anschließend mittels NaH deprotonieren, was wiederum dessen Nucleophilie erhöhte (Schema 6).^[61] So konnte selbst bei RT das Sulfamidat erfolgreich geöffnet werden. Bei dem nucleophilen Angriff an ein Sulfamidat verbleibt ein Sulfaminsäurerest an der *N*-Position, so dass eine nachfolgende Umsetzung mit Säure notwendig ist. Die Sulfaminsäure selbst lässt sich dabei schon unter milden Bedingungen, wie rühren in 2 M Salzsäure bei RT, entfernen. Da aber noch die Boc-

Schutzgruppe entfernt werden musste, bot es sich an, Bedingungen zu wählen, welche die Boc-Gruppe ebenfalls abspalten konnten.



Schema 6: Sulfamidatöffnung zu **21** und Synthese des Tetrafluorborats **22**.

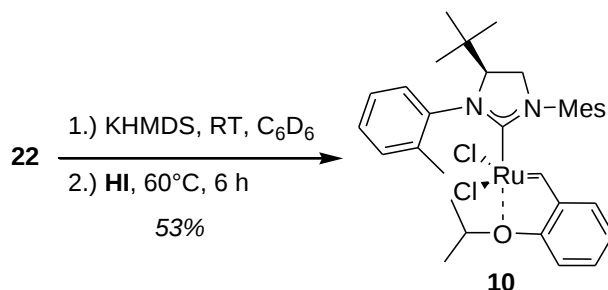
Die Abspaltung der Boc-Gruppe sowie der Sulfaminsäure erfolgte zunächst mit konzentrierter Schwefelsäure in 1,4-Dioxan. Als Nebenprodukt bildete sich dabei neben der gewünschten Abspaltung der Boc-Gruppe teilweise eine *tert*-butylierte Verbindung (Schema 7). Diese konnte aufgrund der äußerst ähnlichen Polarität der beiden Produkte nicht isoliert werden. Eine erneute Sulfamidatöffnung unter der Verwendung von TFA und der Beigabe des sehr elektronenreichen Anisidins als *tert*-Butylkationenfänger zur sauren Boc-Spaltung führte ebenfalls zu teilweiser *tert*-Butylierung. Mittels ¹H-NMR sowie HPLC konnte das Verhältnis der beiden Produkte als 29:71 bestimmt werden.



Schema 7: Bildung eines Nebenprodukts bei der Boc-Entschützung.

Die Zugabe von EtOH als *tert*-Butylkationenfänger zu der TFA konnte die Bildung des Nebenproduktes eindämmen und **21** nach säulenchromatographischer Reinigung in guter Ausbeute erhalten werden. Der Ringschluss zum Imidazoliumsalz **22** erfolgte mittels Triethylorthoformiat, Ameisensäure und Ammoniumtetrafluorborat in siedendem Toluol (Schema 8). Gemäß in unserer Arbeitsgruppe verwendeter Vorschriften wurden Triethylorthoformiat sowie Ameisensäure zum siedenden Toluol hinzugegeben.^[62] Weitere

Versuche zeigten jedoch, dass dieses Vorgehen keinen Einfluss auf die Reaktion zu haben schien und man stattdessen beide Reagenzien mit den Substraten vorlegen und dann erhitzen konnte.



Schema 8: Synthese des Ru-Komplexes **10**.

Zur Synthese des Katalysators wurde ein **III**-analoges System, d.h. mit einem Styrenether statt eines Phosphinligandens, gewählt. Diese Systeme zeichnen sich durch hohe chemische und thermische Stabilität aus (siehe Einleitung). **10** wurde durch Deprotonierung von **22** mit KHMDS bei Raumtemperatur und anschließendem Phosphin-Carben-Austausch mit dem **HI**-Präkatalysator erhalten (Schema 8). Das erhaltene Produkt konnte säulenchromatographisch unter Verwendung nicht-absolutierten Lösungsmittels und „Standard-Kieselgels“ gereinigt werden. In Fällen, bei denen die Reinigung durch Säulenchromatographie nicht ausreichte, konnte mittels einer Radialchromatographie **10** in hoher Reinheit erhalten werden. Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch Diffusion von Pentan in eine Benzol-Lösung von **10** erhalten (Abbildung 10).

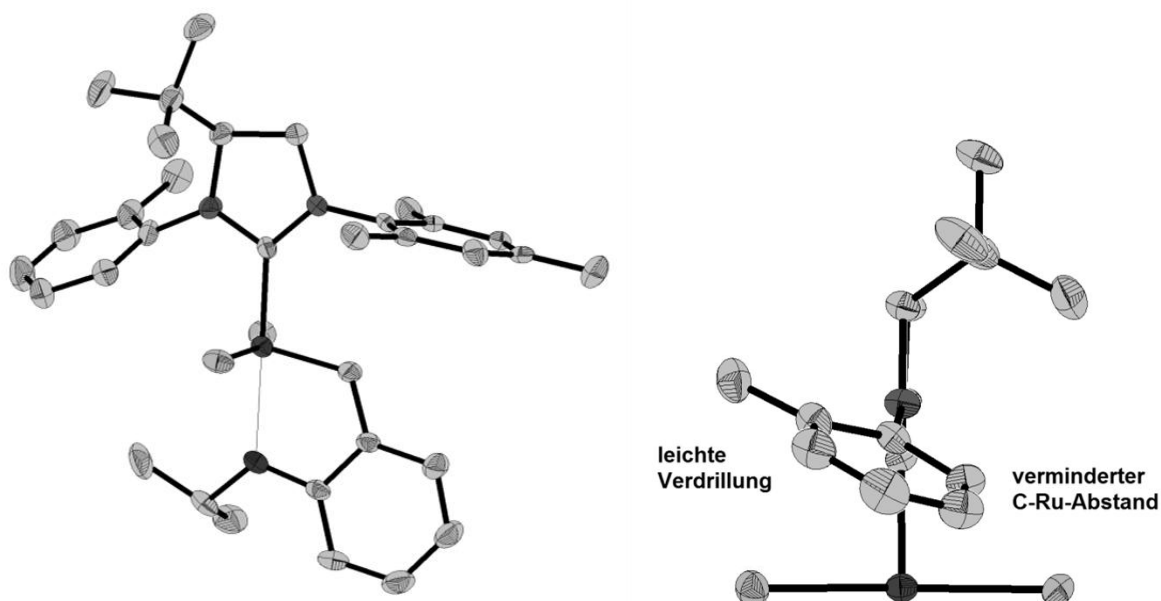


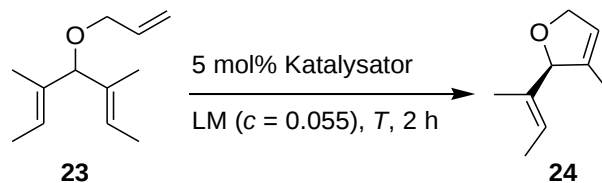
Abbildung 10: Kristallstruktur von **10**; rechts: Seitenansicht von **10** entlang des *N*-Aryls (Styrenether und Mesityl entfernt).

Die Kristallstruktur von **10** zeigte, dass sich der Rückgratsubstituent und die Me-Gruppe des Aromaten wie erwartet auf unterschiedlichen Seiten befanden. Der *N*-Arylsubstituent wies eine geringfügige Verdrillung auf. Diese führte dazu, dass das Kohlenstoffatom der unsubstituierten *ortho*-Arylposition an das Ru-Zentrum angenähert war. Vergleicht man diese Struktur mit der des ähnlichen, achiralen **HII**-Präkatalysators^[63] (Kristallstrukturen chiraler, monodentater **HII**-Typen sind nicht bekannt), so betrug dieser Distanzunterschied *C-Ru* ca. 0.44 Å. Desweiteren ist der Winkel zwischen den beiden Chloratomen geringfügig aufgeweitet. Ansonsten zeigen sich keine großen strukturellen Unterschiede im Vergleich zu **HII**.

1.3 Einsatz in der ARCM

Für die folgenden Studien wurde sowohl **10** als auch der auf Arbeiten von *Daniel Rost* beruhende Katalysator **11** verwendet.^[55] Die Katalysatoren wurden zunächst in der ARCM getestet. Diese ist die am besten untersuchte asymmetrische Metatheseart für monodentate Ru-Katalysatoren (siehe Einleitung). Als Substrat verwendete man das Trien **23**, welches als

ein Standardsubstrat für die ARCM angesehen werden konnte und somit die Möglichkeit für einen direkten Vergleich mit bereits bestehenden Katalysatoren lieferte (Tabelle 2).



Nr.	Katalysator	Lösungsmittel	T/°C	Umsatz /% ^[a]	ee /% ^[b]
1	10	CH ₂ Cl ₂	40	35	59
2	10	CH ₂ Cl ₂	0	0	-
3 ^[c]	10	CH ₂ Cl ₂	40 (MW)	39	39
4	10	C ₆ D ₆	40	43	57
5	10	C ₆ F ₆	40	69	49
6 ^[d]	10	CH ₂ Cl ₂	40	23	58
7 ^[d]	11	CH ₂ Cl ₂	40	21	66
8 ^[d]	14	CH ₂ Cl ₂	40	30	68
9 ^[d]	1	CH ₂ Cl ₂	40	93	25 ^[e]

Tabelle 2: ARCM von **23**; [a] Bestimmt durch ¹H-NMR-Spektrometrie; [b] Bestimmt durch chirale GC; [c] Reaktion wurde mit 4 mol% Katalysator 1.5 h in der Mikrowelle durchgeführt; [d] in baugleichen Reaktionsgefäßen durchgeführt; [e] Bildung des (S)-Enantiomers.

Die ARCM zeigte große Schwankungen bezüglich des Umsatzes. Dies lag an Unterschieden in der Alkenkonzentration. So wurde nach den für diese Arbeit durchgeführten Versuchen von *David Schlesiger* unter anderem der Einfluss einer Ethenatmosphäre auf die Reaktionsgeschwindigkeit der ARCM von **23** getestet.^[57] Dabei zeigte sich, dass ein Ethylenüberschuss die Reaktionsgeschwindigkeit drastisch erhöht. Bei der ARCM können sowohl Propen als auch Ethen durch Reaktion des Präkatalysators mit den verschiedenen Doppelbindungen des Triens freigesetzt werden. Demnach lässt sich schlussfolgern, dass die großen Schwankungen in der Ausbeute primär durch die aufgrund verschiedener verwendeter Reaktionsgefäße unterschiedliche Alkensättigung verursacht wurden.

Temperaturen unter 40°C führten zu keinem oder geringen Umsatz (Eintrag 2). Parallel zu den hier vorgestellten Arbeiten zeigte *David Schlesiger*, dass mit dem deutlich aktiveren **12** bei RT ebenfalls kaum Umsetzung von **23** zu beobachten war.^[57] Die

Verwendung einer Mikrowelle hatte bis auf eine geringe Erniedrigung der Enantioselektivität keinen Effekt (Eintrag 3). Beim Test anderer Lösungsmittel zeigte sich, dass Dichlormethan bereits am besten geeignet war. Die Verwendung von Benzol führte zu Werten analog der Verwendung Dichlormethans (Eintrag 4). Hexafluorobenzol, welches schon in mehreren Fällen äußerst erfolgreich zur Umsatzsteigerung in der Metathese eingesetzt wurde, [32, 64, 65] konnte zwar auch in diesem Fall die Aktivität des Katalysators erhöhen, aber führte zu einer deutlichen Verringerung der Enantioselektivität (Eintrag 5). Der direkte Vergleich zwischen den Katalysatoren **10**, **11** und **14** zeigte, dass **11** und **14** geringfügig bessere Enantioselektivität als **10** zeigten (Einträge 6-8). Der Vergleich mit dem chiralen *Grubbs*-System lieferte das (*S*)-Enantiomer mit einem Enantiomerenüberschuss, welcher dem in der Literatur weitestgehend entsprach (30 % in [27]). Da dieses (*S*)-**24** das entgegengesetzte Enantiomer des mittels aminosäurebasierten Katalysatoren erhaltenen Produkts war, konnte damit im Umkehrschluss die absolute Konfiguration von mit aminosäurebasierten Katalysatoren erhaltenem **24** als (*R*) bestimmt werden (Abbildung 11).

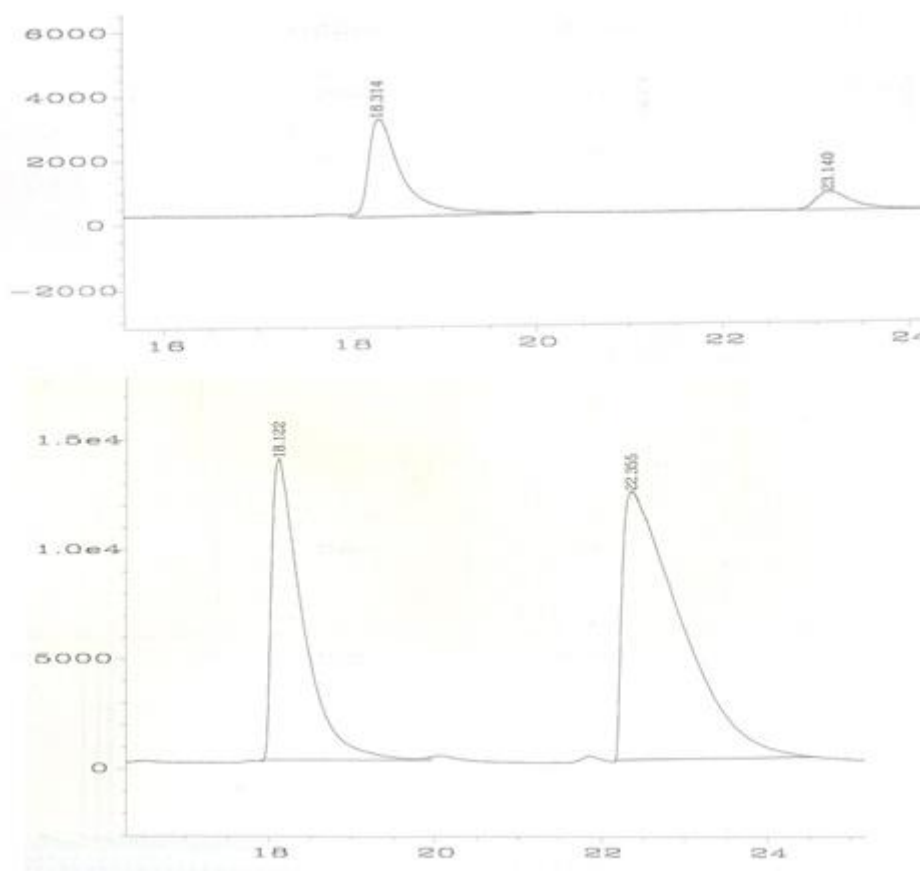
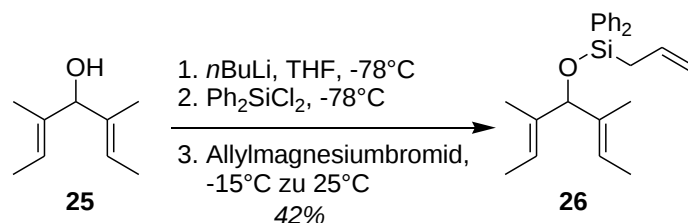


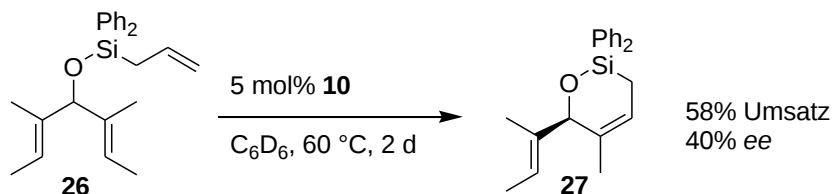
Abbildung 11: Mittels chiraler GC erhaltene Ergebnisse der ARCM von **23** unter Verwendung von **11** (oben) im Vergleich zu **1** (unten); Bedingungen: Lipodex E (25 m x 0.25 mm), 6 psi H₂, *T* konstant 55 °C.

Zur Erweiterung der Substratbreite und in der Hoffnung, eine bessere Enantiodiskriminierung zu erzielen, wurde **26** synthetisiert (Schema 9). Dieses bis dahin unbekannte ARCM-Substrat sollte durch seine sperrigen Phenylreste höhere Enantioselektivitäten ermöglichen und gleichzeitig mittels *Thorpe-Ingold*-Effekt den Ringschluss vereinfachen. Erste Syntheseveruche in Analogie zu bekannten Methoden durch Umsetzung von Allylsamariumbromid mit Diphenylsilyldichlorid gefolgt von Alkohol **25** schlugen fehl.^[66] Stattdessen wurde unter diesen Bedingungen ein Angriff zweier Alkoholate am Diphenylsilyldichlorid festgestellt. Um dieses Problem zu umgehen, wurde der Alkohol zunächst bei tiefen Temperaturen deprotoniert und mittels einer Spritzenpumpe langsam zu einer gekühlten Lösung von Diphenylsilyldichlorid getropft, so dass immer ein großer Überschuss des Chlorids gegenüber dem Alkoholat vorlag. Dies wurde anschließend mit Allylmagnesiumbromid umgesetzt, was erfolgreich zu Verbindung **26** führte.



Schema 9: Synthese des ARCM-Substrats **26**.

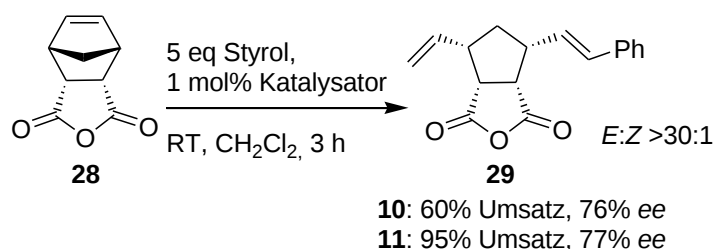
26 wurde daraufhin mit **HII**, aufgrund dessen struktureller Ähnlichkeit zu **10**, in der RCM bei 40°C in DCM umgesetzt. Allerdings erwies es sich unter den gewählten Bedingungen als wenig reaktiv. So konnte selbst nach 14 h kaum Umsatz festgestellt werden. Erst die Erhöhung der Temperatur auf 70°C (in C_6D_6) führte nach 24 h zu vollständigem Umsatz. Analog dazu konnte mit **10** bei 60°C erfolgreich die ARCM zu **27** erzielt werden, jedoch waren die erhaltenen Enantiomerenüberschüsse nur gering (Schema 10).



Schema 10: ARCM von **26**; Enantiomerenüberschuss bestimmt durch chirale HPLC.

1.4 Einsatz in der AROCM

Als weiterer Metathesetypus wurde die AROCM für tiefergehende Katalysatorstudien gewählt. Als Substrat wurde Anhydrid **28** verwendet, welches in unserem Arbeitskreis bereits erfolgreich in der AROCM mit Chinaldinsäure-basierten Katalysatoren eingesetzt wurde.^[62] Als Kreuzpartner wurde Styrol gewählt, um einen Vergleich mit den von *Grubbs* synthetisierten chiralen Katalysatoren zu ermöglichen, da diese bis jetzt lediglich mit Styrol als Kreuzpartner eingesetzt wurden.^[28] Mit Hilfe der Katalysatoren **10** und **11** konnten in der AROCM gute Enantioselektivitäten erzielt werden (Schema 11). Dabei zeigten beide ein gleichwertiges Maß an Enantiodiskriminierung, **11** allerdings eine höhere Reaktivität. Wichtigstes Ergebnis war die exzellente *E*-Selektivität beider Katalysatoren. So wurde bei den bisher veröffentlichten Ergebnissen von *Grubbs* mit dessen monodentaten Katalysatoren für dieses Substrat keine Diastereoselektivität festgestellt.^[28]



Schema 11: Erste Versuche zur AROCM mit **10** und **11**.

Zur weiteren Untersuchung der Katalysatoren bezüglich deren Aktivität und Fähigkeit zur Initiierung wurde eine Kinetikmessung der AROCM zu **29** mittels ^1H -NMR durchgeführt (Abbildung 13). Dies bestätigte die Vermutung, dass **11** deutlich schneller initiiert als **10**. Dies könnte daran liegen, dass der sterisch anspruchsvollere NHC in **11** die Dissoziation des Styrenethers und so die Bildung eines katalytisch aktiven 14-Elektronenkomplexes begünstigt.

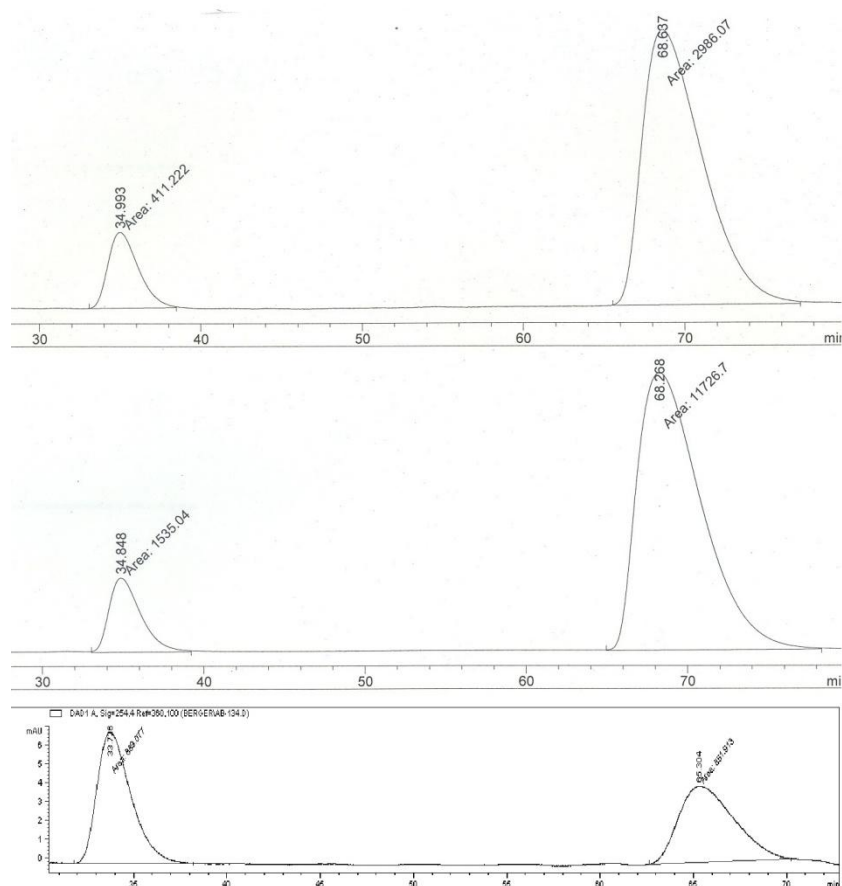


Abbildung 12: Mittels chiraler HPLC erhaltene Ergebnisse der AROCM zu **29** (oben: 76 % *ee*; mitte: 77 % *ee*; unten: Racemat); Bedingungen: OJ, 254 nm, 70:30 *n*-Hexan/*i*-PrOH, flow 0.75 mL/min.

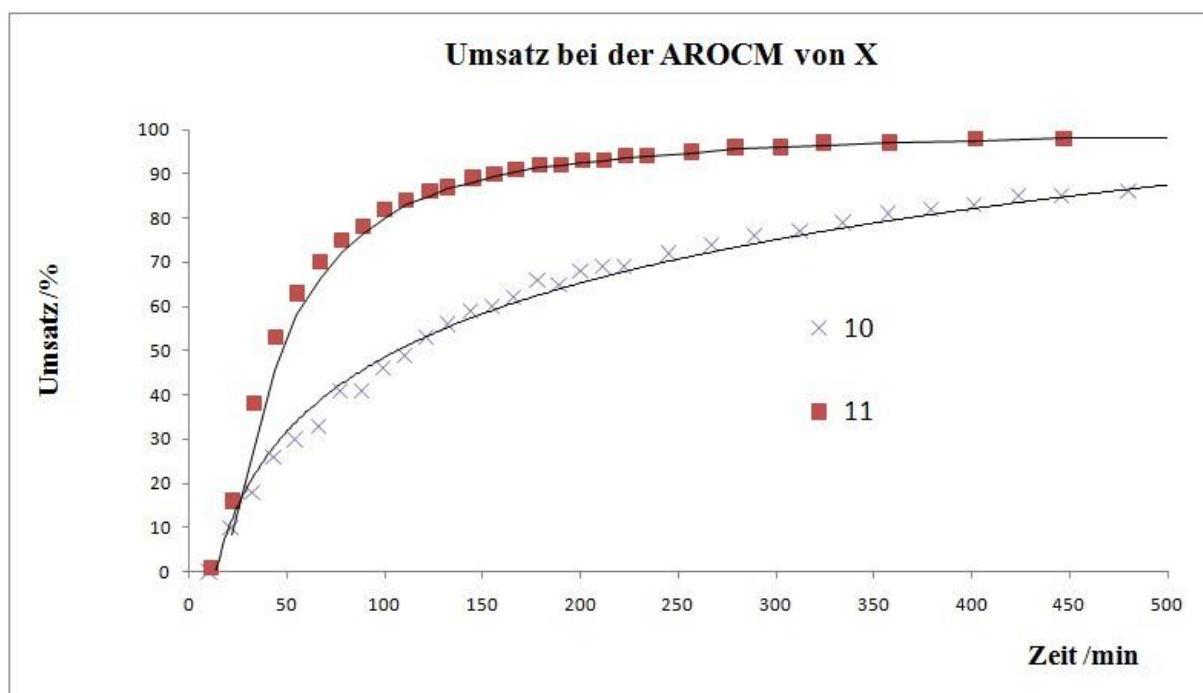


Abbildung 13: Kinetik der AROCM von **28** mit Styrol (Reaktionsbedingungen analog Schema 11).

Desweiteren wurde untersucht, inwiefern die verwendete Katalysatormenge zur AROCM von **28** reduziert werden konnte. Bei der Untersuchung von **10** und **11** zeigte sich, dass beide Katalysatoren selbst mit 0.1 mol% noch vollständigen Umsatz lieferten (Abbildung 14). Dies entsprach einer TON von 1000, was den bis dahin höchsten Wert für einen Ru-Katalysator in der asymmetrischen Metathese darstellte. Für die AROCM war bis dahin 0.5 mol%,^[37] für die ARCM 0.75 mol%^[67] die niedrigste publizierte Katalysatorbeladung. Eine weitere Erniedrigung der Katalysatorbeladung führte jedoch zu zunehmend schlechteren Umsätzen, wobei sich **11** erneut aktiver als **10** zeigte. Die anderen in der Arbeitsgruppe synthetisierten Katalysatoren zeigten ebenfalls hohe TONs. So wurde mit **14** eine TON von 2000 erzielt.^[54]

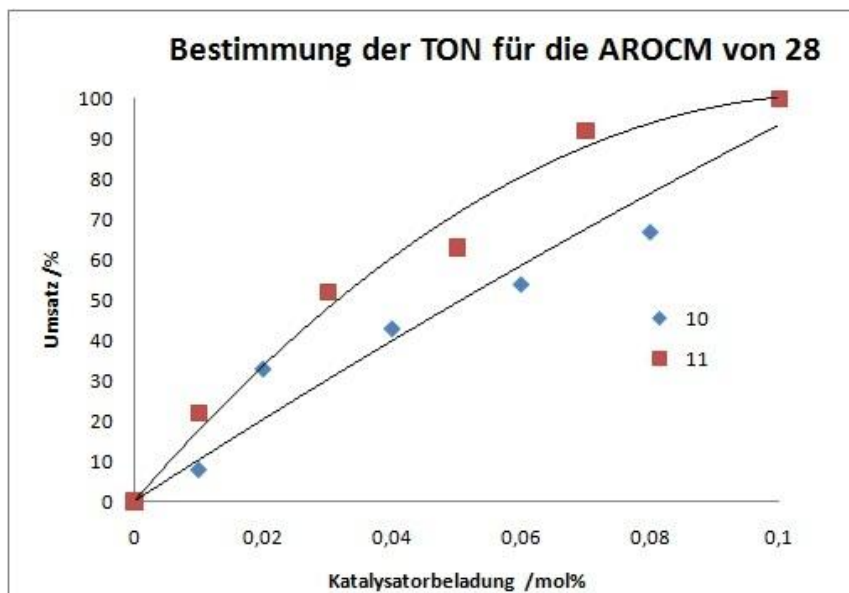
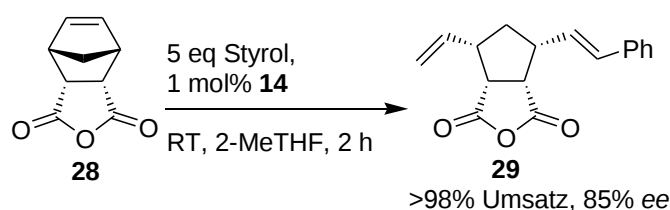


Abbildung 14: Test zur Bestimmung der maximalen TON von **10** und **11**.

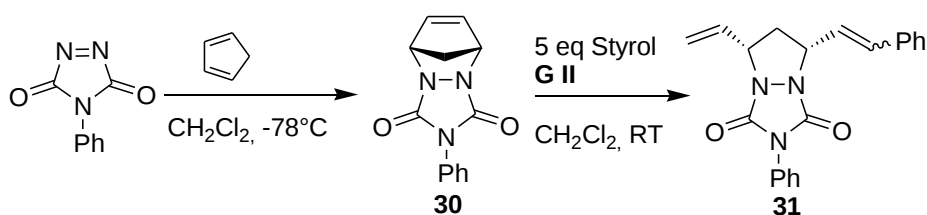
Die bis dahin bekannten Systeme von *Grubbs* zeigten neben ihrer geringen Diastereoselektivität enorme Unterschiede bezüglich der erhaltenen Enantiomerenüberschüsse von *E*- und *Z*-Produkt. So erhielten sie unter Verwendung von **1** bei der Umsetzung von **28** nur 4% *ee* für **Z-29** (gegenüber 76% *ee* für **29**).^[28] Zur Bestimmung der Enantiomerenüberschüsse einer von *Anke Berger* durch Umsetzen von **28** mit **14** synthetisierten Probe von **Z-29** wurde unter Verwendung von **GII** das racemische *Z*-Diastereomer von **29** als Referenzprobe isoliert. Die nachfolgende HPLC-Messung ergab einen Enantiomerenüberschuss von 65% (gegenüber 88% *ee* für das *E*-Produkt).^[54]

In der Arbeitsgruppe wurden zur Optimierung der AROCM-Bedingungen von **28** verschiedene Lösungsmittel getestet. Der Einsatz von 2-MeTHF brachte im Vergleich zu Dichlormethan keine Verbesserung der Enantioselektivität (Schema 12; 88% *ee* bei analoger Reaktionsführung in DCM). Weitere Tests von Lösungsmitteln wie THF und Benzol durch *Anke Berger* und *David Schlesiger* brachte ebenfalls keine Verbesserungen. ^[57,58] Die in unserer Arbeitsgruppe erhaltenen, optimierten Bedingungen zeigten weiterhin, dass die AROCM unter der Verwendung von **14** selbst bei -10°C möglich war und man auf diesem Wege Enantiomerenüberschüsse bis 93 % *ee* erzielen konnte. ^[54]



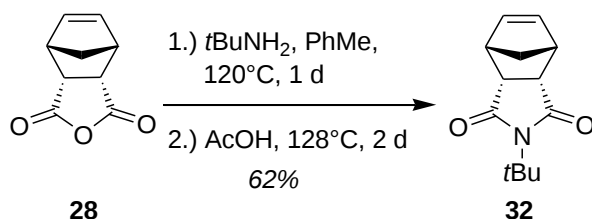
Schema 12: Test von 2-MeTHF in der AROCM von **28**.

Als nächstes sollte nun das Substratspektrums für die AROCM mit monosubstituierten Katalysatoren erweitert werden. Dazu wurde ausgehend von 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion **30** hergestellt (Schema 13) ^[68]. Eine racemische Probe des entsprechenden AROCM-Produkts konnte unter Verwendung von **GII** synthetisiert und die Trennbedingungen mittels chiraler HPLC bestimmt werden. Es zeigte sich jedoch sowohl in Metathesereaktionen mit **10**, als auch von *Anke Berger* und *David Schlesiger* mit **13** und **12** analog durchgeführten Reaktionen, dass für **31** nur sehr geringe Enantiomerenüberschüsse mit den aminosäurebasierten Katalysatoren erzielt werden konnten. So wurden unter Verwendung von **10** 20% *ee* und mit **12** 24% *ee* für das entsprechende *E*-Produkt erzielt. Das *Z*-Produkt wurde in allen Fällen nahezu racemisch mit weniger als 10% *ee* erhalten.



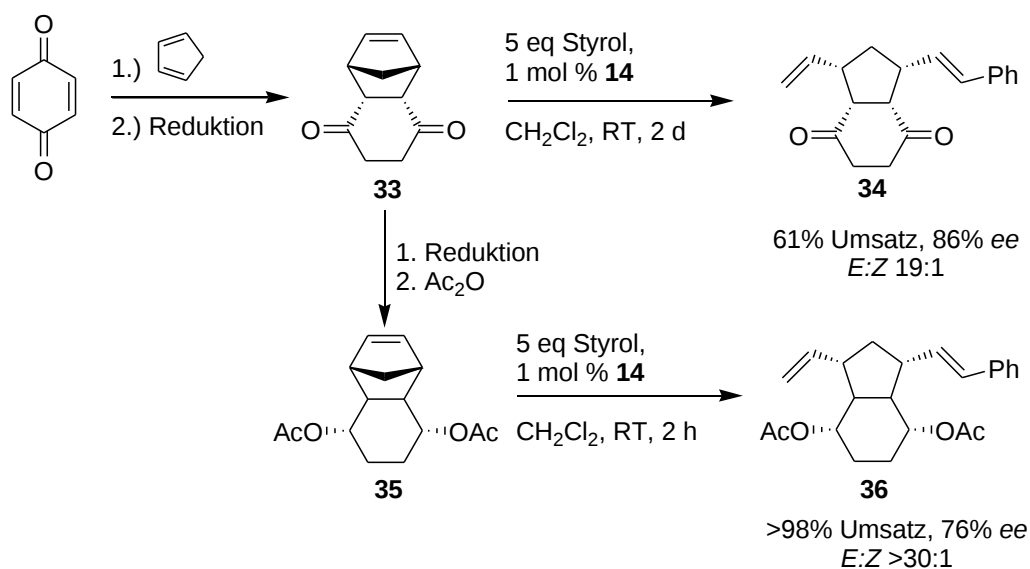
Schema 13: Synthese und AROCM von **30**.

Das dem Anhydrid **28** strukturell ähnliche Norbornenderivat **32** ist ein bereits für die AROCM mit Styrol bekanntes Substrat (Schema 14).^[28] Es konnte mit *tert*-Butylamin vom Anhydrid **28** ausgehend synthetisiert und in der AROCM erfolgreich eingesetzt werden. Im Verlauf der Arbeiten in unserem Arbeitskreis gelang es *Anke Berger* mit dem von ihr synthetisierten **14** bei der Umsetzung von **32** mit Styrol hervorragende Enantioselektivitäten bis zu 92% *ee* zu erzielen.^[54]



Schema 14: Synthese von **32**.

Ein bis zu diesem Zeitpunkt noch nicht in der Metathese eingesetztes Substrat ist das Diketon **33**, welches sich mittels literaturbekannter Methoden aus Benzochinon herstellen ließ (Schema 15).^[69] Man konnte es nicht nur direkt für die AROCM mit Styrol einsetzen sondern auch zu Diacetat **35** derivatisieren und ebenfalls erfolgreich mit Styrol umsetzen (Abbildung 15, Abbildung 16). In beiden Fällen konnten hohe Enantiomerenüberschüsse erzielt werden. Auffällig war jedoch die geringe Reaktivität von **33**. So wurde selbst nach zwei Tagen ein Umsatz von lediglich 61% erzielt, während das Diacetat **35** nach 2 h vollständig umgesetzt wurde. Dies könnte entweder an einer inhibierenden Wirkung der Keto-Funktion oder an einem für die Ringöffnung ungünstigen Übergangszustand liegen. Die Reaktionen wurden mit dem von *Anke Berger* synthetisierten **14** durchgeführt.



Schema 15: Synthese und AROCM von **33** und **35**.

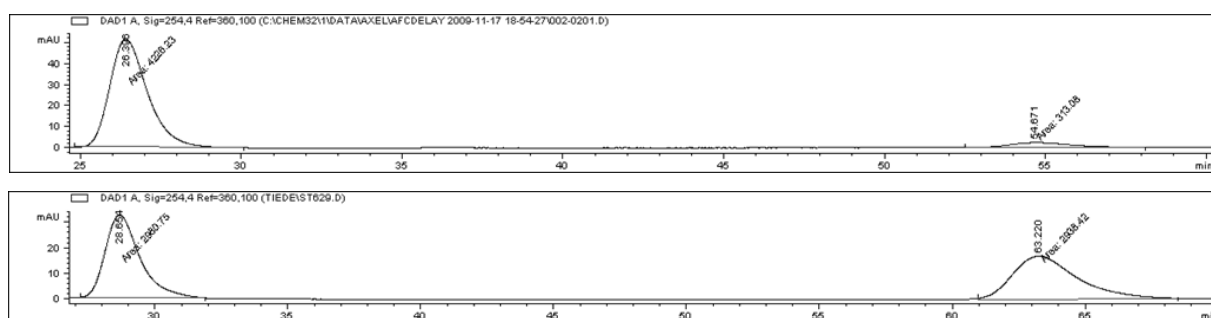


Abbildung 15: Mittels chiraler HPLC erhaltene Ergebnisse der AROCM von **33** (oben: 86% ee; unten: Racemat); Bedingungen: OD-H, 254 nm, 80:20 *n*-Hexan/*i*-PrOH, flow 0.7 mL/min.

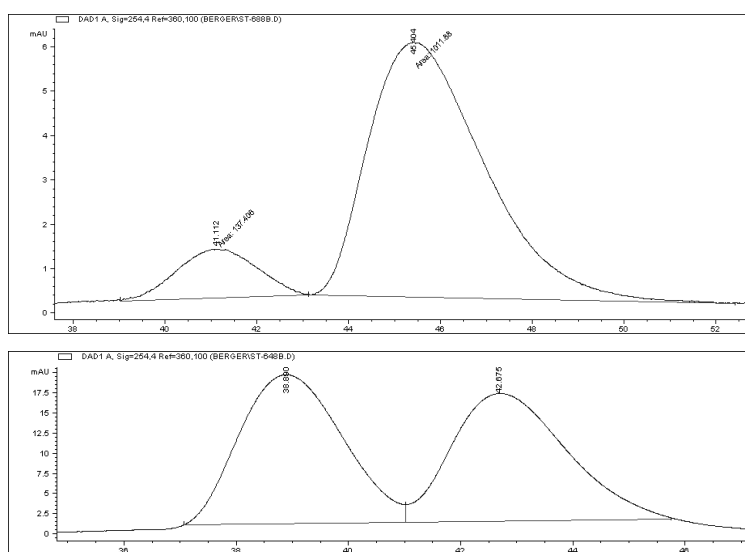
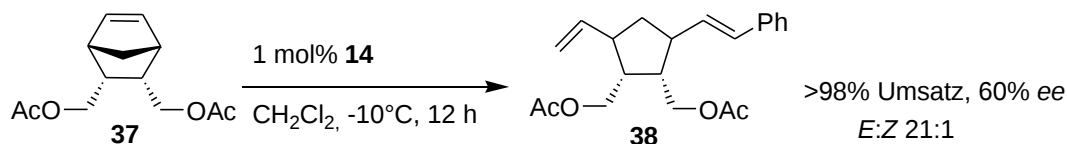


Abbildung 16: Mittels chiraler HPLC erhaltene Ergebnisse der AROCM von **35** (oben: 76% ee; unten: Racemat); Bedingungen: OD-H, 254 nm, 99.5:0.5 *n*-Hexan/*i*-PrOH, flow 0.7 mL/min.

Bei der Suche nach weiteren Substraten wurde das literaturbekannte Diacetat **37** hergestellt.^[28] Dieses konnte von **14** bei -10°C mit moderaten 60% *ee* zu **38** umgesetzt werden (Schema 16, Abbildung 17).



Schema 16: AROCM von **37**.

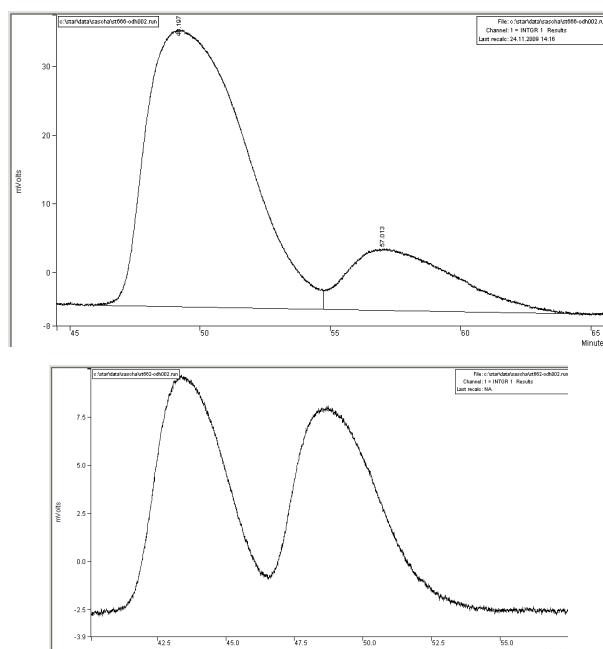
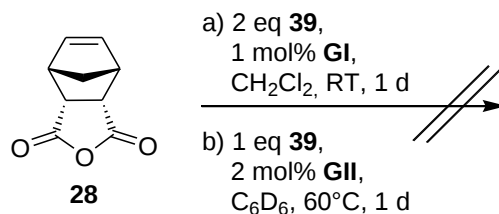


Abbildung 17: Mittels chiraler HPLC erhaltene Ergebnisse der AROCM von **38** (oben: 60% *ee*; unten: Racemat); Bedingungen: OD-H, 254 nm, 99.8:0.2 *n*-Hexan/*i*-PrOH, flow 1.0 mL/min.

Um auch das Spektrum der Kreuzpartner für die AROCM zu erweitern, wurde **28** mit dem käuflichen Phenylvinylsulfid **39** umgesetzt. Schwefel-funktionalisierte AROCM-Produkte würden eine interessante Folgechemie ermöglichen. Desweiteren zeigte Phenylvinylsulfid in vergangenen Studien interessante Regioselektivitäten bei der ROCM.^[70] Es ließ sich jedoch kein Umsatz von **28** unter Verwendung von **GI** und **GII** feststellen (Schema 17). Analoge Versuche von *David Schlesiger* mit **HII** sowie unseren monosubstituierten Komplexen führten ebenfalls zu keinem Umsatz.^[57] Als Ursache wird die Bildung einer stabileren und

damit unreaktiveren Katalysatorspezies durch Substitution des Styrenethers mit Phenylvinylsulfid angenommen.

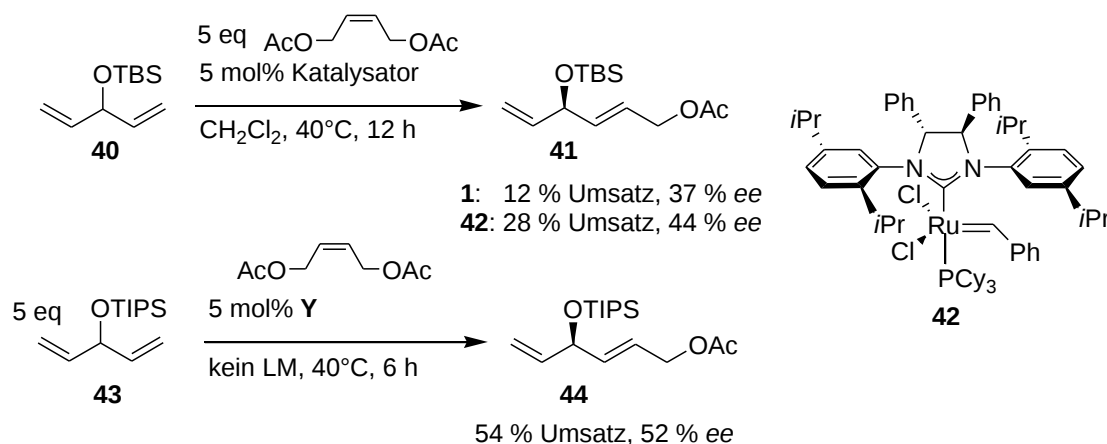


Schema 17: Versuchte AROCM von **28** mit Phenylvinylsulfid **39**.

1.5 Weitere Metathesearten

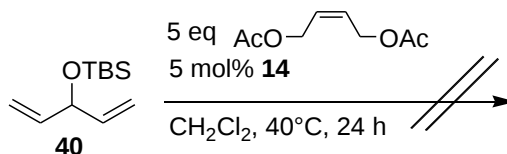
1.5.1 Versuche zur ACM

Zur weiteren Erforschung der neuen Katalysatoren wurden diese auch für eine weitere Art von Metathese eingesetzt. Die asymmetrische Kreuzmetathese wäre dabei eine besonders vielversprechende Anwendung, da sie synthetisch eine Fülle an Möglichkeiten bietet. Bis jetzt ist es nur der *Grubbs*-Gruppe gelungen, eine ACM mit Ru-Katalysatoren durchzuführen und auch das gelang nur mit einem begrenzten Substratspektrum und bestenfalls moderater Enantioselektivität (Schema 18).^[28]



Schema 18: Literaturbekannte ACM mit Ru-Katalysatoren.^[28]

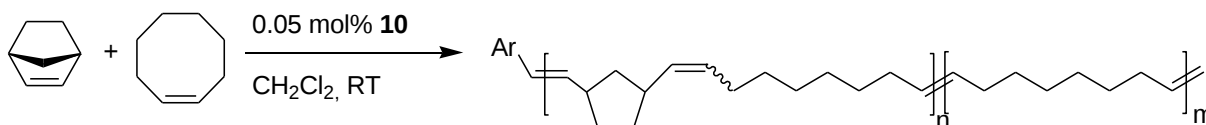
Analoge Versuche zur ACM des prochiralen Substrats **40** unter Verwendung von **14** schlugen fehl und es konnte kein Umsatz mittels ^1H -NMR festgestellt werden (Schema 19).



Schema 19: Versuchte ACM mit **14**.

1.5.2 Anwendung von **10** in der ROMP

Vor kurzem wurden in unserer Arbeitsgruppe chirale Ru-NHC-Komplexe erfolgreich zur alternierenden ROMP eingesetzt ^[71,72] Dabei zeigten sich bei der Synthese von alternierenden Copolymeren aus Norbornen (NBE) und Cycloocten (COE) bis dahin noch nicht erreichte *cis*-Selektivitäten (rund 60% gegenüber rund 25% verwandter *Grubbs*-Systeme). Die Verwendung von **10** führte ebenfalls zur erfolgreichen alternierenden Copolymerisation von NBE und COE (Schema 20).



Schema 20: Alternierende Copolymerisation von NBE und COE mit **10**.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigte die Bildung eines alternierenden Copolymers sowie von poly(COE), welches nach Verbrauch des NBE gebildet wird (Abbildung 18). Poly(NBE) wurde nicht gebildet. Mittels ^1H -NMR konnte eine *cis*-Selektivität der Verknüpfung von 47% ermittelt werden.

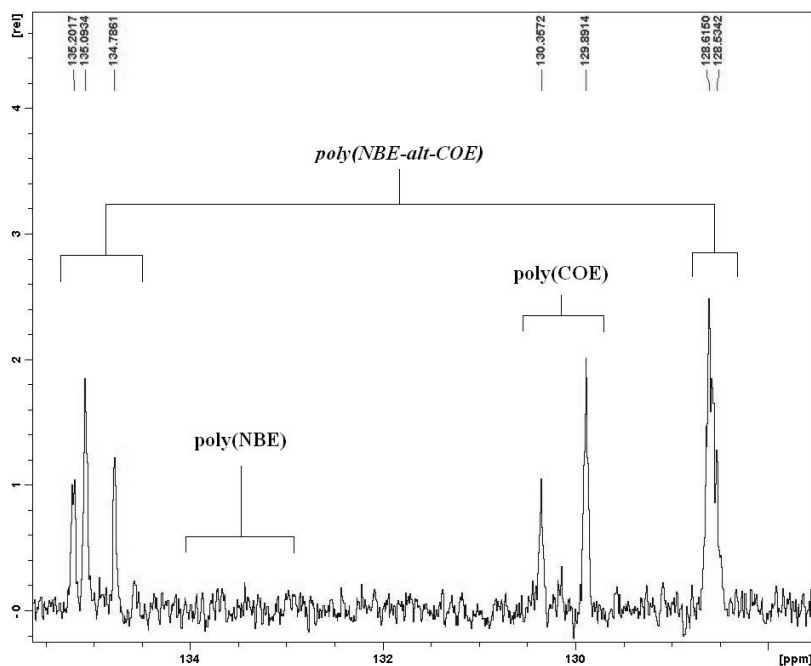


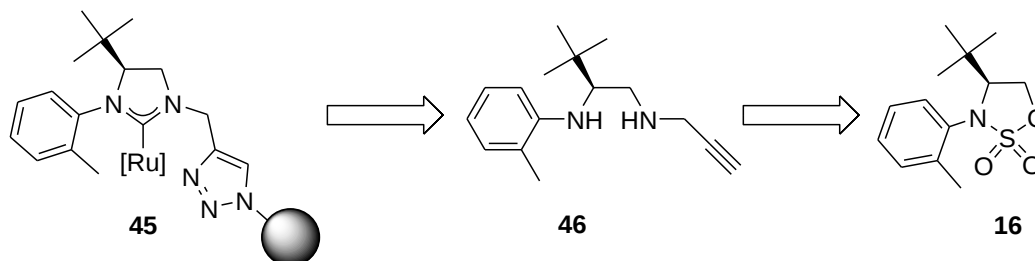
Abbildung 18: ^{13}C -NMR des alternierenden Copolymers.

1.6 Synthese alkinfunktionalisierter Ru-Komplexe

Im Folgenden wurde versucht, immobilisierbare Katalysatoren herzustellen. Eine Immobilisierung wäre vor allem deshalb von Interesse,^[73] da Ru-Metathesekatalysatoren aufwendig herzustellen sind und insbesondere für pharmazeutische Anwendungen eine vollständige Abtrennung von Rutheniumresten vom Produkt gegeben sein muss. Zielstellung war es, Präkatalysatoren mit einer Alkinfunktionalität herzustellen, damit diese dann im Rahmen einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Rainer Haag an Azidfunktionalisierte Polymere mittels Click-Chemie gebunden werden könnten. Als Herausforderungen einer solchen Synthese wurden dabei sowohl die äußerst ähnliche Azidität des Alkins und des Imidazoliumprotons als auch die Reaktivität der Dreifachbindung gegenüber des für den Carben-Phosphin-Austausch zu verwendenden Präkatalysators angesehen.

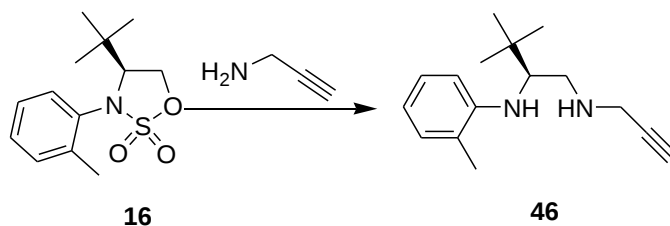
Als Ausgangsstoff sollte das Sulfamidat **16** mit dem guten Nucleophil Propargylamin geöffnet werden (Schema 21). Dadurch erhielt man ein System mit einer sterisch gut zugänglichen Alkinfunktionalität, die im späteren Verlauf der Synthese an azidfunktionalisierte Polymere gebunden werden könnte. Der Ru-Präkatalysator **45** sollte

jedoch vor dieser Click-Reaktion gebildet werden, um diese synthetisch relativ schwierige Aufgabe nicht zusätzlich durch die bereits bestehende Polymeranbindung zu erschweren.



Schema 21: Retrosynthese polymergebundener Ru-Komplexe auf Basis von **16**.

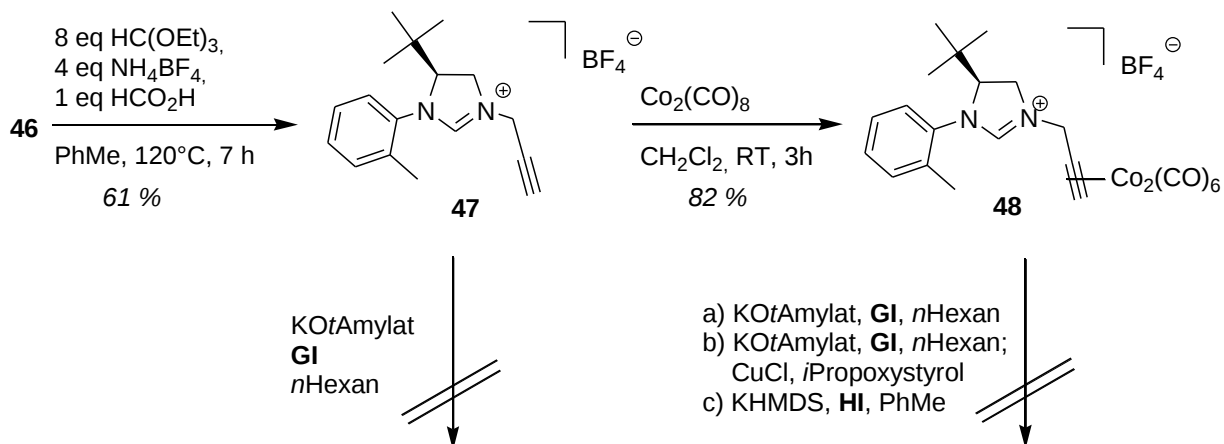
Erste Versuche, **16** mit 1.5 Äquivalenten Propargylamin in refluxierendem MeCN zu öffnen, zeigten keinen Umsatz (Tabelle 3). Thermische Reaktion des in Propargylamin gelösten **16** in einer Mikrowelle führte wiederum wiederholt zur vollständigen Zersetzung zu unbekannten Nebenprodukten. In der Absicht, den nucleophilen Angriff ohne thermische Energie durchzuführen um derartige Zersetzung zu vermeiden, wurde die Sulfamidatöffnung unter Verwendung hoher Drücke durchgeführt. Dazu wurde das Sulfamidat in Propargylamin gelöst, in einen dünnen Plastikslauch überführt und mittels einer hydraulischen Presse ein Druck von 7.5 kbar angelegt. Auf diesem Weg konnte das gewünschte Produkt bei RT in einer guten Ausbeute gebildet werden. Im Verlauf der weiteren Untersuchungen zeigte sich, dass man stattdessen auch das in Propargylamin gelöste **16** bei moderaten Temperaturen von 40°C effektiv zu **46** umsetzen konnte. Dabei wurden ebenso hohe Ausbeuten wie bei der Druckreaktion erzielt, allerdings ohne auf Mengen unter 500 mg an Sulfamidat durch die geringe Größe des vorhandenen Druckreaktors beschränkt zu sein.



Nr.	Bedingungen	$T / ^\circ\text{C}$	t / h	Ausbeute / %
1	1.5 eq $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_3\text{H}_3$	82	20	0 ^[a]
2	9.5 eq $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_3\text{H}_3$, Mikrowelle (150 W)	100	1.5	0 ^[b]
3	22 eq $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_3\text{H}_3$, 7.5 kbar	25	20	74
4	12 eq $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_3\text{H}_3$	40	48	74

Tabelle 3: Optimierung der Bedingung zur Synthese von **46**; [a] 92% Substrat reisoliert, [b] Zersetzung.

Ausgehend vom Diamin **46** erfolgte nun die Bildung des entsprechenden Imidazoliumsalzes **47** (Schema 22). Nachfolgende Versuche zur Synthese des **GII**-homologen Katalysatorsystems mittels Kalium-*tert*-Amylat und **GI** in *n*-Hexan schlugen fehl.

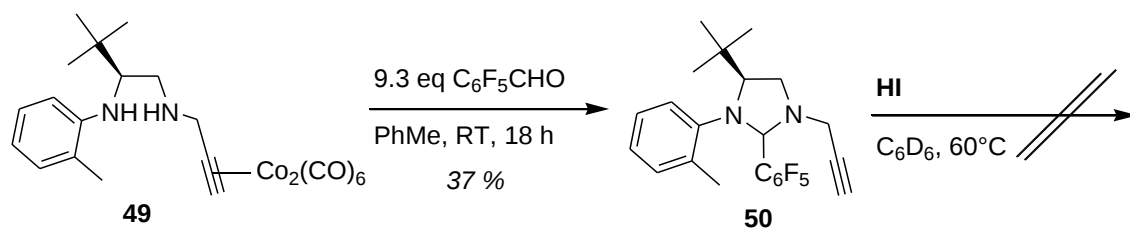


Schema 22: Arbeiten zur Synthese alkinfunktionalisierter Ru-Komplexe.

Da man den Grund für den Fehlschlag der Direktsynthese in der Reaktivität der Dreifachbindung vermutete, wurde im Folgenden ein Imidazoliumsalz synthetisiert, dessen Alkinfunktionalität in Form eines Co-Carbonylkomplexes geschützt vorlag. Man erhoffte, so eine Reaktion des **GI** bzw. **HI** mit der Dreifachbindung zu verhindern. Die Co-Carbonylschützung zu **48** gelang in guter Ausbeute ausgehend von Tetrafluoroborat **47**. Auch

von diesem Substrat ausgehend erwies es sich in mehreren Syntheseversuchen als nicht möglich, den **GII**- oder **HII**-analogen Katalysator herzustellen.

Da als mögliche Ursache der Fehlversuche eine *Nicholas*-Reaktion der Base sowie andere auf der Verwendung von externen Basen beruhende Nebenreaktionen vermutet wurden, sollte der Einsatz einer Base vermieden werden. Um die Verwendung einer Base bei der Generierung des Carbens zu umgehen wurde deshalb Pentafluorophenylverbindung **50** hergestellt. Diese Art von Verbindungen lassen sich thermisch unter Eliminierung von Pentafluorbenzol zur Generierung von Carbenen einsetzen.^[74,75] Nach der Synthese von **49** mit Pentafluorbenzaldehyd erfolgte die Umsetzung mit dem **HI**-Präkatalysator, wobei der Reaktionsverlauf mittels ^{19}F -NMR spektroskopisch verfolgt wurde (Schema 23). Es konnten von der Eliminierung von Pentafluorbenzol verursachte Signale beobachtet werden, aber man konnte im ^1H -NMR kein Benzylidenproton einer neuen Metathesekatalysatorspezies nachweisen.



Schema 23: Versuchte Katalysatorsynthese ausgehend von **50**.

1.7 Synthese von Ru-Komplexen mit unsymmetrischer Elektronendichte

Die bisher bekannten chiralen, monodentaten Präkatalysatoren sowie die von uns hergestellten Systeme wie **10** waren nur in Bezug auf ihre sterischen Bedingungen unsymmetrisch substituiert. Ein neuer Ansatz war, einen NHC-Liganden zu synthetisieren, welcher auch elektronisch eine Asymmetrie aufwies (Abbildung 19).

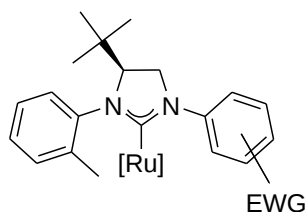
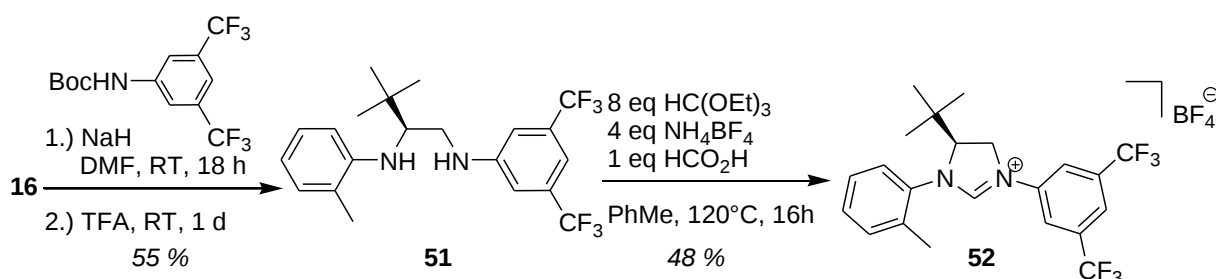


Abbildung 19: Prinzip eines elektronisch unsymmetrisch N-substituierten Ru-Komplexes.

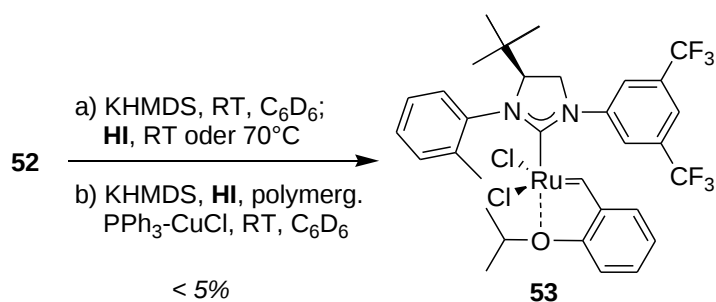
Bis dahin gab es lediglich ein achirales Beispiel der *Grubbs*-Gruppe, bei der einer der *N*-Substituenten ein fluorierter, der andere ein nicht-fluorierter Aromat war.^[76] Rückgratsubstituenten waren bei diesen Komplexen jedoch nicht vorhanden. Ziel war es, zu untersuchen, ob man durch Veränderungen der elektronischen Struktur des NHCs die asymmetrische Induktion verstärken konnte. Hierfür wurde Bis-Trifluormethylbenzol als *N'*-Arylsubstituent gewählt, da dieses mit seinen zwei Trifluormethylgruppen dem Aromaten einen stark elektronenziehenden Charakter verleihen würde. Als *N*-Aryl wurde wieder Toluol gewählt, so dass man direkt das bereits vorhandene Sulfamidat **16** als Substrat einsetzen konnte und der sterische Anspruch des erhaltenen Katalysators dem von **10** entspräche. Die Öffnung des Sulfamidats mit *N*-Boc-3,5-bis(trifluormethyl)anilin ebenso wie der Ringschluss zum Imidazoliumsalz erfolgte dabei analog zur Synthese von **10** (Schema 24).



Schema 24: Synthese des Tetrafluoroborats **52**.

Da der aus **52** entstehende NHC-Ligand relativ elektronenarm wäre, würde er auch entsprechend weniger stark an das Metallzentrum binden als zum Beispiel der NHC von **10**. Dies würde bedeuten, dass es in Lösung teilweise zu einer Dissoziation des NHCs vom Metallzentrum kommen könnte. Um daraus entstehende Konkurrenzsituationen zwischen dem ebenfalls durch Dissoziation aus einem entsprechenden **GII**-Typ in Lösung vorhandenen PCy_3 zu vermeiden, wurden ausschließlich Versuche zur Synthese des phosphinfreien **III**-analogen Katalysators unternommen.

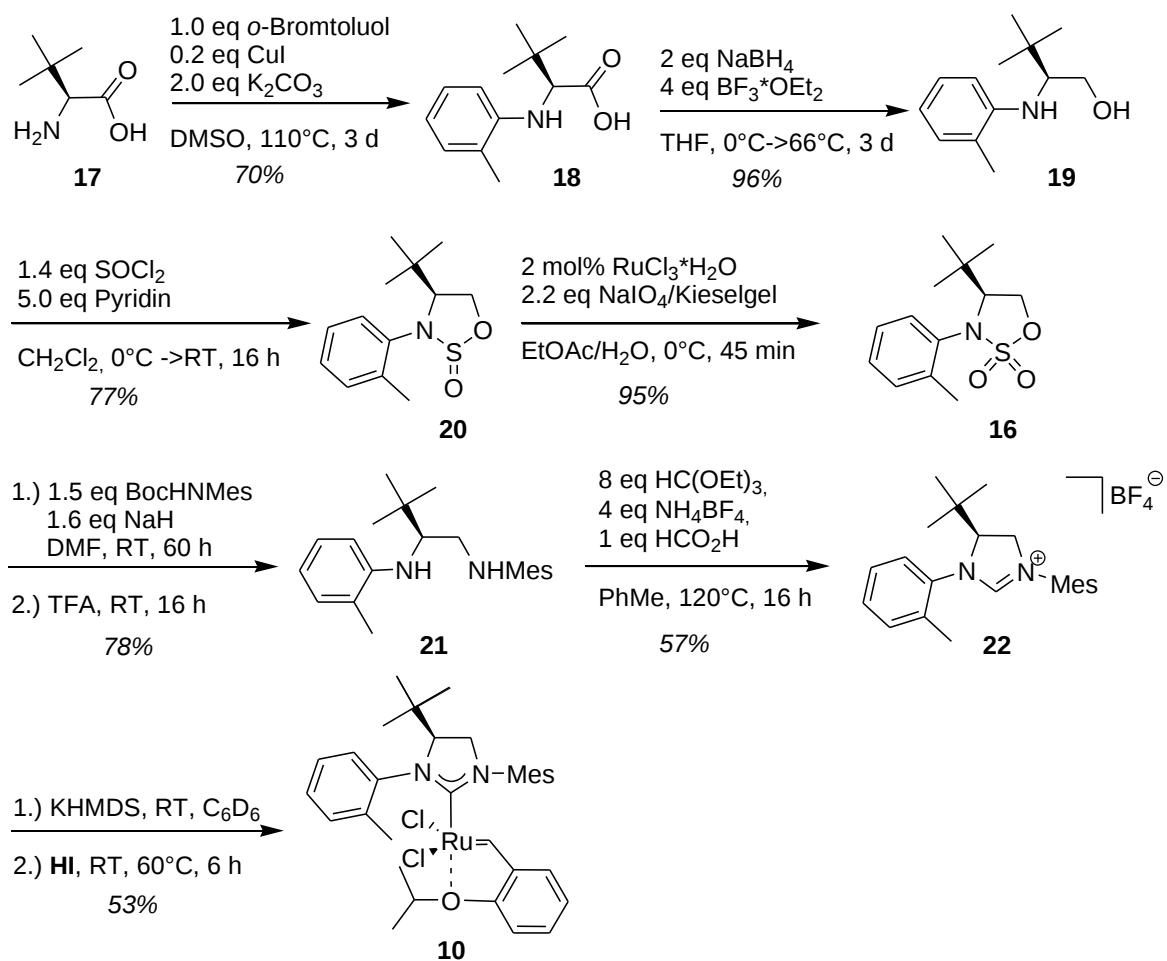
Die Synthese wurde analog zu **10** mit KHMDS und **HI** zunächst bei RT und später bei 70°C durchgeführt (Schema 25). Allerdings wurden dabei nur geringe Umsätze erzielt. Deshalb wurde polymergebundenes PPh₃, welches zuvor mit CuCl beladen wurde, eingesetzt. Dies sollte dazu dienen, dass beim Carben-Phosphinaustausch freiwerdende Phosphin zu binden, um eine Konkurrenz mit dem elektronenarmen NHC zu verhindern. Es konnte jedoch nicht mehr als 5% Ausbeute des noch immer verunreinigten Katalysators erhalten werden.



Schema 25: Synthese des Ru-Komplexes **53**.

1.8 Zusammenfassung

Ausgehend von *L*-tert-Leucin konnte ein neuer Metathesekatalysator erfolgreich hergestellt werden (Schema 26). Die flexible Syntheseroute involvierte ein Sulfamidat als Zwischenprodukt, welches für die Synthese weiterer unsymmetrisch substituierter, chiraler NHCs eingesetzt werden könnte. Die Kristallstruktur des in 12% Gesamtausbeute synthetisierten **10** konnte erhalten werden. Der neue Katalysator wurde in der ARCM, der AROCM und der alternierenden ROMP erfolgreich eingesetzt. Besonders in der AROCM zeigten dieser und strukturell ähnliche Katalysatoren sehr gute Ergebnisse in Hinsicht auf Enantio- und Diastereoselektivität, Aktivität und Stabilität.^[54] Mit den beiden auf *L*-tert-Leucin **17** basierenden Katalysatoren **10** und **11** wurden Kinetik-Experimente zur AROCM sowie Studien zur minimal benötigten Katalysatorbeladung durchgeführt. Für die AROCM wurden mehrere neue Substrate synthetisiert und erfolgreich mit aminosäurebasierten Katalysatoren umgesetzt. Desweiteren wurden Studien zur Synthese sowohl alkin- als auch trifluormethylhaltiger Ru-Komplexe durchgeführt.

Schema 26: Synthese des Ru-Präkatalysators **10**.

2. Beiträge zur Entwicklung von chiralen Metathesekatalysatoren basierend auf Chinaldinsäure

2.1 Zielstellung und Konzept

Neben den aminosäurebasierten chiralen Rutheniumkatalysatoren wurde in unserem Arbeitskreis an einem weiteren neuen Katalysatorsystem gearbeitet.^[62]^[55] Ausgehend von Chinaldinsäure wurden sowohl der **GII**- als auch der **HII**-analoge Katalysator hergestellt (Abbildung 20).^[55, 62]

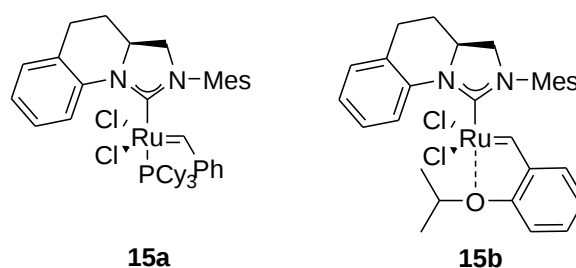


Abbildung 20: In der Arbeitsgruppe Blechert erfolgreich synthetisierte Katalysatoren.^[55, 62]

Der Hintergrund war dabei, einen neuartigen unsymmetrisch substituierten, chiralen Metathesekatalysator zu entwickeln, dessen Stereoinformation durch Verbrückung des Rückgrats an Stelle von gehinderter Rotation direkt auf das Metallzentrum übertragen wird (Abbildung 21).

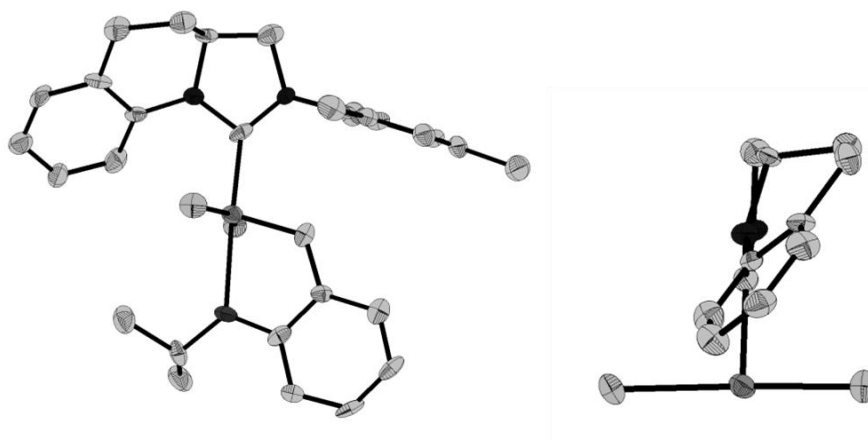
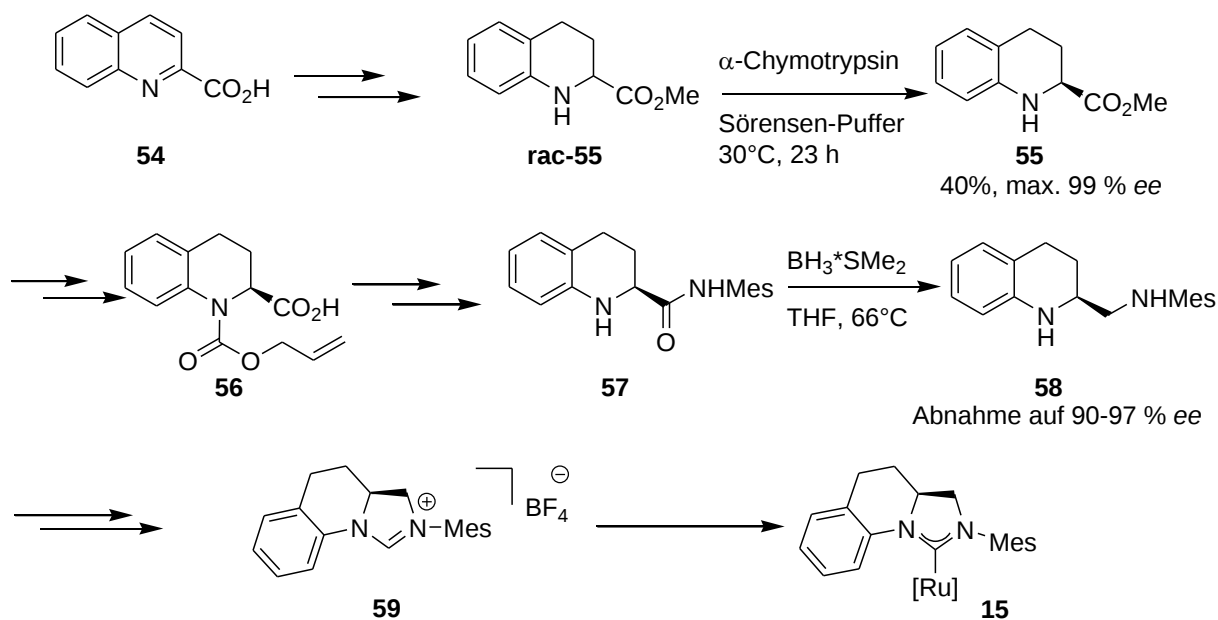


Abbildung 21: Kristallstruktur von **15b**; rechts: Seitenansicht entlang des Tetrahydrochinolins (Mesitylsubstituent und Styrenether entfernt).^[62]

Die Synthese der Katalysatoren des Typs **15** mit einer Verbrückung zwischen dem *N*-Aryl und dem NHC-Rückgrat ging von der Chinaldinsäure (**54**) aus. Schlüsselschritt der Synthese war die kinetische enzymatische Racematspaltung von **rac-55** (Schema 27).



Schema 27: Zusammenfassung des Synthesewegs zu Katalysatoren des Typs **15**. ^[62]

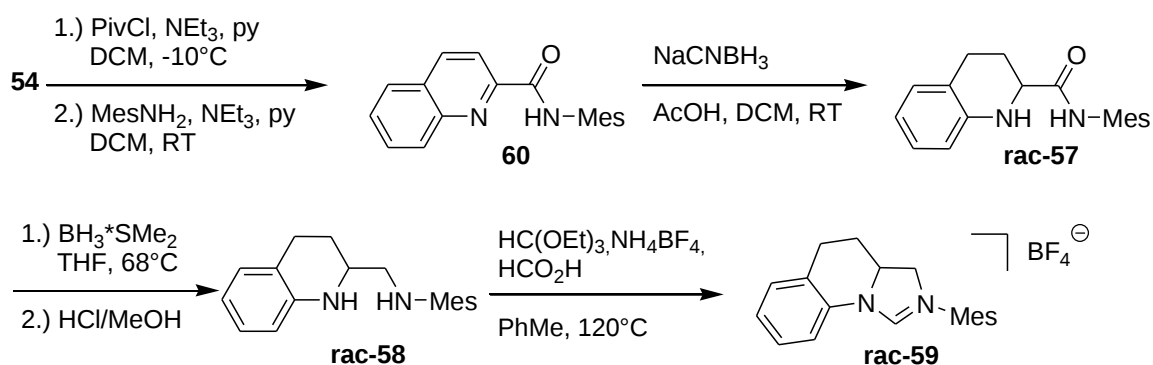
Diese bisherige Syntheseroute hatte allerdings diverse Nachteile: Zum einen war durch die sehr frühe Einführung des Chiralitätszentrums die Verwendung einer Alloc-Schutzgruppe am Stickstoffatom notwendig, was die Synthese um zwei Schritte verlängerte. So waren insgesamt neun Syntheseschritte bis zum Imidazoliumsalz **59** notwendig. Außerdem kommt es im Verlauf der Synthese zu einem erheblichen Verlust an chiraler Information des Chinaldingerüsts. Besonders die Reduktion des Amids **57** führte dabei zu einer teilweisen Racemisierung, durch die der ee auf bis zu 90% sank. Da die Festlegung auf Mesityl als *N'*-Substituent schon relativ früh in der Synthese erfolgte, war diese Route außerdem unflexibel in Bezug auf die Variation des *N'*-Substituenten.

Ziel war es nun, die bisherige Syntheseroute in Bezug auf deren Länge und die Enantiomerenreinheit des Endproduktes hin zu optimieren.

2.2 Synthese des enantiomerenreinen Imidazoliumsalzes aufbauend auf der racemischen Syntheseroute

2.2.1 Ausfällung diastereomerer Salze

Für die racemische Synthese des Imidazoliumsalzes **rac-59** existierte in der Arbeitsgruppe bereits eine erheblich kürzere Syntheseroute, welche lediglich eine säulenchromatographische Reinigung (nach der Reduktion zu **rac-58**) involvierte (Schema 28).^[55]



Schema 28: Racemische Synthese des Imidazoliumsalzes **rac-59**.^[55]

In der Absicht, die kinetische enzymatische Racematspaltung zu umgehen und stattdessen den wesentlich kürzeren racemischen Syntheseweg zu nutzen, wurde versucht, auf verschiedenen Zwischenstufen der Synthese mittels Ausfällung diastereomerer Salze eine Enantiomerenanreicherung zu erhalten. Das zugrundeliegende Prinzip ist dabei in diesem Fall, mit einer enantiomerenreinen Säure eines der beiden Enantiomere selektiv als diastereomeres Salz auszufällen.^[77-80]

Ausgehend vom Diamin **rac-58** sollte mittels diastereomerer Salzbildung eine Erhöhung des *ee*-Wertes des Diamins erzielt werden. Dazu wurden eine Testreihe durchgeführt: Als Lösungsmittel wurden jeweils EtOH, Wasser, Aceton sowie EtOAc verwendet. Als chirale Säuren verwendete man 1*S*-(+)-Campher-10-sulfonsäure, Camphansäure, L-(+)-Weinsäure, (-)-Dibenzoylweinsäure, (-)-Di-4-toluoyl-weinsäure, S-(+)-Mandelsäure, L-(+)-Apfelsäure, D-(+)-Camphersäure sowie 3-Brom-Campher-8-Sulfonsäure. Keine der verwendeten Kombinationen führte dabei zur Ausbildung von Kristallen.

Dies warf die Frage auf, ob das Diamin **rac-58** (Abbildung 22) das geeignete Zwischenprodukt für eine solche Kristallisation sei. Beide Stickstoffatome von **rac-58** waren Anilinderivate mit nur unwesentlichen Unterschieden bezüglich ihrer Basizität und sterischen Hinderung. Deshalb wurde stattdessen Amid **rac-57** für weitere Kristallisationsversuche gewählt, da nur das Stickstoffatom des Hydrochinolins basisch genug ist, um protoniert zu werden.

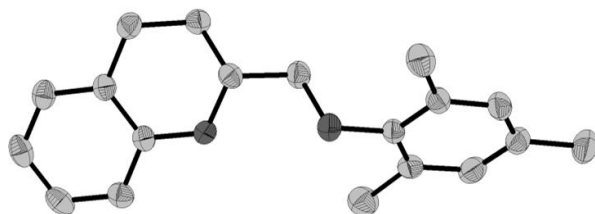


Abbildung 22: Kristallstruktur des Diamins **rac-58**.

In diversen Lösungsmitteln wurde nun versucht, eine Enantiomerenanreicherung durch die Ausfällung diastereomerer Salze zu erzielen. Dazu wurden als chirale Säuren zunächst D-(+)-Camphersäure, L-(+)-Weinsäure sowie D-(+)-3-Bromcampher-8-sulfonsäure eingesetzt (Tabelle 4).

Nr.	Chirales Reagenz	Lösungsmittel	Kristallbildung	<i>ee</i> ^[a]
1	L-(+)-Weinsäure	MeOH	ja	0
2	L-(+)-Weinsäure	MeOH/H ₂ O 9:1	ja	0
3	L-(+)-Weinsäure	EtOH	ja	0
4	L-(+)-Weinsäure	EtOH/H ₂ O 9:1	Ja	0
5	L-(+)-Weinsäure	Aceton	ja	0
6	L-(+)-Weinsäure	EtOAc	nein	n.d.
7	D-(+)-Camphersäure	MeOH	ja	0
8	D-(+)-Camphersäure	MeOH/H ₂ O 9:1	ja	0
9	D-(+)-Camphersäure	EtOH	ja	0
10	D-(+)-Camphersäure	EtOH/H ₂ O 9:1	ja	0
11	D-(+)-Camphersäure	Aceton	ja	0
12	D-(+)-Camphersäure	EtOAc	nein	n.d.

Tabelle 4: Versuche zur Salzbildung mit diversen chiralen Säuren; [a] Bestimmt durch chirale HPLC.

In keinem der Fälle konnte ein Enantiomerenüberschuss festgestellt werden. Versuche zur Enantiomerenanreicherung unter Verwendung von enantiomerenreinem BINOL in Anlehnung an literaturbekannte Beispiele schlugen ebenfalls fehl.^[81, 82]

In der Annahme, dass die verwendeten Säuren nicht stark genug seien, um das nur schwach basische Hydrochinolin zu protonieren, wurde für weitere Versuche (+)-Camphersulfonsäure (CSA) verwendet. (+)-CSA erwies sich als stark genug, um **rac-57** zu protonieren und führte zur Ausfällung weißer Kristalle. Das entstandene Salz **61** sowie die Ausgangsstoffe wurden hinsichtlich ihrer Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln getestet (Tabelle 5).

Bedingungen:	rac-57	(+)-CSA	Diastereomeres Salz 61
löslich bei RT	DCM, Aceton, MeCN	H ₂ O, EtOH, MeOH, Aceton, DCM, MeCN	EtOH, MeOH, DCM
löslich in der Siedehitze	EtOH, MeOH, EtOAc, PhMe	EtOAc	H ₂ O, EtOAc, MeCN
kaum/nicht löslich	H ₂ O, <i>c</i> -Hexan, MTBE	PhMe, <i>c</i> -Hexan, MTBE	Aceton, PhMe, <i>c</i> -Hexan, MTBE

Tabelle 5: Qualitative Löslichkeitsversuche.

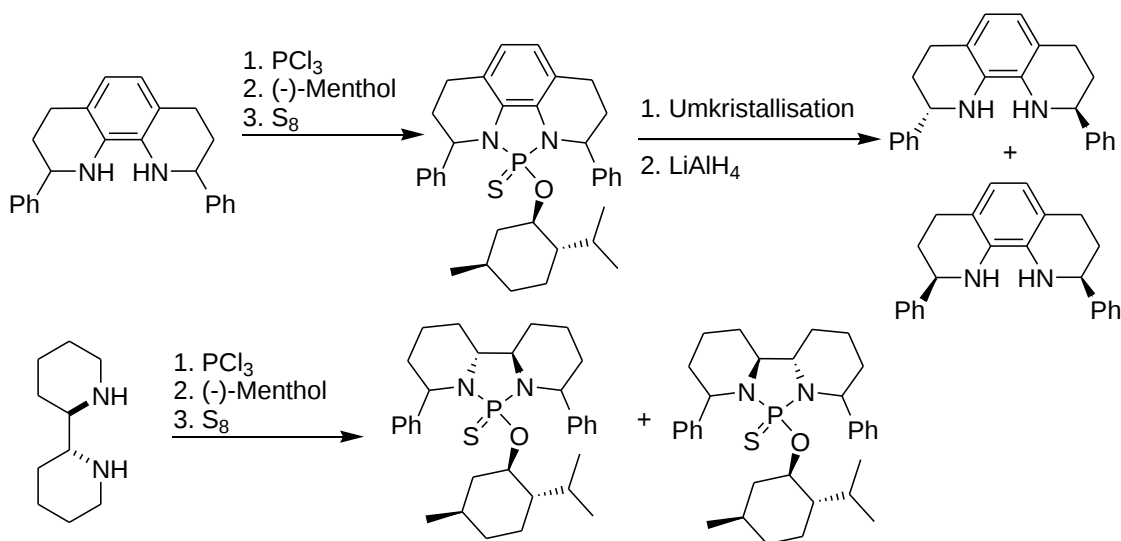
Für die Vermessung mittels chiraler HPLC konnte das Amid **rac-57** durch einfaches waschen des in DCM gelösten Salzes **61** mit einer gesättigten K₂CO₃-Lösung erhalten werden. Versuche der Umkristallisation in verschiedenen Lösungsmitteln (H₂O, MeCN, Aceton, EtOAc) führten zu keiner Enantiomerenanreicherung. Die Verwendung von DCM konnte erfolgreich zur Enantiomerenanreicherung verwendet werden, aber die erzielten *ee*-Werte betrugen lediglich maximal 20%. Desweiteren erwies sich die Kristallisation als sehr unzuverlässig, sodass unter den identischen Bedingungen durchgeführte Kristallisationen oft zu großen Teilen nicht zur Bildung von Kristallen führten. Mittels der in Schema 3.1 gezeigten Syntheseroute wurde das *R*-Enantiomer des Amids **57** mit 87% *ee* ausgehend von dem bei der kinetischen Racematspaltung erhaltenen, angereicherten **55** erfolgreich synthetisiert. Dessen Einsatz sowie des korrespondierenden CSA-Salzes als Kristallisationskeim führte jedoch ebenfalls zu keiner Verbesserung der Kristallisationsergebnisse.

Ein interessantes Ergebnis hinsichtlich der Neigung des CSA-Salzes, aus vielen Lösungsmitteln racemisch auszufallen, ergab sich bei diesen Kristallisationsversuchen mit dem *R*-Amid **57**. So kam es unter der Verwendung von EtOAc als Lösungsmittel zur Ausfällung enantiomerenabgereicherten Amids als CSA-Salz (67% *ee*). In der Lösung hingegen blieb fast enantiomerenreines Amid übrig (99% *ee*). Diese Ergebnisse wurden an *Anne Giraud* weitergegeben, die weitere Verfahren zur erneuten Enantiomerenanreicherung der enantiomerenabgereicherten Ligandenvorstufen untersuchte.

Insgesamt wurden weitere Tests zur Enantiomerenanreicherung ausgehend von racemischen Verbindungen durch Bildung diastereomerer Salze aufgrund der geringen Aussicht auf Erfolg unterlassen. Die geringe Basizität des Hydrochinolins, welche die Auswahl an möglichen chiralen Säuren stark einschränkt, ist dabei als größtes Hindernis anzusehen.

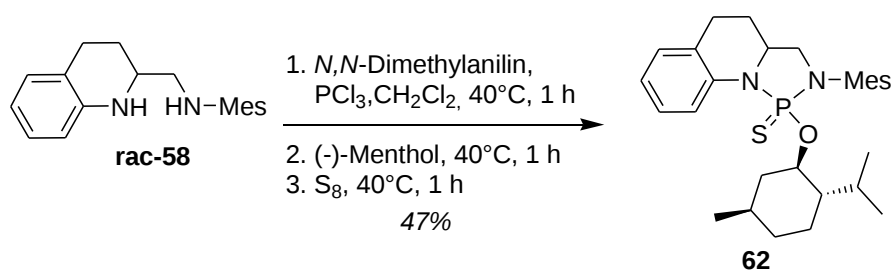
2.2.2 Bildung kovalent-gebundener diastereomerer Derivate

Als Alternative zur Bildung diastereomerer Salze wurde versucht, kovalente Diastereomere zu bilden und zu trennen. So gelang zum Beispiel sowohl den Gruppen um Herrmann (Schema 29 oben)^[83] als auch um Metallinos (Schema 29 unten)^[84,85] die Racematspaltung chiraler Diamine unter Verwendung eines chiralen Phosphor(V)-Addukts auf Mentholbasis.



Schema 29: Beispiele für die Synthese diastereomerer Verbindungen auf Mentholbasis.

Analog hierzu wurde vom Diamin **rac-58** ausgehend in einer Eintopfreaktion das entsprechende Addukt **62** generiert (Schema 30). Die anschließende Säulenchromatographie sowie mehrere Umkristallisationen aus *cyclo*-Hexan führten jedoch nicht zu einer Trennung der Diastereomere. Die Vermutung war, dass durch die unsymmetrische *N*-Substitution von **58** und die große räumliche Entfernung zwischen dem Chiralitätszentrum des Substrates und des Menthols keine ausreichende Unterscheidung der Diastereomere bezüglich deren physikalischer Eigenschaften erzielt wurde. Bei der Betrachtung des ^{13}C -NMR-Spektrums fielen vor allem die äußerst geringen Unterschiede in der chemischen Verschiebung der Signale ins Auge (Abbildung 23). So waren im ^{13}C -NMR die Signale der Diastereomere in fast allen Fällen um weniger als 0.1 ppm gegeneinander verschoben. Bei den ^1H -NMR-Spektren (400 MHz) ließ sich nicht erkennen, dass ein Diastereomerengemisch vorlag.



Schema 30: Synthese des Methanoladdukts **62**.

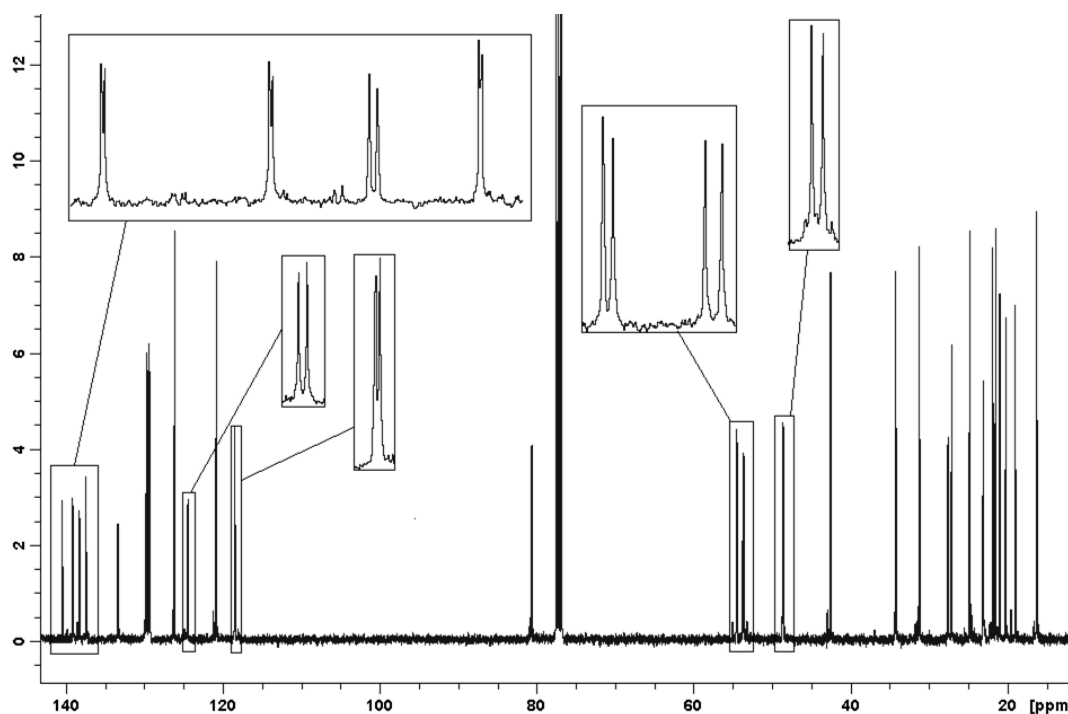
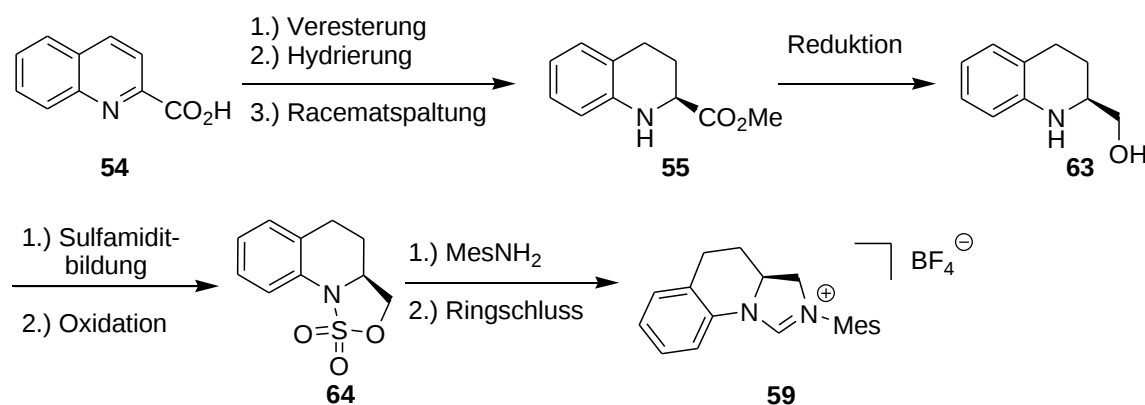


Abbildung 23: ^{13}C -NMR-Spektrum von **62** (100 MHz).

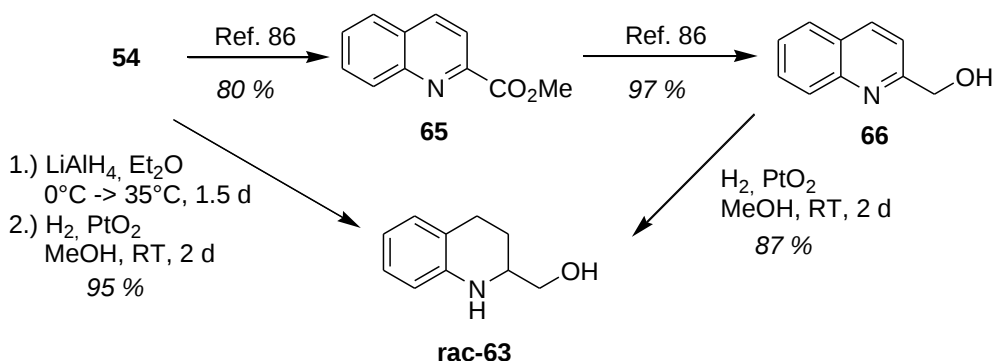
2.3 Syntheseroute zu 59 basierend auf einem Sulfamidat

Aufbauend auf den Vorarbeiten bei der Synthese des aminosäurebasierten Katalysators **10** wurde getestet, ob ein alternativer Zugang zum Imidazoliumsalz **59** über ein Sulfamidat möglich ist (Schema 31). Dies hätte mehrere Vorteile: Zum einen würde sich die Synthese durch den Verzicht auf Schutzgruppen im Vergleich zu Schema 3.1 auf sieben Stufen verkürzen. Desweiteren könnte der Verlust an chiraler Information durch die Umgehung harscher Reaktionsbedingungen wie bei der Reduktion des Amids **58** minimiert werden. Da sich Sulfamidate außerdem als sehr einfach zu kristallisieren herausgestellt hatten, bestünde die Option, auf der Sulfamidatstufe durch wiederholte Umkristallisation die Enantiomerenreinheit der Ligandenvorstufe zu erhöhen. Desweiteren wäre diese Syntheseroute erheblich flexibler in Bezug auf den *N'*-Substituenten, da dieser erst in einer späten Synthesestufe festgelegt werden würde.



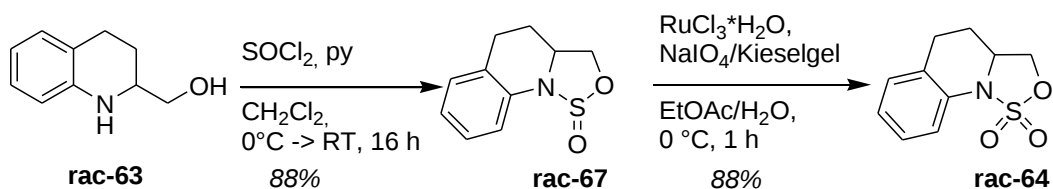
Schema 31: Möglicher Syntheseweg zum enantiomerenreinen **59**.

Um herauszufinden, ob eine derartige Methodik auf unser Chinaldinsystem anwendbar war, wurde zunächst eine racemische Syntheseroute gewählt (Schema 32). Die Veresterung der Chinaldinsäure gefolgt von einer Reduktion mit NaBH₄ führte zu Alkohol **66**.^[86] Dessen Heterocyclus ließ sich selektiv mittels PtO₂ als Katalysator hydrieren. Einen deutlich schnelleren Zugang zu **rac-63** bot die direkte Reduktion der Chinaldinsäure mit LiAlH₄. Diese führte zu einem Gemisch aus **66**, **rac-63** sowie einer Spezies mit teilweise reduziertem Heterocyclus. Die Hydrierung dieses Gemischs führte, ohne dass eine weitere Reinigung der Substanz notwendig war, in sehr guter Ausbeute zu reinem **rac-63**.



Schema 32: Synthese des Aminoalkohols **rac-63**.

Ausgehend von Aminoalkohol **rac-63** erfolgte nun die Synthese des Sulfamidits **rac-67**, welches in sehr guter Ausbeute erhalten wurde (Schema 33). Dabei zeigte sich, dass ein Diastereomerengemisch von ca. 1.5:1 gebildet wurde. Die darauf folgende Oxidation des Diastereomerengemischs zum Sulfamidat erfolgte mittels $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und NaIO_4 auf Kieselgel. Das gebildete Sulfamidat **rac-64** zeigte wie erwartet eine starke Neigung zur Ausbildung von Kristallen und es konnten Einkristalle für eine röntgenkristallographische Bestimmung der Molekülstruktur aus *n*-Hexan erhalten werden (Abbildung 24).



Schema 33: Synthese des Sulfamidats **rac-64**.

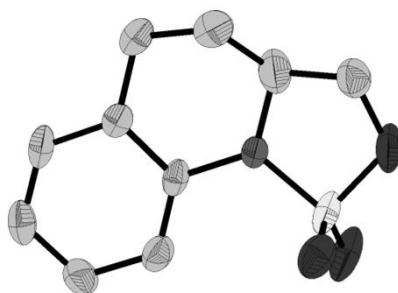
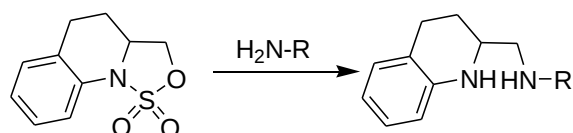


Abbildung 24: Kristallstruktur von Sulfamidat **rac-64**.

Für die Öffnung des Sulfamidats wurden nun verschiedene *N*-Nucleophile getestet (Tabelle 6). Während Anilinderivate bei niedrigen Temperaturen kaum Umsatz zeigten (Eintrag 1 und 2), konnte mit dem deutlich nucleophileren Benzylamin schon nach kurzer Zeit in refluxierendem MeCN vollständiger Umsatz erreicht werden (Eintrag 3). Die wenig nucleophilen Anilinderivate *ortho*- und *para*-Toluidin konnten in einem Mikrowellenreaktor erfolgreich als Nucleophile eingesetzt werden (Eintrag 4 und 5). Da sich im Verlauf der Arbeiten an diesem Projekt herausstellte, dass bei der Öffnung aminosäurebasierter Sulfamidate wie **16** die Verwendung von zuvor deprotoniertem Boc-Mesidin bessere Ergebnisse lieferte, wurde diese Methodik auch für Sulfamidat **rac-64** angewendet und vollständiger Umsatz bei der Ringöffnung erzielt (Eintrag 6).

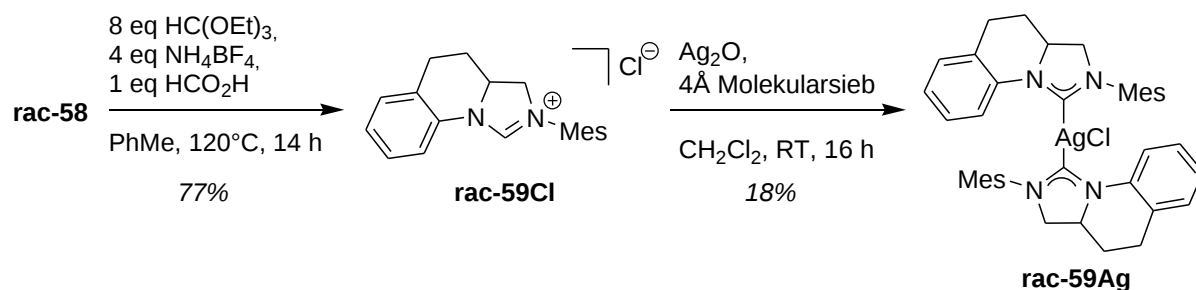


Nr.	Nucleophil	Bedingungen	Umsatz ^[a]
1	<i>para</i> -Toluidin	1.2 eq Nu, MeCN, RT, 16 h	< 10 %
2	<i>ortho</i> -Toluidin	1.2 eq Nu, MeCN, RT, 16 h	< 10 %
3	Benzylamin	1.2 eq Nu, MeCN, 55 °C, 2.5 h	> 98 %
4	<i>para</i> -Toluidin	MW (100 °C, 150 W), 1 h	> 98 %
5	<i>ortho</i> -Toluidin	MW (100 °C, 150 W), 1.5 h	> 98 %
6	Boc-Mesidin	1.5 eq Nu, 1.7 eq NaH, DMF, RT, 14 h	> 98 % ^[b]

Tabelle 6: Test verschiedener Nucleophile und Bedingungen zur Öffnung von **rac-64**; [a] Bestimmt durch ¹H-NMR der Rohlösung; [b] 47 % isolierte Ausbeute (nicht optimiert).

Das bereits bekannte Diamin **rac-58** sowie sterisch weniger gehinderte Derivate ließen sich somit über eine solche Sulfamidatrouten erfolgreich herstellen. Die weiteren Arbeiten und der erfolgreiche Einsatz dieser Syntheseroute für die enantiomerenreine Synthese chiraler Ru-Katalysatoren des Typs **15** wurden von Axel Kannenberg weitergeführt.^[87] Ausgehend von **rac-58** konnte das Imidazoliumsalz **rac-59Cl** erfolgreich hergestellt werden (Schema 34). Dies hatte den Vorteil, dass es im Gegensatz zu **59** sowie den meisten anderen Imidazoliumsalzen unlöslich in Aceton war. Somit konnte das saubere **rac-59Cl** durch einfaches Waschen mit Aceton in guter Ausbeute erhalten werden. Der entsprechende dimere Silberkomplex **rac-59Ag** konnte unter Verwendung von frisch hergestelltem Ag₂O erhalten

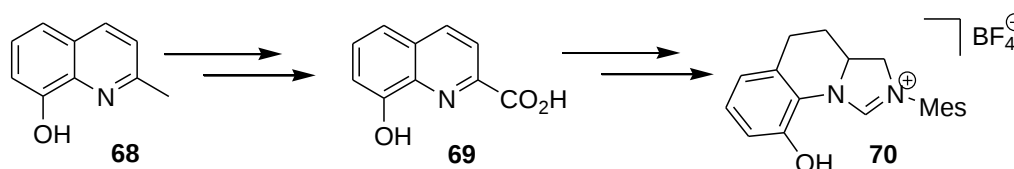
werden. Dieser könnte nach Optimierung der Synthese in Zukunft mit Rutheniumpräkatalysatoren wie **GI** und **HI** umgesetzt werden, um durch Ag-Ru-Austausch die korrespondierenden Metathesekatalysatoren auf eine alternative Weise zu generieren.



Schema 34: Generierung des Chlorids **rac-59Cl** sowie des Silberkomplexes **rac-59Ag**.

2.4 Racemische Synthese eines Imidazoliumsalzes ausgehend von 8-Hydroxychinaldin

Komplementär zu den beschriebenen Chinaldinsäuresystem wurde die Überlegung angestellt, ob ein weiterer Substituent, z.B. ein Phenolat, durch Chelatisierung einen positiven Einfluss auf die Enantioselektivität sowohl in Bezug auf die asymmetrische 1,4-Addition mit Cu-NHC-Komplexen als auch für etwaige Metathesekatalysatoren haben könnte. Das zugrundeliegende Prinzip war dabei, ausgehend vom kostengünstig erhältlichen 8-Hydroxychinaldin (**68**) einen entsprechenden NHC analog der racemischen Syntheseroute von **59** herzustellen (Schema 35).



Schema 35: Synthesekonzept für Imidazoliumsalz **70**.

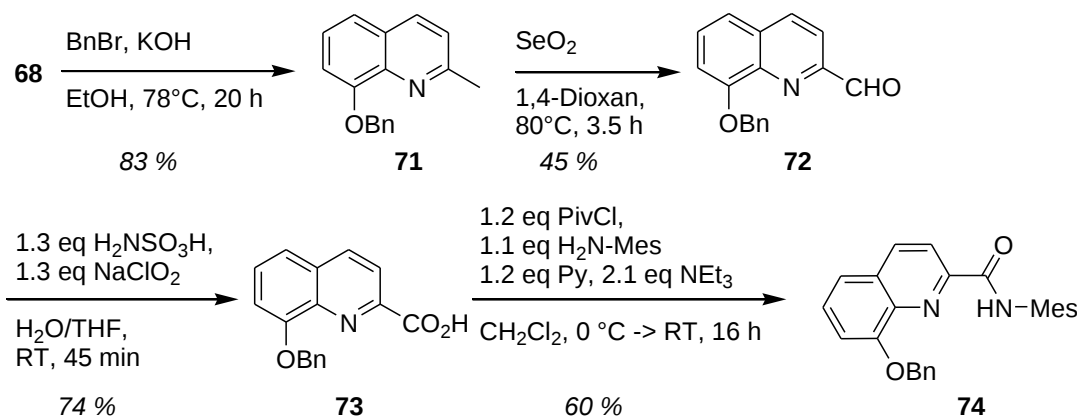
Die Phenolfunktion ließe sich dabei auch als Ausgangspunkt für weitere Derivatisierungen verwenden. So wäre eine Triflierung mit anschließender metallkatalysierter Kupplung zu

einer Vielzahl von Resten X in nächster Nähe des reaktiven Zentrums denkbar (Schema 36). Gegebenenfalls könnte eine solche Kupplung auch auf einer früheren Synthesestufe durchgeführt werden.



Schema 36: Beispiel für eine mögliche Funktionalisierung von **70**.

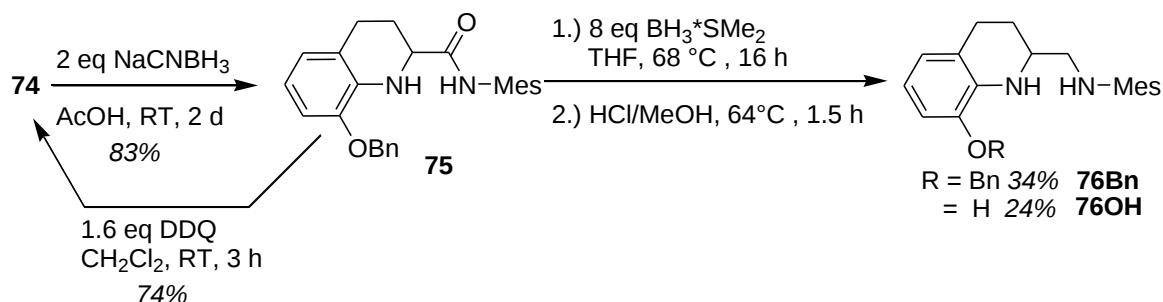
Die Synthese der benzylgeschützten 8-Hydroxychinaldinsäure **73** gelang auf Grundlage einer literaturbekannten Syntheseroute (Schema 37).^[88] Dabei wurde zunächst die Phenolfunktion von **68** als Benzlyether geschützt, da von einem störenden Effekt des ungeschützten Phenols bei der darauffolgenden Oxidation der Methylgruppe mit SeO₂ berichtet wurde. Die Oxidation zur Carbonsäure **73** wurde gefolgt von einer Amidkupplung mit Mesidin zu **74**.



Schema 37: Synthese von **74**.

Das aromatische System des Heterozyklus wurde als nächstes mit NaCNBH₃ in guter Ausbeute zu **75** reduziert. Da man diese Transformation auch theoretisch enantioselektiv ausführen könnte, war es von Interesse, ein Verfahren für die Oxidation von **75** zu **74** zu finden. Damit ließe sich ein durch eine kinetische Racematspaltung erhaltenes unerwünschtes Enantiomer wieder in das achirale Vorgängermolekül **74** umwandeln. Die entsprechende

Oxidation ließ sich erfolgreich mit DDQ durchführen und führte ohne Optimierung in akzeptabler Ausbeute zu **74**. Die nun folgende Reduktion des Amids **75** mit Boran-Dimethylsulfidkomplex gefolgt von saurer Aufarbeitung mit HCl-gesättigtem MeOH führte teilweise zur Entschützung des Benzylethers. Dabei konnten beide Produkte mittels Säulenchromatographie isoliert werden (Schema 38).



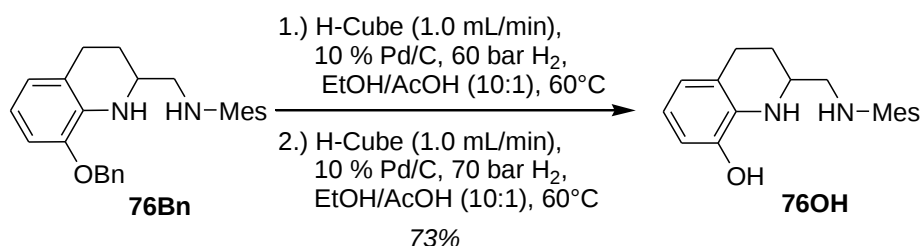
Schema 38: Reduktion des Amids **75**.

Versuche, den Benzylether von **76Bn** zu entschützen, schlugen zunächst fehl. Weder der Einsatz hoher Wasserstoffdrücke noch alternative Entschützungsbedingungen führten zum gewünschten Ergebnis (Tabelle 7).

Nr.	Bedingungen
1	10 % Pd/C, 15 bar H ₂ , iPrOH/MeOH (1:1), RT, 16 h.
2	10 % Pd/C, 50 bar H ₂ , MeOH, RT, 16 h.
3	10 % Pd/C, 50 bar H ₂ , MeOH/AcOH (2:1), RT, 16 h.
4	15 eq NaI, 15 eq TMSCl, MeCN, 60 °C, 16 h.
5	4 eq PhNH ₂ , 3 eq AlCl ₃ , DCM, RT, 3 h.
6	TFA, DCM, RT, 2.5 d
7	H-Cube (1.0 ml/min), 10 % Pd/C, 1 bar H ₂ , EtOH/AcOH (2:1), 60 °C.

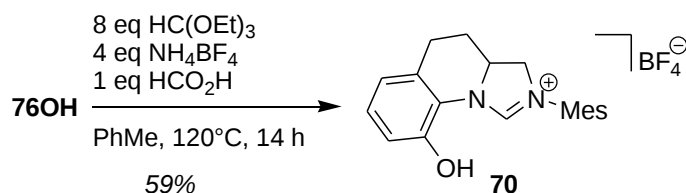
Tabelle 7: Versuche zur Umsetzung von **76Bn** zu **76OH**.

Erst die Verwendung relativ drastischer Hydrierungsbedingungen mit Hilfe eines H-Cubes führten nach zwei aufeinanderfolgenden Durchläufen zu einer erfolgreichen Entschützung zu **76OH** in 73% Ausbeute (Schema 39).



Schema 39: Erfolgreiche Entschützung von **76Bn** unter Verwendung des H-Cubes.

Die Synthese des Tetrafluoroborats erfolgte analog zu den bereits in dieser Arbeit beschriebenen Systemen (Schema 40). Kristalle mit ausreichender Qualität für eine Kristallstruktur konnten für das **70** analoge Triflat **70-OTf** erhalten werden (Abbildung 25). Man sieht, dass die Phenolfunktionalität sich sehr nahe dem Carbenvorläufer befindet und ein vielversprechendes System für bidentate NHCs darstellen könnte.



Schema 40: Synthese des Tetrafluoroborats **70**.

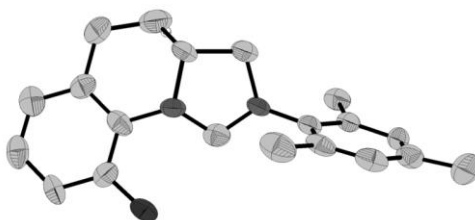


Abbildung 25: Kristallstruktur von **70-OTf**.

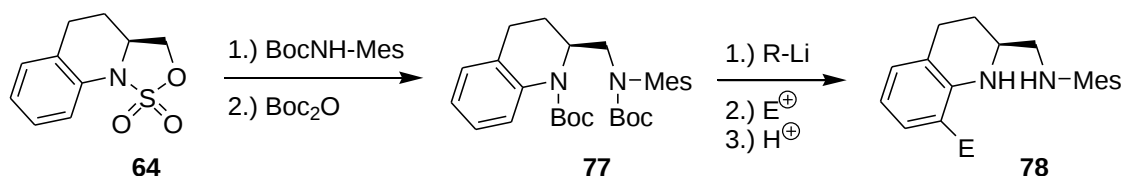
Ausgehend von diesem System könnten racemische Metathesekatalysatoren synthetisiert werden und deren Reaktivität getestet werden. Sollte das neue System vielversprechende Ergebnisse bezüglich dessen Reaktivität zeigen, so wäre ein enantiomerenreiner Zugang denkbar. Dies könnte sowohl enzymatisch analog **55** als auch durch asymmetrische Reduktion eines der Zwischenprodukte geschehen. So konnte zum Beispiel das strukturell verwandte 2-Methylchinolin sowohl mit Hilfe des *Noyori*-Systems,^[89] Phosphin-Liganden^[90] als auch chiralen Brönstedtsäuren^[91] mit exzellenten Enantioselektivitäten reduziert werden.

2.5 Zusammenfassung

Es wurden verschiedene Zugangsarten zum racemischen Imidazoliumsalz **rac-59** getestet. Es konnte gezeigt werden, dass die Enantiomerenanreicherung mittels Bildung diastereomerer Salze ausgehend von **rac-57** und **rac-58** nicht erfolgsversprechend war. Gleiches galt für die kovalent gebundenen Diastereomere auf Mentholbasis **62**.

Ein verbesserter Syntheseweg konnte für das racemische Chinaldinsäure-System entwickelt werden. Diese von Axel Kannenberg weiterentwickelte Synthese ermöglichte es kürzlich, die gewünschten Katalysatoren des Typ **15** mit Enantiomerenreinheiten >99 % herzustellen.^[87] Dies wurde sowohl durch den Verzicht auf eine Amidreduktion mit Boranen als auch durch die Möglichkeit der Enantiomerenanreicherung des Sulfamidats **64** mittels wiederholter Umkristallisation erreicht.

Es wurde der neue NHC-Vorläufer **70** mit einer racemischen Syntheseroute hergestellt. Dieser könnte sowohl für künftige bidentate Metathesekatalysatoren als auch für andere Aufgaben im Bereich der homogenen Katalyse Verwendung finden. Desweiteren wäre zu diesem Ligandentyp auch ein anderer Zugang denkbar. Ausgehend von der Sulfamidatöffnung von **64** könnte man dieses in situ mit einer zweiten Boc-Schutzgruppe versehen und für eine *ortho*-Lithiierung einsetzen (Schema 41). Dieses Vorgehen hätte mehrere Vorteile: Man könnte das bereits bewährte Verfahren zur Enantiomerenanreicherung der Vorstufe **55** verwenden. Desweiteren ist der direkte Einbau verschiedenster Funktionalitäten möglich, ohne den Umweg über eine *O*-basierte Funktionalität gehen zu müssen. Da außerdem bereits eine Boc-Schutzgruppe in dem intermediären Ringöffnungsprodukt vorhanden ist, könnte man diese zusammen mit der neu eingeführten, zweiten Boc-Gruppe abspalten, so dass lediglich ein zusätzlicher Syntheseschritt anfällt.



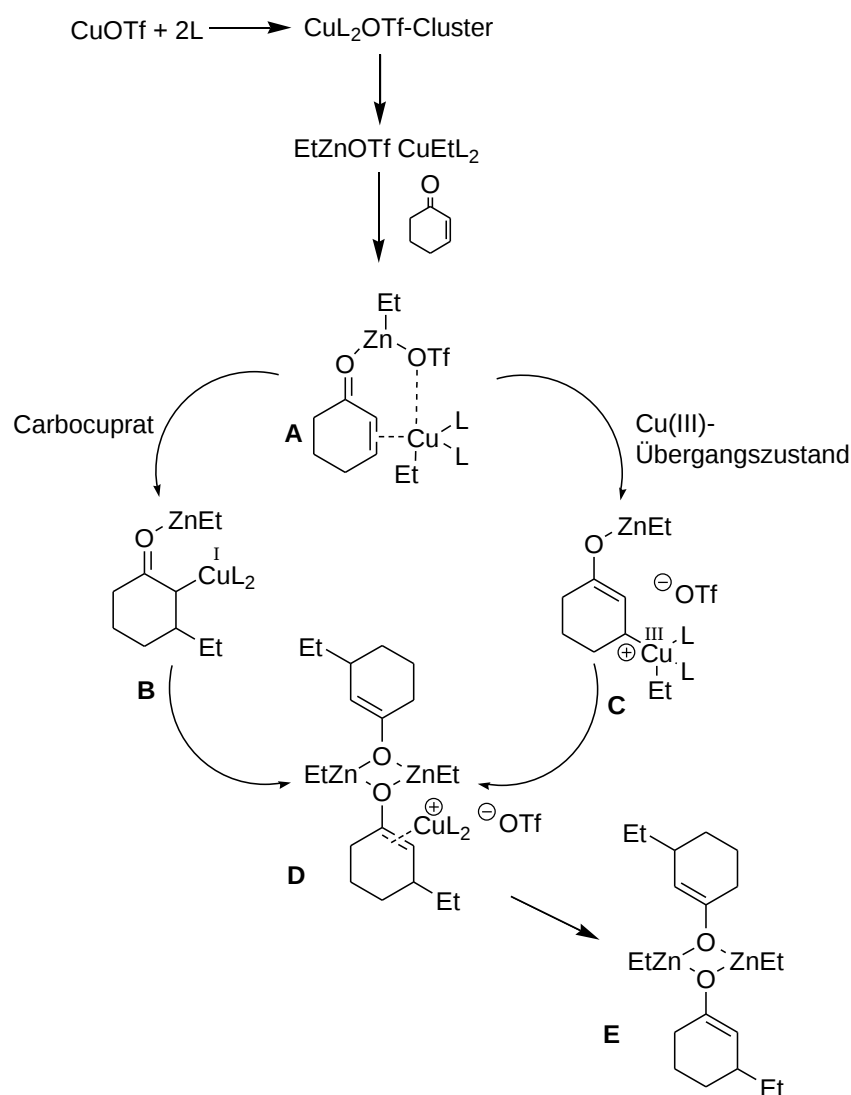
Schema 41: Möglicher Zugang zu einem C-8-funktionalisierten Hydrochinolin **78**.

3. Aminosäurebasierte NHC-Liganden in der asymmetrischen 1,4-Addition

3.1 Zielstellung und Konzept

Die enantioselektive Addition von Nucleophilen an α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen ist eine Methode von herausragender Bedeutung zu Generierung neuer Stereozentren.^[92,93] Schon früh wurden Dialkylzink-Reagenzien unter Cu-Katalyse als Nucleophile eingesetzt, da sie sich gegenüber einer Vielzahl von funktionellen Gruppen tolerant zeigen und kaum unkatalysierte Reaktionen mit ungesättigten Carbonylverbindungen eingehen. Diese geringe Reaktivität in Abwesenheit von Liganden^[94] führte zu einem sprunghaften Anstieg der Zahl an bekannten Phosphor-basierten Liganden,^[95] welche sich wiederum als besonders effektiv für die asymmetrische 1,4-Addition mit Zn-Verbindungen herausgestellt hatten.

Mechanistisch wird davon ausgegangen, dass zunächst ein Alkyltransfer auf das Kupferzentrum stattfindet (Schema 42). Dieser wird gefolgt von einer Koordination des Zinks an den Carbonylsauerstoff, während das Kupfer einen π -Komplex mit der Doppelbindung des Enons bildet. Dabei wäre auch eine weitere Koordination von Diethylzink an Intermediat **A** denkbar.^[92] Vom bimetallisch verbrückten Komplex **A** ausgehend ist nun sowohl ein Alkyltransfer über ein Cupration **B** als auch ein oxidative Addition – reduktive Eliminierungsmechanismus über Cu(III)-Enolat **C** denkbar. Unabhängig vom Reaktionsweg bildet sich am Ende nach Abspaltung des Kupfers aus Enolat **D** das thermodynamisch stabile Dimer **E**.



Schema 42: Vermuteter Katalysezyklus der Cu-katalysierten Diethylzinkaddition.^[93]

Neben P-basierten Liganden können ebenso NHC-Liganden eingesetzt werden, um die Addition von Dialkylzinkverbindungen zu ermöglichen.^[96] So wurden von *Alexakis et al* schon früh NHCs wie z.B. **79** eingesetzt, welche ihre Chiralität Stereozentren an der *N*-Seitenkette verdanken (Abbildung 26).^[97] Dabei erreichten diese Liganden jedoch nur moderate Enantioselektivitäten. So lieferte **79** bei der Umsetzung von Cyclohexanon (**H6**) mit Diethylzink das gewünschte Produkt mit 54% *ee*.

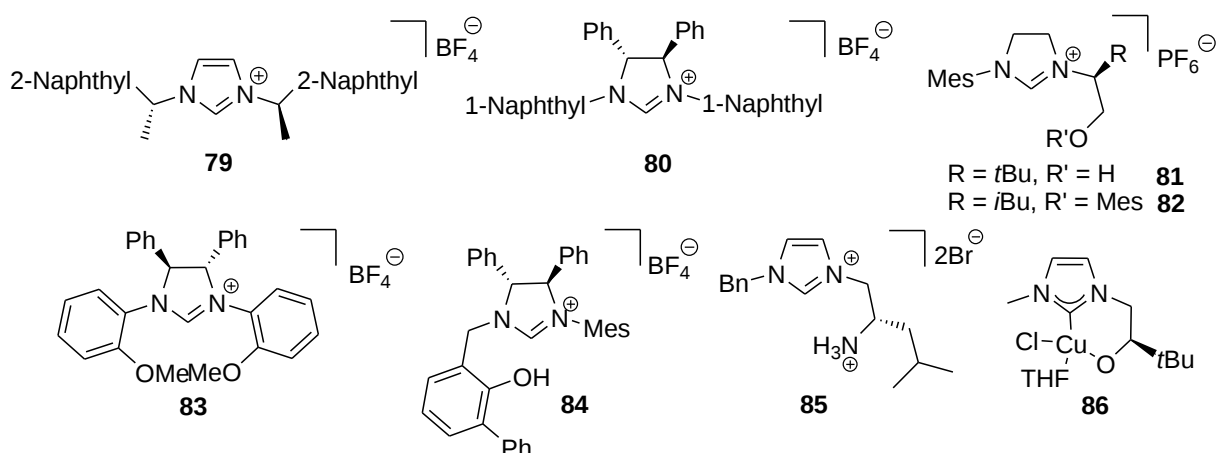


Abbildung 26: Eine Auswahl bekannter NHC-Systeme für die asymmetrische 1,4-Addition.

Bei weiteren Liganden von *Alexakis* war das NHC-Rückgrat die Quelle der Stereoinformation. Bei der Addition von Ethylmagnesiumbromid an 3-Methylcyclohexanon **M6** konnte **80** einen Enantiomerenüberschuss von 73% erzielen.^[98] Die am weitesten verbreitete Klasse ist jedoch die der bidentaten NHCs. Es sind viele mögliche Chelate in der *N*-Seitenkette bekannt. Vor allen Dingen sauerstoffbasierte Funktionalitäten wie Alkoholate (**81**; je nach Substrat bis zu 96 % *ee*),^[99] Mesylate (**82**; 83% *ee* für **H6**)^[100,101], Ether (**83**; 80% *ee* für **M6**)^[102] sowie Phenolate (**84**; bis 97% *ee* bei linearen Systemen) wurden eingesetzt, aber auch andere Funktionalitäten, wie z. B. Amine (**85**, 61% *ee* für **H6**)^[103], sind bekannt.^[104] Sogar die entsprechenden Cu-Komplexe eines Alkoholat-basierten Bidentaten NHCs konnten isoliert und in der Diethylzinkaddition an **H6** eingesetzt werden (**86**; 51% *ee*).^[105]

Die Generierung des Cu-Komplexes erfolgt meist *in situ* durch Deprotonierung des Imidazoliumsalzes. Dies kann durch eine externe Base, wie z. B. BuLi, geschehen. Verwendet man die stark basischen Grignardverbindungen an Stelle von Alkylzinkreagenzien, so sind diese ausreichend basisch, um das Imidazoliumsalz zu deprotonieren. Eine attraktive Alternative zur Bildung der Cu-Komplexe bietet die Ummetallierung von Silbercarbenkomplexen mit Cu-Salzen.^[106-110] Die gängigste Synthesemethode zur Generierung von Ag-NHC-Komplexen, welche meist deutlich stabiler als ihre Cu-Analoga sind, ist die Umsetzung des entsprechenden Imidazoliumsalzes mit Silber(I)-Oxid. Neben der besseren Reproduzierbarkeit und der kleineren Anzahl möglicher Fehlerquellen durch Verzicht auf den Deprotonierungsschritt werden oft auch höhere Enantioselektivitäten mit Hilfe von Ag-NHC-Komplexen erhalten. So liefern zum Beispiel **87** mit 62% und **88** mit 69% geringfügig bessere Enantiomerenüberschüsse als vergleichbare Imidazoliumsalze, die *in situ* deprotoniert wurden (Abbildung 27).^[97, 111]

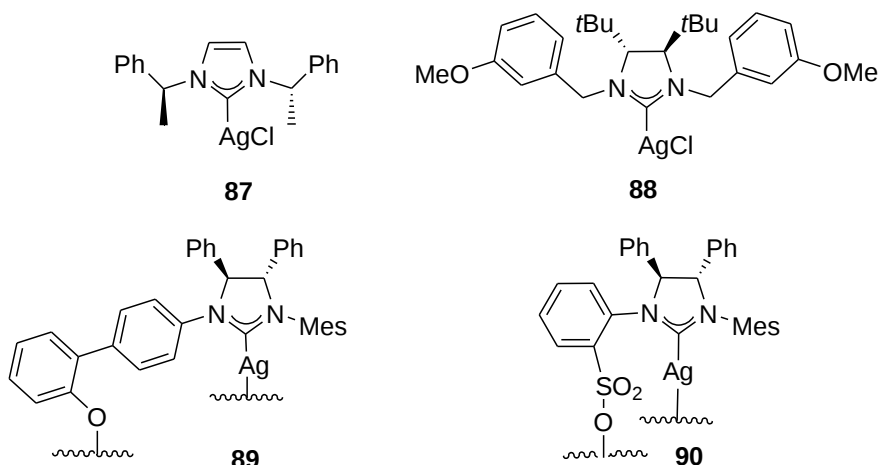
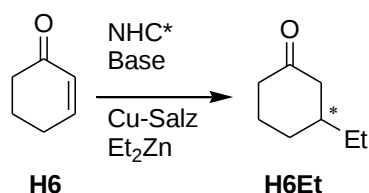


Abbildung 27: Erfolgreich in der asymmetrischen 1,4-Addition eingesetzte NHC-Ag-Komplexe.

Als bis jetzt effizienteste Katalysatoren haben sich jedoch dimere NHC-Ag-Komplexe der *Hoveyda*-Gruppe erwiesen. So konnte mit dem phenolatbasiertem **89**^[112,113] sowie dem Sulfonat **90**^[114] exzellente *ee*-Werte von bis zu 97% bei einer Vielzahl von Substraten erreicht werden. Auch für die asymmetrische allylische Alkylierung (AAA) konnten sie erfolgreich eingesetzt werden.^[115,116] Somit wurde in den letzten Jahren eine Vielzahl chiraler NHC-Liganden für die asymmetrische 1,4-Addition beschrieben.

Die Aufgabenstellung war es nun, das bestehende Spektrum Cu-NHC-Komplexen für die asymmetrische 1,4-Addition um die neuartigen NHC-Liganden auf aminosäurebasis zu erweitern. Als das in der Literatur am häufigsten verwendete System wurde die Addition von Diethylzink an Cyclohexanon (**H6**) als Testsystem gewählt. Abgesehen von einer chiralen ionischen Flüssigkeit^[117] gab es zu diesem Zeitpunkt meines Wissens nach noch keine NHC-Komplexe auf Valin- oder *tert*-Leucin-Basis, welche in der asymmetrischen Synthese eingesetzt wurden.



Schema 43: Addition von Diethylzink an **H6** katalysiert durch chirale NHC-Cu-Komplexe.

Zunächst sollte ein neuer Ligand hergestekkt werden, um die Reaktionsbedingungen der 1,4-Addition zu optimieren. Als nächster Schritt sollten parallel weitere aminosäurebasierte NHC-Liganden hergestellt und mit den optimierten Bedingungen getestet werden. Dabei ließen sich verschiedene Parameter variieren: Variation des Rückgratsubstituenten R sowie die Verwendung unterschiedlich R'-substituierter Aromaten sollten einen Einblick auf die Einflüsse der sterischen Faktoren auf die Enantioinduktion liefern. Der R''-Seitenarm an der N'-Position wiederum könnte vor allem in Hinsicht auf verschiedene chelatisierende Funktionalitäten hin modifiziert werden. Aus den Ergebnissen der Additionen sollten abschließend Rückschlüsse auf die Natur der für die erfolgreiche Übertragung der Stereoinformation nötigen Strukturelemente gezogen werden.

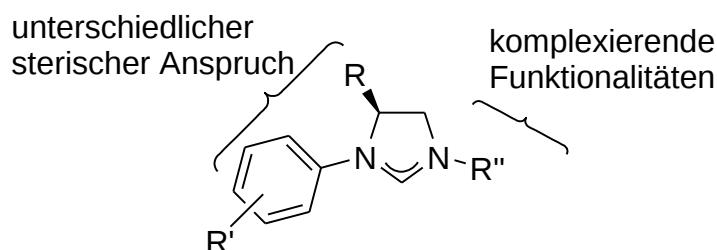
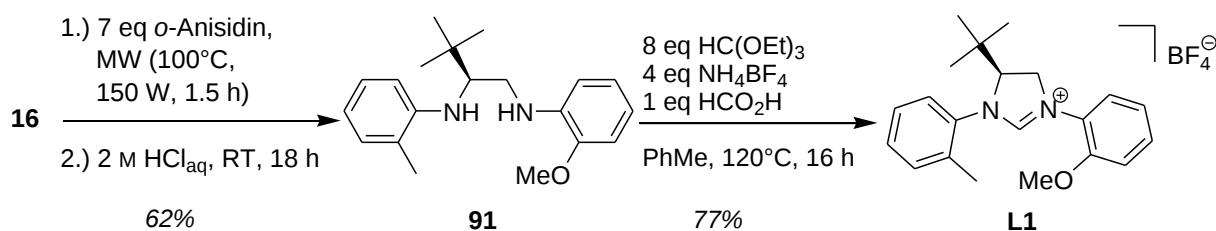


Abbildung 28: Zu variierende Positionen bei der Synthese neuer NHC-Liganden.

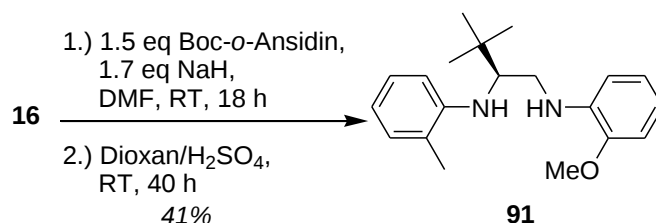
3.2 Synthese eines Modell-Liganden

Sulfamidat **16**, welches als Ausgangspunkt der Synthese diente, konnte, wie bereits in Kapitel 1.2 beschrieben, hergestellt werden (Schema 5). Die folgende Öffnung von **16** wurde zunächst mit *ortho*-Anisidin durchgeführt. Dieses wurde als besonders vielversprechend im Vergleich zu den bereits literaturbekannten Systemen angesehen (Schema 44), da es mit seiner Etherfunktionalität über eine chelatisierende und gleichzeitig chemisch relativ inerte Gruppierung verfügt. Die Synthese erfolgte durch lösen von **16** in *ortho*-Anisidin und erhitzen in einer Mikrowelle gefolgt von saurer Abspaltung der bei der Öffnung des Sulfamidats entstehenden Sulfaminsäure.



Schema 44: Synthese von **L1**.

Im Verlaufe der Arbeit zeigte sich aufgrund von Arbeiten *Daniel Rosts*, dass die Öffnung mit Boc-geschützten und zuvor deprotonierten Anilinderivaten bessere Ausbeuten liefert und keine Mikrowelle benötigt.^[55] Analog dazu lässt sich auch Boc-geschütztes *ortho*-Anisidin für die Sulfamidatöffnung verwenden (Schema 45). Dies erfolgte mit 41 % Ausbeute (nicht optimiert). Als Hauptursache für die niedrige Ausbeute wurde die zu diesem Zeitpunkt noch nicht optimierte Methode zur Boc-Entschützung angesehen. So führte die für **21** eingesetzte Verwendung von TFA in dem Fall zu deutlich besseren Ergebnissen als das Dioxan/Schwefelsäure-System (siehe Kapitel 1.1).



Schema 45: Alternativer Zugang zu **91**.

Der Ringschluss zum Tetrafluoroborat **L1** erfolgte gemäß der schon bereits in Kapitel 2.1 erwähnten Standardvorschrift. Auf gleichem Weg konnte auch das Cl-Analogon von **L1** hergestellt werden (Ausbeute 37%, nicht optimiert).

3.3 Optimierung der 1,4-Addition

Nachdem mit **L1** nun der erste NHC-Ligand erfolgreich synthetisiert worden war, sollte dieser nun zur Optimierung der Reaktionsbedingungen für die asymmetrische 1,4-Addition von Diethylzink an **H6** eingesetzt werden. Dabei wurde der NHC-Ligand samt Cu-Salz im Lösungsmittel vorgelegt und *in situ* mit *n*-BuLi bei -78°C deprotoniert. Nach Aufwärmen auf RT wurde bis zur gewünschten Reaktionstemperatur gekühlt, das Metallorganyl langsam zugetropft und nach 15 min das Substrat zugegeben. Die Ausbeute wurde mittels GC/MS, die Enantiomerenüberschüsse mittels chiraler GC bestimmt (Abbildung 29).

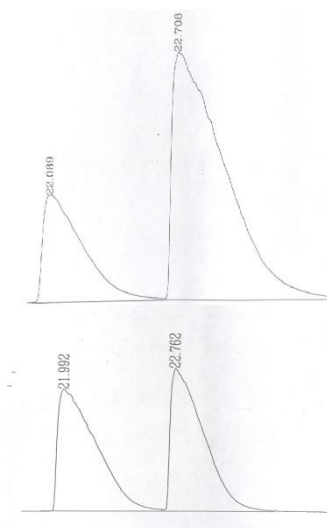


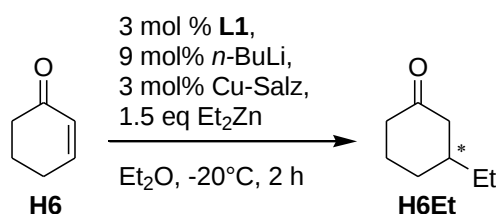
Abbildung 29: Beispiel für ein GC-Spektrum von **H6Et** (oben: 52% ee; unten: Racemat); Bestimmt mit einer chiralen Lipodex E-Säule.

3.3.1 Variation der Kupfersalze

Zuerst wurde die verwendete Cu-Quelle variiert. Die Art des eingesetzten Cu-Salzes hatte einen deutlichen Einfluss auf die Enantioselektivität, während die Umsätze bei allen betrachteten Salzen sehr hoch blieben (Tabelle 8). Bezüglich der Oxidationszahl von Kupfer ließ sich kein Trend erkennen: sowohl in der Gruppe der Cu(I)-Salze (Einträge 1, 2, 5) als auch der Cu(II)-Salze (Einträge 3, 4, 6) wurden gute und schlechte Enantioselektivitäten beobachtet. Dies kann sowohl durch unterschiedliche Löslichkeit als auch Unterschiede im

Reduktionsverhalten (CuII-Spezies werden durch die Alkylzinkreagenzien zu CuI-Spezies reduziert) verursacht worden sein.

Die höchsten *ee*-Werte wurden mit $(\text{CuOTf})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ sowie $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{LiCl}$ erzielt. $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{LiCl}$ hat gegenüber dem äußerst luftempfindlichen und in einer Glovebox zu handhabenden Feststoff $(\text{CuOTf})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ den Vorteil, dass es als Lösung in THF stabil und käuflich erworben werden kann. Deshalb wurde $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{LiCl}$ für die weiteren Untersuchungen verwendet. Um zu Überprüfen, ob die Reaktion auch ohne NHC-Liganden racemisch ablaufen könnte, wurde $(\text{CuOTf})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ in Abwesenheit eines NHC-Liganden eingesetzt, was jedoch zu keinem Umsatz führte. Demnach ist die Komplexierung des Kupfers durch einen NHC notwendig und keine unkatalysierte, racemische Bildung von **H6Et** zu erwarten.

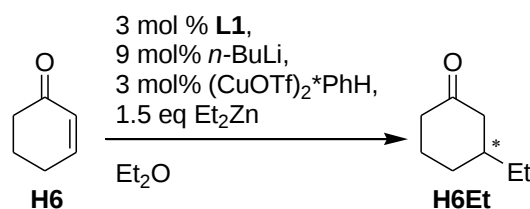


Nr.	Cu-Salz	Umsatz /% ^[a]	<i>ee</i> /% ^[b]
1	$(\text{CuOTf})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$	>98	38
2	$\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{BF}_4$	88	32
3	$\text{Cu}(\text{OTf})_2$	80	19
4	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	87	23
5	CuCl	94	24
6	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{LiCl}$	>98	36

Tabelle 8: Variation des Cu-Salzes; [a] Bestimmt durch GC/MS; [b] Bestimmt durch ^1H -NMR-Spektroskopie.

3.3.2 Variation der Temperatur

Die Auswirkung der Reaktionstemperatur auf die erzielten Enantioselektivitäten wurde als nächstes betrachtet (Tabelle 9). Dabei zeigte sich ein direkter Zusammenhang zwischen Temperatur und erzielten *ee*-Werten. So führte die Erniedrigung der Temperatur auf -78°C zu einer Verbesserung der Enantiomerenüberschüsse auf 45%. Alle weiteren Reaktionen wurden deshalb bei -78°C durchgeführt.

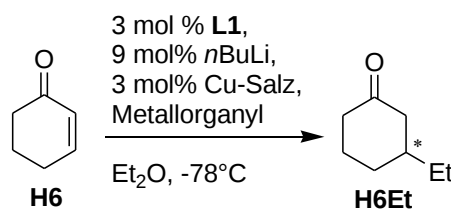


Nr.	<i>T</i> /°C	<i>t</i>	Umsatz /% ^[a]	<i>ee</i> /% ^[b]
1	-78	6 h	>98	45
2	0	1 h	>98	41
3	RT	20 min	>98	39

Tabelle 9: Variation der Reaktionstemperatur; [a] Bestimmt durch GC/MS; [b] Bestimmt durch ¹H-NMR-Spektroskopie.

3.3.3 Variation des Metallorganyls

Die Variation der verwendeten Diethylzinkmenge führte nur zu geringfügigen Veränderungen bezüglich der Enantioselektivität, welche sich im Bereich der zu erwartenden Schwankungen befinden (Tabelle 10). Bei Verwendung sehr geringer Et₂Zn-Überschüsse konnte kein vollständiger Umsatz erzielt werden, auch wenn eine geringfügige Erhöhung der Enantioselektivität beobachtet wurde (Eintrag 2). Die Verwendung von stärker Lewis-sauren Et₃Al anstelle des entsprechenden Zink-Organyls führte bei -78°C nicht nur zu schwachen Umsätzen sondern auch zu einem nahezu racemischen Produktgemisch (Eintrag 3). Angesichts der geringen Unterschiede der erhaltenen Enantiomerenüberschüsse mit 1.1 bzw. 2.0 eq Et₂Zn im Vergleich zu 1.5 eq, wurde für die weitere Optimierung die Verwendung von 1.5 eq Et₂Zn beibehalten.

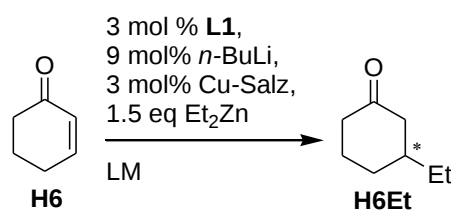


Nr.	t /h	Cu-Salz	Metallorganyl	Umsatz /% ^[a]	ee /% ^[b]
1	5	(CuOTf) ₂ •C ₆ H ₆	2.0 eq Et ₂ Zn	>98	49
2	5	(CuOTf) ₂ •C ₆ H ₆	1.1 eq Et ₂ Zn	76	51
3	26	CuCl ₂ •2LiCl	3.0 eq Et ₃ Al	30	6

Tabelle 10: Variation des Metallorganyls; [a] Bestimmt durch GC/MS; [b] Bestimmt durch ¹H-NMR-Spektroskopie.

3.3.4 Variation des Lösungsmittels

Als letzter Parameter für die allgemeinen Reaktionsbedingungen wurde das Lösungsmittel variiert (Tabelle 11). Toluol, welches aufgrund seines Schmelzpunktes bei -20°C eingesetzt wurde, zeigte nur geringere Enantiomerenüberschüsse als Diethylether. Ebenso alle bei -78°C durchgeführten Testreaktionen mit anderen Ethern wie THF, DME oder 2-MeTHF führten zu schlechteren Enantiomerenüberschüssen sowie Umsätzen (Einträge 2-4). Insbesondere der Einsatz von DME bedingte nur sehr geringe Umsätze und *ee*-Werte. Dichlormethan zeigte ebenfalls niedrige Umsätze bei nahezu racemischem Produkt (Eintrag 5). 1,4-Dioxan konnte nur bei RT eingesetzt werden und führte bei mäßigem Umsatz zu nicht zufriedenstellenden Enantiomerenüberschüssen (Eintrag 6). Die Reaktion in Hexafluorobenzol zeigte nahezu keinen Umsatz und sehr geringe *ee*-Werte (Eintrag 7). Damit zeigte sich, dass Diethylether für diese Reaktion bereits das beste Lösungsmittel war.



Nr.	<i>T</i> / °C	<i>t</i> / h	Cu-Salz	LM	Umsatz / % ^[a]	<i>ee</i> / % ^[b]
1	-20	2	(CuOTf) ₂ •C ₆ H ₆	Toluol	>98	33
2	-78	5	CuCl ₂ •2LiCl	THF	60	27
3	-78	5	CuCl ₂ •2LiCl	DME	10	10
4	-78	5	CuCl ₂ •2LiCl	2-MeTHF	65	33
5	-78	5	CuCl ₂ •2LiCl	DCM	24	6
6	25	0.5	CuCl ₂ •2LiCl	Dioxan	54	36
7	25	0.5	CuCl ₂ •2LiCl	C ₆ F ₆	<2	22

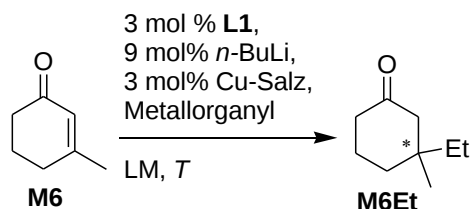
Tabelle 11: Variation des Lösungsmittels; [a] Bestimmt durch GC/MS; [b] Bestimmt durch ¹H-NMR-Spektroskopie.

3.3.5 Variation des Substrats

Um eine größere Bandbreite an Substraten zu untersuchen, sollten auch Cyclopentenon sowie 3-Methylcyclohexenon (**M6**), welches nach 1,4-Addition ein quartäres Stereozentrum liefern würde, als Substrate getestet werden. Die Umsetzung von Cyclopentenon mit Diethylzink verlief zwar erfolgreich, allerdings konnte das entstehende Enantiomerengemisch nicht auf der vorhandenen Lipodex E-Säule mittels GC getrennt werden.

Die Reaktion von **M6** erfolgte nur mit äußerst geringem Umsatz und niedrigen Enantiomerenüberschüssen (Tabelle 12; Eintrag 3). Um den Umsatz zu erhöhen, wurde nun Triethylaluminium als Reagenz eingesetzt. Aufgrund der erhöhten Lewis-Acidität von Al im Vergleich zu Zn lassen sich die demnach reaktiveren Alkylaluminiumverbindungen auch für sterisch stark gehinderte Substrate einsetzen.^[93] Es konnten zwar deutlich höhere Umsätze mit Et₃Al erzielt werden, aber es wurde auch wie schon bei der entsprechenden Umsetzung von **H6** nur ein minimaler Enantiomerenüberschuss erzielt (siehe Kapitel 3.3.3). Aufgrund dieser Resultate war davon auszugehen, dass die Umsetzung von **M6** mit Dialkylzinkreagenzien mit Liganden wie **L1** zu keinen zufriedenstellenden Umsätzen führen würde, während mit

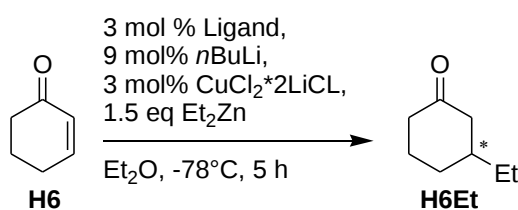
Aluminiumreagenzien keine hohen Enantiomerenüberschüsse zu erwarten wären. So wurden Tests mit weiteren Liganden auf das **H6**-System beschränkt.



Nr.	T / °C	t / h	Cu-Salz	LM	Metallorganyl	Umsatz / % ^[a]	ee / % ^[b]
1	-78	5	CuCl ₂ •2LiCl	Et ₂ O	1.5 eq Et ₂ Zn	0	-
2	-78	5	CuCl ₂ •2LiCl	THF	1.5 eq Et ₂ Zn	0	-
3	-20	2	(CuOTf) ₂ •C ₆ H ₆	Et ₂ O	1.5 eq Et ₂ Zn	2	29
4	-78	26	CuCl ₂ •2LiCl	Et ₂ O	3 eq Et ₃ Al	90	8

Tabelle 12: Verwendung von **M6** als Substrat; [a] Bestimmt durch GC/MS; [b] Bestimmt durch ¹H-NMR-Spektroskopie.

Unter Berücksichtigung der erzielten Resultate standen nun optimierte Reaktionsbedingungen zur Verfügung, um weitere an **L1** angelehnte NHC-Liganden für die Umsetzung von **H6** zu testen (Schema 46).

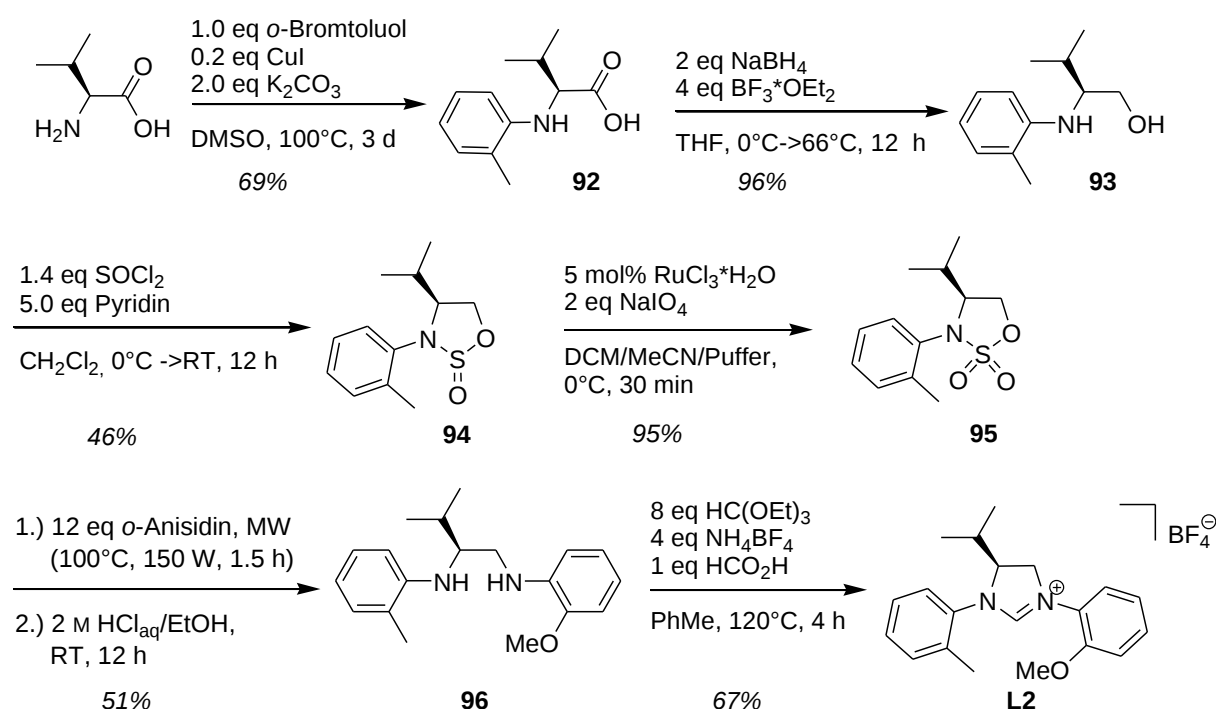


Schema 46: Optimierte Bedingungen für die 1,4-Addition an **H6**.

3.4 Synthese weiterer NHCs für die 1,4-Addition

3.4.1. Variation des Rückgrats

Um den Einfluss des NHC-Rückgratsubstituenten zu untersuchen, wurde eine Reihe von Liganden auf Valinbasis hergestellt.^[118] Die Syntheseroute wurde analog zu **L1** gewählt. Sowohl die Cu-katalysierte Kupplung als auch die nachfolgende Reduktion gelangen mit der gleichen Ausbeute wie schon das *tert*-Leucin-System (Schema 47).

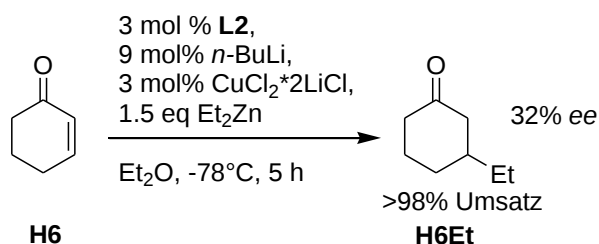


Schema 47: Synthese von **L2** ausgehend von L-Valin.

Die nachfolgende Bildung des Sulfamidits erfolgte nur mit moderater Ausbeute. Vermutlich kam es bei diesem sterisch weniger gehinderten System vermehrt zu Nebenreaktionen. So konnte *Anke Berger* im Verlauf ihrer Arbeiten mit Valin-basierten Verbindungen zeigen, dass niedrigere Reaktionstemperaturen bei manchen Substraten notwendig sein können, um die Bildung von Aziridinen zu vermeiden.^[58] Aufgrund der Tatsache, dass nur geringe Mengen der NHCs für erste Tests hergestellt werden sollten wurde die Reaktion nicht weiter optimiert. Die folgende Oxidation gelang wiederum in sehr guten Ausbeuten und Sulfamidat **95** konnte nach einer einfachen Filtration erhalten werden. Der nucleophile Angriff mit *ortho*-Anisidin

erfolgte erneut mit Hilfe einer Mikrowelle und führte zu **96**, welches daraufhin zum Tetrafluoroborat **L2** umgesetzt wurde.

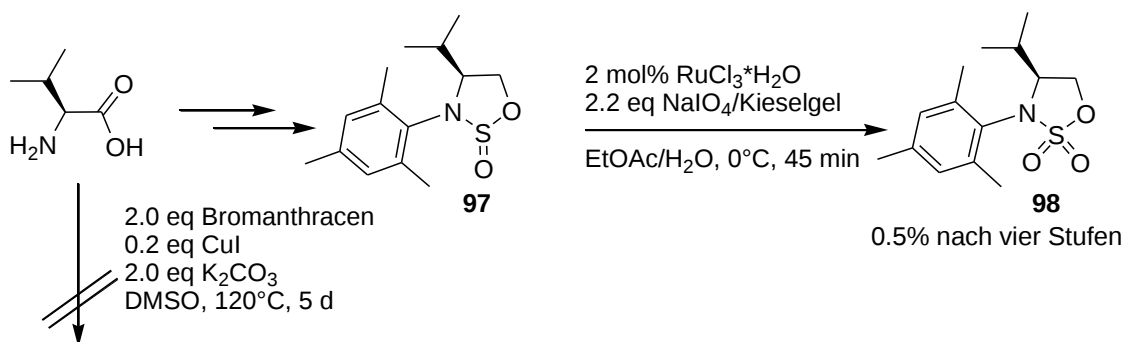
Der Einsatz von **L2** in der 1,4-Addition führte zu deutlich geringeren Enantiomerenüberschüssen als der des analogen **L1** (Schema 48; 32% vs 46% *ee*). Demnach ist von einem positiven Effekt sperriger Rückgratsubstituenten auszugehen.



Schema 48: Einsatz von **L2** in der asymmetrischen 1,4-Addition.

3.4.2 Variation des *N*-Aryls

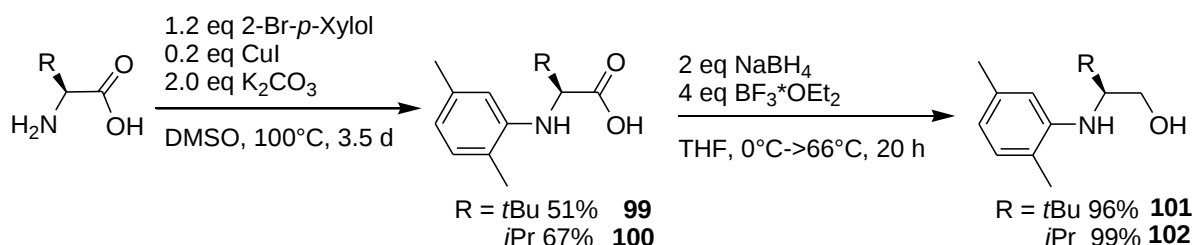
Zur Untersuchung des Einflusses des *N*-Arylsubstitutionsmusters wurden neben 2-Bromtoluol weitere Aromaten an Aminosäuren gekoppelt. Die Kupplung *ortho*-disubstituierter Aromaten an L-Valin erwies sich dabei als nicht möglich bzw. wenig ergiebig (Schema 49). Die Kupplung von Anthracylbromid schlug fehl. Der Einsatz von Mesitylbromid als Kupplungspartner mit Bedingungen analog zu **18** führte nur zu sehr geringen Umsätzen >10% eines nicht erfolgreich zu reinigenden Gemischs. Bei Verwendung von L-*tert*-Leucin an Stelle von L-Valin konnten keine Spuren des Kupplungsproduktes identifiziert werden.



Schema 49: Einsatz von Anthracyl- sowie Mesitylbromid für die Cu-Kupplung.

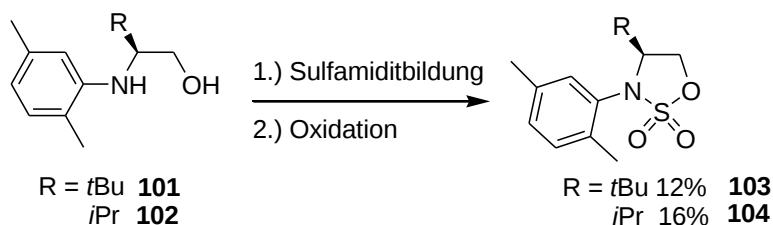
In der Hoffnung, genug Substanz für Testreaktionen mit den aus **98** resultierenden NHCs zu erhalten, wurde zunächst versucht, die Synthese fortzuführen. Erst auf der Stufe des Sulfamidits konnte eine für die Charakterisierung der Substanz ausreichende Reinheit erzielt werden. Da es aber im Folgenden nicht gelang, die Umsätze der Cu-Kupplung zu verbessern, wurde dieser Syntheseweg eingestellt.

Stattdessen wurde nun versucht, 2-Brom-*para*-Xylol einzusetzen. Die Hoffnung war einerseits, durch die freie Position an C-6 eine effiziente Kupplung erreichen zu können und andererseits durch die Methylgruppe an C-5 eine zusätzliche Hinderung der Rotation um die C-N-Achse zu erzielen. Parallel wurde die Synthese zunächst mit *L*-*tert*-Leucin sowie *L*-Valin durchgeführt (Schema 50).



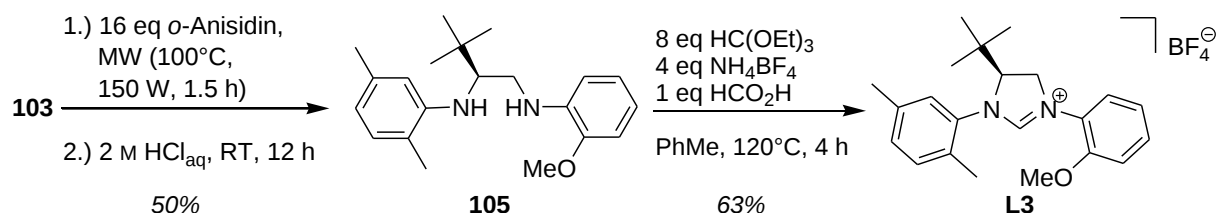
Schema 50: Einsatz von 2-Brom-*para*-Xylol für die Cu-Kupplung.

Während sowohl Kupplung als auch Reduktion gewohnt gute Ergebnisse lieferten, verlief die Bildung des Sulfamidats über zwei Stufen nur in geringen Ausbeuten (Schema 51). In beiden Fällen wurden die Bedingungen nicht weiter optimiert, da lediglich eine geringe Menge des entsprechenden Imidazoliumsalzes für Tests synthetisiert werden sollte.



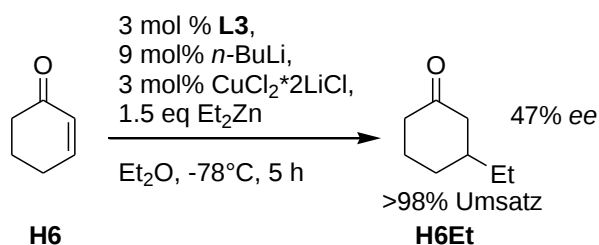
Schema 51: Synthese der Sulfamidate **103** und **104**.

Da die Synthese eines *N*-2,5-Dimethyl-basierten Liganden als ausreichend angesehen wurde, stellte man die Synthese von Folgestufen für **104** ein. Zum Vergleich mit dem als Standard gewählten **L1** wurde abermals *ortho*-Anisidin verwendet, um das Sulfamidat zu öffnen (Schema 52). Der nachfolgende Ringschluss führte zu **L3**.



Schema 52: Synthese von **L3**.

Die unter Verwendung von **L3** erzielten Enantiomerenüberschüsse in der 1,4-Addition entsprachen dem analogen Tolyssystem **L1** (Schema 53). Demnach scheint eine zusätzliche Methylgruppe keinen oder kaum Einfluss auf die Übertragung der Stereoinformation auf das reaktive Zentrum zu besitzen.



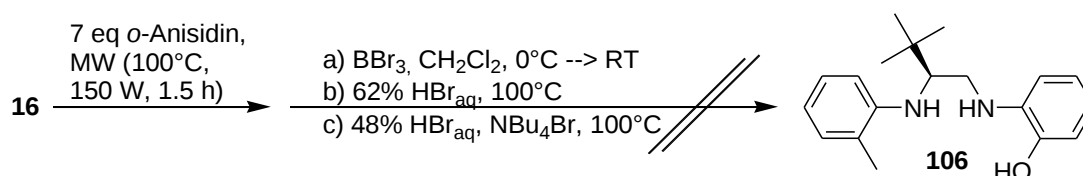
Schema 53: Einsatz von **L3** in der asymmetrischen 1,4-Addition.

3.4.3 Variation der *N'*-Seitenkette

3.4.3.1 Phenolate

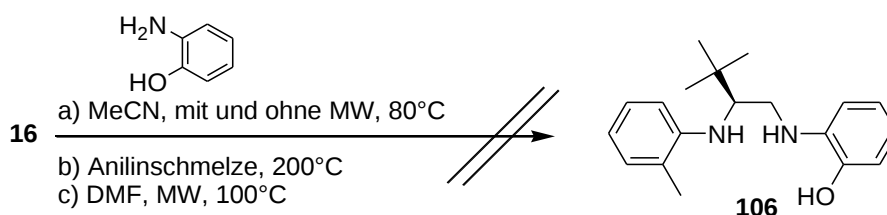
Auf der Suche nach effektiveren Ligandenstrukturen sollte nun der *N'*-Substituent modifiziert werden. Als naheliegendes Ziel wurde zunächst versucht, ein zu **L1** analoges Derivat mit

einem freien Phenol statt eines Methylethers herzustellen. Davon erhoffte man sich eine stärkere Koordinationsfähigkeit des Seitenarms. Da eine saure Abspaltung der intermediären Sulfaminsäure nach der Öffnung von Sulfamidat **16** notwendig war, erschien es vorteilhaft, dazu stark saure Bedingungen einzusetzen, um den Methylether gleich mit zu entschützen. Mehrere Versuche mittels Bromwasserstoffsäure bzw. Bortribromid schlugen jedoch fehl und es konnte lediglich eine Abspaltung der Sulfaminsäure zu **91** beobachtet werden (Schema 54).



Schema 54: Öffnung von **16** mit anschließenden Versuchen zur sauren Etherspaltung.

Als Alternative zu einer Entschützung von **91** wurde die Öffnung des Sulfamidats **16** mit 2-Hydroxyanilin versucht. Dabei führten sowohl Versuche in Lösung mit und ohne Mikrowellenstrahlung als auch Versuche in der Schmelze des 2-Hydroxyanilins zu keiner Öffnung des Sulfamidats (Schema 55). Aufgrund dieser Fehlschläge wurden weitere Syntheseveruche für **106** eingestellt.



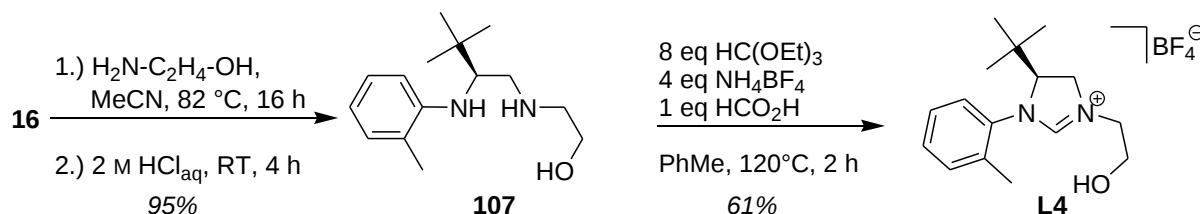
Schema 55: Versuche zur Öffnung von **16** mit 2-Hydroxyanilin.

3.4.3.2 Alkoholate

Bei der Suche nach einem gut komplexierenden und leicht herzustellenden Seitenarm fiel die Wahl auf einen Alkylalkohol. Die Synthese eines NHCs mit Ethanol-Seitenarm galt als sehr erfolgsversprechend, da zum einen Katalysatoren mit derartigem Strukturmotiv bereits in der

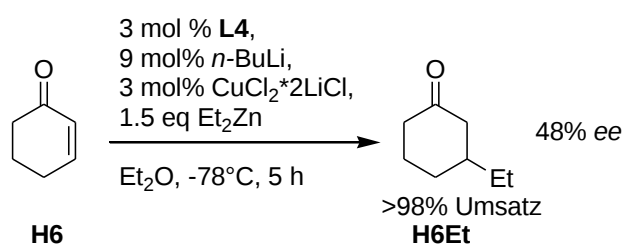
Literatur beschrieben wurden ^[99,105] und außerdem eine nucleophile Sulfamidat-Öffnung mit dem sehr guten Nucleophil Ethanolamin in sehr hoher Ausbeute möglich sein sollte.

Wie vermutet gelang die Ringöffnung des Sulfamidats mit Ethanolamin und **107** konnte in exzellenter Ausbeute erhalten werden (Schema 56). Die Bildung des Tetrafluoroborates **L4** erfolgte in 61% Ausbeute.



Schema 56: Synthese von **L4**.

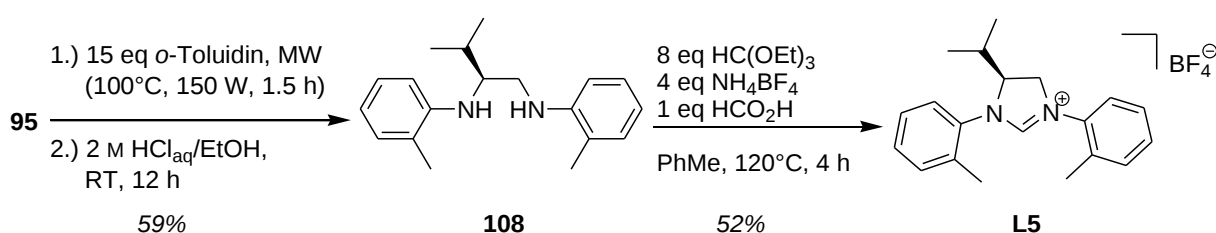
Unter Verwendung der optimierten Reaktionsbedingungen wurde **L4** für die Diethylzinkaddition an **H6** eingesetzt (Schema 57). Die erreichten Enantiomerenüberschüsse entsprachen dabei denen, welche mit **L1** erzielt wurden. Demnach scheint die Art der komplexierenden sauerstoffbasierten Funktionalität keinen großen Einfluss auf die Enantioinduktion zu besitzen.



Schema 57: Einsatz von **L4** in der asymmetrischen 1,4-Addition.

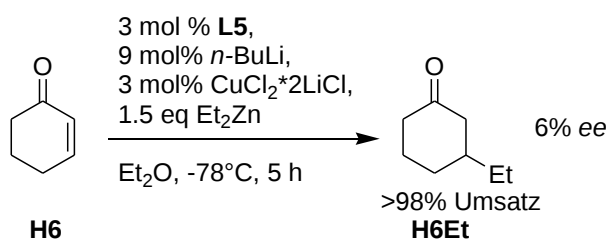
3.4.3.3 Nicht-funktionalisierte Seitengruppen

Um einen Vergleich zu den bisher synthetisierten Liganden mit chelatisierenden Seitenketten herzustellen, wurde im Folgenden ein nicht funktionalisierter *N'*-Ligand gewählt. In Analogie zum *ortho*-Anisidin wurde *ortho*-Toluidin verwendet, welches strukturell dem Anisidin ähnelt, aber keine Funktionalitäten besitzt. Die Synthese zu **108** erfolgte ausgehend von **95** unter Verwendung einer Mikrowelle gefolgt von der Synthese des Imidazoliumsalzes **L5** (Schema 58).



Schema 58: Synthese von **L5**.

Der Einsatz in der asymmetrischen 1,4-Addition zeigte zwar vollständigen Umsatz, aber beinahe keinen Enantiomerenüberschuss (Schema 59). Daraus ließ sich schlussfolgern, dass sich durchaus ein katalytisch aktiver Cu-NHC-Komplex gebildet hat, er aber nur in sehr geringem Maß zur Bildung von Enantiomerenüberschüssen führte. Auch bei Wiederholung der Reaktion wurde dieses Ergebnis bestätigt. Damit zeigt sich, dass bei diesem Ligandensystem ohne eine entsprechende chelatisierende Funktionalität nahezu kein Transfer der Stereoinformation stattfindet.

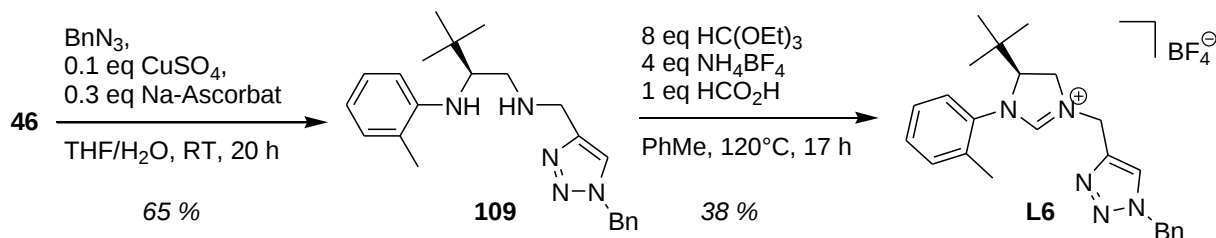


Schema 59: Einsatz von **L5** in der asymmetrischen 1,4-Addition.

3.4.3.4 Triazole

Als weitere chelatisierende Funktionalität in NHCs wurde das Triazol gewählt. Die Verwendung von Triazolen war ein bis dahin nicht bekanntes Strukturmotiv in der 1,4-Addition mit Cu-NHC-Komplexen. Lediglich ein Silbercarbenkomplex mit einem durch die Triazolfunktionalitäten chelatisierten Ag war für die mögliche Anwendung als Vorläufermolekül in der Olefinmetathese-Katalysatorentwicklung bekannt.^[119] Dazu sollte die Öffnung des Sulfamidats mit Propargylamin erfolgen und mit einer Cu-katalysierten Click-Reaktion die Generierung des Imidazoliumringes folgen. Im Falle guter Ergebnisse hinsichtlich der Enantioselektivität des entstehenden NHCs würde diese Route außerdem die Möglichkeit bieten, den NHC an azidfunktionalisierte Polymere anzubinden und so zu immobilisieren (siehe Kapitel 1.7).

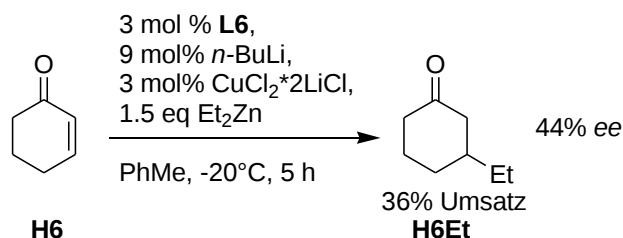
Das alkinfunktionalisierte Diamin **46** wurde mittels einer Cu-katalysierten Click-Reaktion mit Benzylazid zu **109** umgesetzt (Schema 60). Benzylazid wurde als Reaktionspartner gewählt, weil es stabil, käuflich sowie durch die CH₂-Brücke zwischen dem Triazol und dem Phenylring relativ wenig sterische Hinderung auf das Triazol ausübt. Die Click-Reaktion erfolgte mit Hilfe des häufig verwendeten CuSO₄/Natriumascorbat-Systems.^[120] Entgegen der meistens verwendeten Alkohol/Wasser-Gemische als Lösungsmittel erwies sich hier die Verwendung von THF/Wasser im Volumenverhältnis von 1:1 als überlegen, da Substrat und Azid nur eine sehr begrenzte Löslichkeit in Alkoholen zeigten. Das nachfolgend gebildete Imidazoliumsalz **L6** konnte nur in geringer Ausbeute erhalten werden und erwies sich als sehr hygroskopisch



Schema 60: Click-Reaktion zwischen **46** und Benzylazid und Synthese von **L6**.

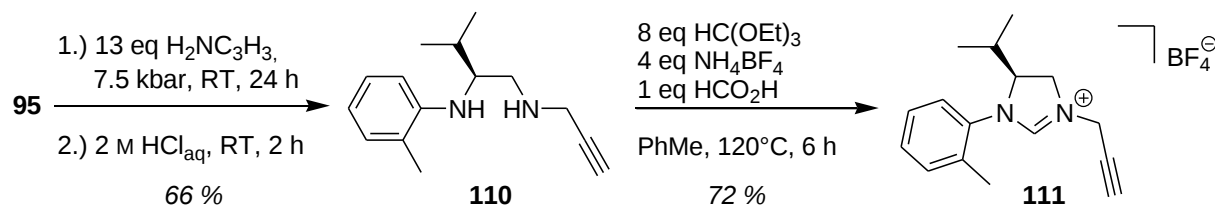
Der Einsatz von **L6** als erster triazolfunktionalisierter NHC in der asymmetrischen 1,4-Addition erwies sich auch als entsprechend problematisch. So führte eine erste

Umsetzung von **H6** in Diethylether zu nur 7% Umsatz und racemischen Produkt. Erst in Toluol konnten moderate Enantiomerenüberschüsse bei geringem Umsatz erzielt werden (Schema 61).



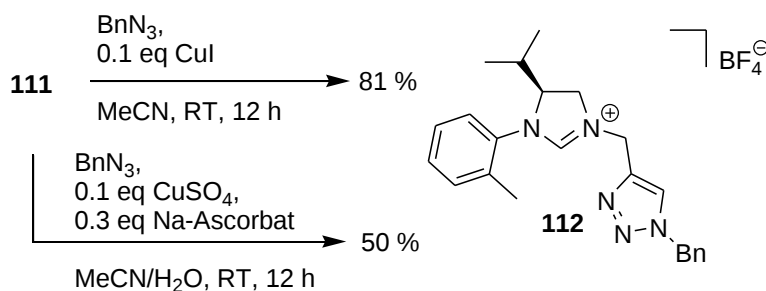
Schema 61: Einsatz von **L6** in der asymmetrischen 1,4-Addition.

Die entsprechenden Triazol-NHCs wurden parallel zu den Arbeiten an **L6** auch auf Valinbasis hergestellt (Schema 62).^[118]



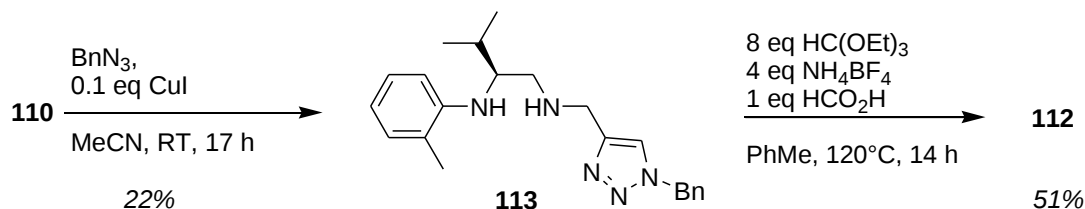
Schema 62: Synthese von **111**.

Für die Umsetzung von **111** erwies sich die Verwendung von wasserfreien Click-Bedingungen überlegen. So konnte mit CuI in MeCN eine gute Ausbeute von 81% erzielt werden, während CuSO₄/Natriumascorbat in Wasser/MeCN nur zu 50% des gewünschten Produktes führte (Schema 63).



Schema 63: Synthese von **112** mittels verschiedener Click-Bedingungen.

Die Synthese über Diamin **113** ausgehend von **110** erwies sich als synthetisch weniger effektiv und lieferte für beide Reaktionen nur geringe Ausbeuten (Schema 64).



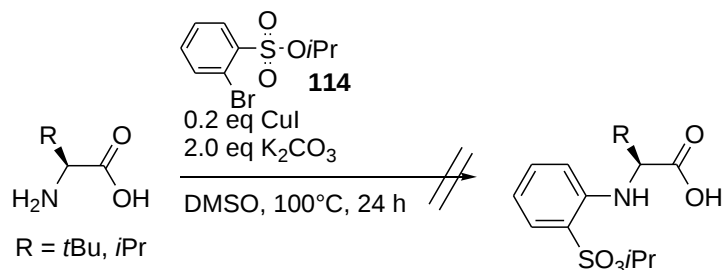
Schema 64: Synthese von **112** ausgehend von Diamin **113**.

Das Imidazoliumsalz **112** erwies sich wie schon **L6** als äußerst hygroskopisch und lieferte in der 1,4-Addition lediglich racemisches Produkt bei 22% Umsatz.

3.4.3.5 Sulfonate

Da Sulfonsäuregruppen mit ihrer zusätzlichen Koordinationsstelle bei Studien der Arbeitsgruppe von Hoveyda besonders gute Ergebnisse erzielten (Abbildung 27),^[114] wurde versucht, einen ebenso Sulfonsäurefunktionalisierten NHC-Liganden herzustellen (Schema 65). Dazu wurde zunächst in Anlehnung an die Arbeiten Hoveydas versucht, den zuvor in guten 82% Ausbeute synthetisierten *ortho*-Bromsulfonsäureisopropylester **114** mittels Cu-Katalyse an Aminosäuren zu kuppeln. Im Verlauf der Reaktion stellte sich heraus, dass es zu einer raschen Spaltung des Sulfonsäureesters kam (qualitativ mittels ESI detektiert). Es erwies

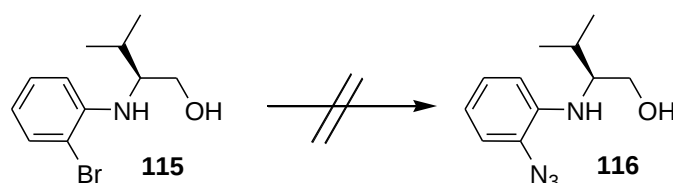
sich als nicht möglich, die entsprechenden Produkte zu isolieren. Versuche, Sulfamidat **95** mit 2-Anilinsulfonsäure unter Verwendung einer Mikrowelle zu öffnen, scheiterten ebenfalls.



Schema 65: Versuchte Cu-katalysierte Kupplung von Aminosäuren mit **114**.

3.4.4 *ortho*-funktionalisierte *N*-Aryle

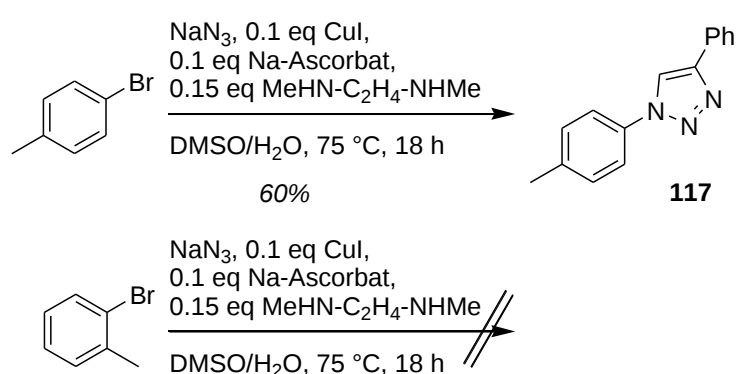
Nach den Fehlschlägen bei der Synthese *ortho*-sulfonsäurehaltiger Liganden wurde parallel zur Synthese von **L6** versucht, Triazole in der *ortho*-Position des *N*-Aryls zu synthetisieren. Dazu sollte zunächst ein Arylazid generiert und dieses möglichst *in situ* mit Phenylacetylen geklickt werden. Eine entsprechende Ausgangsverbindung **115** mit einem *ortho*-Bromsubstituenten wurde gemäß einer Vorschrift von Anke Berger hergestellt.^[54] Diese Verbindung, welche einen sterisch relativ wenig gehinderten Zugang zum Brom besitzt, sollte nun in Anlehnung an eine Literaturvorschrift mittels eines Cu-Diamin Komplexes und Natriumazids mit Hilfe einer Mikrowelle umgesetzt werden (Tabelle 13).^[121] Dies führte jedoch schon nach kurzer Zeit zu einer heftigen Explosion, die selbst im 0.1 mmol-Maßstab das Reaktionsgefäß samt Schutzbehälter der Mikrowelle zerstörte (Eintrag 1). Versuche der Umsetzung mittels konventionellen Heizens führten zu keinem Umsatz. Um das Problem der Isolierung einer Azid-Spezies zu umgehen, wurde in Anlehnung an eine Literaturvorschrift eine Eintopf-Reaktion durchgeführt, in der das gebildete Azid direkt mit Phenylacetylen umgesetzt wird.^[122] Auch diese Syntheseroute führte zu keinem Umsatz.



Nr.	Bedingungen	Umsatz/%
1	2.0 eq NaN ₃ , 0.1 eq CuI, 0.15 eq <i>N,N'</i> -Dimethyldiamin, 0.05 eq Na-Ascorbat, 70%iges EtOH, Mikrowelle, 100°C	0 ^[a]
2	2.0 eq NaN ₃ , 0.1 eq CuI, 0.15 eq <i>N,N'</i> -Dimethyldiamin, 0.05 eq Na-Ascorbat, 70%iges EtOH, 100°C, 24 h	0
3	1.0 eq NaN ₃ , 1.0 eq Phenylacetylen, 0.1 eq CuI, 0.15 eq <i>N,N'</i> -Dimethyldiamin, 0.1 eq Na-Ascorbat, H ₂ O/DMSO, 75°C, 16 h	0

Tabelle 13: Versuche zum Br-Azid-Austausch; [a] Diese Bedingungen führten zu einer Explosion.

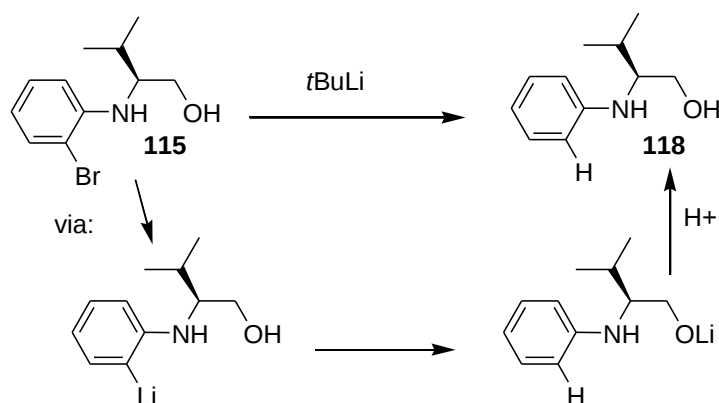
Aufgrund dieser Fehlschläge lag der Verdacht nahe, dass die sterische Hinderung am Brom zu groß für diese Umsetzung ist. Als Testsystem wurde die Umsetzung von *para*- versus *ortho*-Bromtoluol gewählt (Schema 66). Während das *ortho*-substituierte keinen Umsatz zeigte, konnte das gewünschte Produkt **117** ausgehend vom *para*-substituierten Substrat auf Anrieb in 60% Ausbeute isoliert werden. Dies legte nahe, dass die gewählte Methodik aufgrund der sterischen Verhältnisse bei der Umsetzung von **115** nicht zum Erfolg führen würde.



Schema 66: Überprüfung der Br-Azid-Austauschbedingungen an einem Testsystem.

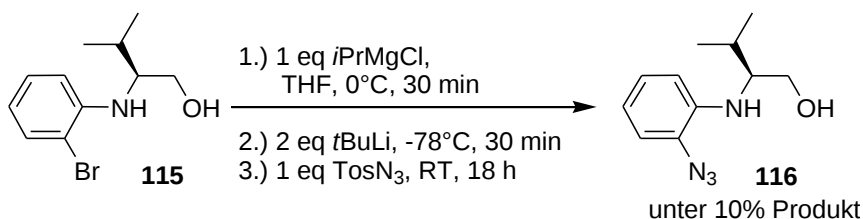
Als Alternative wurde nun versucht, mittels einer elektrophilen Azidquelle die gewünschte Transformation zu erreichen. So sollte mittels Halogen-Metall-Austausch ein nucleophiler Kohlenstoff in *ortho*-Position generiert und anschließend mit dem elektrophilen Tosylazid

umgesetzt werden. Dazu wurde zunächst Tosylazid ausgehend von Tosylchlorid hergestellt.^[123] Anschließend erfolgte die Umsetzung von **115** mit drei Äquivalenten *t*-BuLi bei -78°C gefolgt von der Zugabe des Tosylazids.^[124-126] Statt des gewünschten Produkts, welches nicht nachgewiesen werden konnte, wurde das defunktionalisierte **118** in 35% Ausbeute isoliert. Dies ließ vermuten, dass bei der Deprotonierung mit dem gemäß HSAB-Prinzip eher weichen *t*-BuLi zunächst ein Halogen-Metall-Austausch stattfand (Schema 67). Diese lithiierte Spezies reagierte wiederum sofort mit dem relativ harten Proton des Aminoalkohols, was zur Bildung von **118** führte.



Schema 67: Vermuteter Reaktionsweg der Defunktionalisierung von **115**.

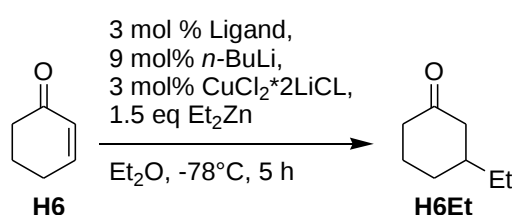
Auf Basis dieser Ergebnisse wurden nun Experimente durchgeführt, bei denen zunächst der Aminoalkohol mit einer harten Base deprotoniert und daraufhin der Halogen-Metall-Austausch mit *t*-BuLi erfolgen sollte. Als Basen wurden das sehr harte MeLi sowie *i*PrMgCl, welches in der Literatur bereits bei ähnlichen Problemen erfolgreich eingesetzt werden konnte,^[127] gewählt (Schema 68). MeLi zeigte keine Produktbildung, während die Verwendung von *i*PrMgCl zu geringen Mengen des gewünschten Produkts führte (detektiert mittels ESI). Aufgrund der sehr geringen Mengen an gewünschtem Produkt wurde dieser Syntheseweg eingestellt.



Schema 68: Br-Azid-Austausch von **115**.

3.5 Zusammenfassung

Ausgehend von dem Sulfamidat **16** wurde erfolgreich ein Modell-NHC **L1** mit einem monosubstituiertem Rückgrat und einem komplexierenden *ortho*-Substituenten an der *N'*-Arylposition hergestellt und mit diesem die asymmetrische 1,4-Addition von Diethylzink an **H6** getestet. Die Reaktionsbedingungen wurden in Hinsicht auf das verwendete Cu-Salz, die Reaktionstemperatur, das verwendete Metallorganyl sowie das Lösungsmittel hin optimiert. Desweiteren wurden auch **M6** als Substrat eingesetzt.



Nr.	Ligand	Umsatz /% ^[a]	ee /% ^[b]
1 ^[c]	L1	>98	49
2	L2	>98	32
3	L3	>98	47
4	L4	>98	48
5	L5	>98	6
6 ^[d]	L6	36	44

Tabelle 14: Zusammenfassung der Ergebnisse der Umsetzung von **H6**; [a] Bestimmt durch GC/MS; [b] Bestimmt durch ¹H-NMR-Spektroskopie. [c] Verwendung von 2 eq Et₂Zn, Cu(OTf)₂•C₆H₆, 6 h Reaktionszeit; [d] bei -20°C in Toluol.

Die NHC-Liganden **L2-6** konnten auf Basis von *L-tert*-Leucin und *L*-Valin synthetisiert und unter den zuvor optimierten Reaktionsbedingungen getestet (Tabelle 14) werden. Dabei zeigte sich, dass *N'*-Aryle mit chelatisierenden Funktionalitäten die besten Ergebnisse lieferten (Eintrag 1, 3, 5, 6). Eine Verminderung der sterischen Hinderung im Rückgrat durch Ersatz des *tert*-Butyl- durch einen *iso*-Propylsubstituenten führte zu einer Verminderung der Enantiomerenüberschüsse (Eintrag 2). Ein Ligand mit dem sterisch anspruchsvolleren *N*-Substituent *para*-Xylol ließ sich erfolgreich synthetisieren, jedoch führte die zusätzliche Methylgruppe zu keiner Verbesserung der Enantiodiskriminierung (Eintrag 3). Beim Vergleich von Arylethern und Alkylalkoholaten scheint die Art der komplexierenden

Funktionalität keinen großen Einfluss auf die erhaltenen Enantioselektivitäten zu haben (Eintrag 4). Ein unfunktionalisierter NHC lieferte nahezu keinen Enantiomerenüberschuss (Eintrag 5). Die erste Verwendung eines NHC-Ligands mit einer Triazolfunktionalität wurde ebenfalls beschrieben (Eintrag 6).

II. Experimenteller Teil

1. Allgemeines

^1H -NMR-Spektren wurden mit den Geräten DRX 500 (500 MHz) und AM 400 (400 MHz) der Firma *Bruker*, sofern nicht anders vermerkt, bei Raumtemperatur aufgenommen. 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 (Triplett), q (Quartett), quin (Quintett), m (Multiplett), b (verbreitertes Signal).

^{13}C -NMR-Spektren wurden mit den Geräten DRX 500 (125 MHz) und AM 400 (100 MHz) der Firma *Bruker*, sofern nicht anders vermerkt, bei Raumtemperatur aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen δ sind den Protonenbreitband-entkoppelten Spektren entnommen und in ppm relativ zum internen Lösungsmittelsignal angegeben. Die Zahl der direkt gebundenen Protonen wurde durch DEPT oder ATP ermittelt und ist in Klammern angeführt.

2D-NMR-Spektren wurden mit den Geräten DRX 500 (500 MHz) und AM 400 (400 MHz) der Firma bei RT aufgenommen. COSY-Spektren wurden mit Gradientenfeld, HMQC-Spektren ohne Gradient aufgenommen.

IR-Spektren wurden mit einem FTIR-Spektrometer *Nicolet Magna 750* als ATR (Attenuated Total Reflectance) aufgenommen. Die Lage der Banden ist in Wellenzahlen [cm^{-1}] angegeben. Die Intensitäten werden wie folgt bezeichnet: vs (sehr stark), s (stark), m (mittel), w (schwach), br (breit). Die Messungen wurden von Angestellten der TU Berlin durchgeführt.

Massenspektren (EI-MS) und hochaufgelöste Massenspektren (**HRMS**) wurden auf einem *Finnigan MAT 95 SQ* aufgenommen. Die Ionisierung erfolgte bei 70°C durch Elektronenstoß. Die detektierten Ionenmassen m/z werden in u, die relativen Intensitäten in Prozent bezogen auf das intensivste Signal (100) angegeben. Die Messungen wurden von Angestellten der TU Berlin durchgeführt.

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

Elementaranalysen wurden mit einem Elementar Vario El der Firma *Analytik Jena* durchgeführt. Die Messungen wurden von Angestellten der TU Berlin durchgeführt.

GC-Analysen erfolgten an einer GC-Anlage der HP Series 5890 von *Hewlett Packard* mit einem Liner hp 5181-3316 und einem FID-Detektor. Als Säule wurde eine Lipodex E 25m×0.25mm mit Wasserstoff als Trägergas verwendet. Proben wurden direkt manuell in das System mittels Splitverfahren injiziert.

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

HPLC-Analysen wurden an einer *Varian ProStar* Anlage (Autosampler Modell 410; UV/Vis-Detektor Modell 320; Solvent Delivery Module Modell 210) sowie einer *Agilent Technologies* 1200 Series (UV/Vis-Detektor G1315D DAD; Autosampler G1329A ALS; G1312A Bin Pump; Massenspektrometer Agilent Technologies 6130 Quadrupole LC/MS) durchgeführt. Als Säulen wurden die *Chiralcel* OD-H (0.46 cm Ø, 25 cm), *Chiralcel* OJ

(0.46 cm Ø, 25 cm) sowie eine *Regis* (R,R)Beta Gem (0.46 cm Ø, 25 cm) verwendet. HPLC-grade Eluenten wurden von der Firma *Fisher Scientific* bezogen. Enantiomerenüberschüsse wurden durch Vergleich mit den entsprechenden racemischen Proben ermittelt.

HPLC-ESI-Analysen wurden mit einem *Orbitrap* LTQ XL der Firma *Thermo Scientific* durchgeführt. Die Proben wurden in MeOH gelöst. Eluent: MeCN/H₂O, Gradient: 0 → 100 % MeCN in 10 min. Flow = 1 mL/min. Split = 200 µL/min. Die Ionisierung erfolgte bei 5 kV durch Elektronenspray-Ionisierung.

Hydrierungen wurden teilweise mit einem H-Cube Modell HC-2 der Firma *THALES Nanotechnology Inc.* durchgeführt.

Röntgenstrukturanalysen wurden mit einem SMART CCD Diffraktometer der Firma *SIEMENS* durchgeführt.

Inertreaktionen wurden entweder mittels Schlenktechnik oder in einer Glovebox MB 120 BG der Firma MBraun unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Mikrowellen-reaktionen wurden mit einem Gerät Discover der Firma *CEM* durchgeführt.

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

Dünnschichtchromatogramme wurden mit Folien der Firma *Merck* (Kieselgel 60 F 254, Schichtdicke 0,2 mm) angefertigt. Die Auswertung erfolgte mittels UV-Detektion ($\lambda = 254$ nm) und Anfärben mit geeigneten Tauchlösungen.

Säulenchromatographie wurde mit Flash-Kieselgel der Firma *Merck* (0,03-0,06 nm) durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch destilliert.

Lösungsmittel wurden vor Gebrauch destilliert und gegebenenfalls getrocknet. Reaktionen mit feuchtigkeits- oder luftempfindlichen Reagenzien oder Zwischenstufen wurden unter Standard-Schlenk-Bedingungen mit Stickstoff oder Argon als Inertgas durchgeführt. Toluol, THF und Diethylether wurden über Natrium unter Stickstoffatmosphäre destilliert. DMSO und DMF wurde über CaH_2 unter Stickstoffatmosphäre destilliert. DCM wurden über Sicapent unter Stickstoffatmosphäre destilliert.

Chemische Namen für alle synthetisierten Produkte wurden mit *Beilstein AutoNom* Version 4.0 erstellt und entsprechen der Beilstein-Nomenklatur. Die Nummerierung der Atome in den Abbildungen dient ausschließlich der Signalzuordnung der NMR-Spektren und stimmt nicht mit der Nummerierung im Namen überein.

Silberoxid wurde selbst hergestellt durch Fällung aus 1 M Natronlauge und einer 6 M wässrigen AgNO_3 -Lösung. Der erhaltene schwarze Feststoff wurde unter Lichtausschluss im Exsikator über P_2O_5 getrocknet.

2. Allgemeine Versuchsvorschriften

Vorschrift A: Cu-katalysierte Kupplung von Aminosäuren mit Arylhalogeniden

In einen ausgeheizten Kolben wurden unter Schutzgasatmosphäre die Aminosäure (40.0 mmol, 1 eq), 1.52 g CuI (8.00 mmol, 0.2 eq) und 11.1 g K_2CO_3 (80.0 mmol, 2 eq) vorgelegt. 250 ml wasserfreies DMSO sowie das Arylhalogenid (40 mmol, 1 eq) wurden hinzugegeben und die Suspension 3 d bei 110°C gerührt. Anschließend wurde Wasser zugegeben und mit 2 M Salzsäure auf $\text{pH} \approx 3$ angesäuert.

Vorschrift B: Reduktion der Kupplungsprodukte zu den Aminoalkoholen

Unter Schutzgasatmosphäre wurden bei 0°C 1.32 g NaBH₄ (35.0 mmol, 2 eq) in 100 ml wasserfreiem THF vorgelegt. 8.8 mL BF₃•OEt₂ (70.0 mmol, 4 eq) wurden zugegeben und das Gemisch 10 min bei 0°C gerührt. Das Substrat (17.5 mmol, 1 eq) wurden in 20 ml wasserfreiem THF gelöst und dem Gemisch bei 0°C innerhalb von 45 min zugegeben. Nach Erwärmen auf RT wurde 1 h bei RT sowie 18 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurden 70 ml MeOH zugegeben. Nach 2 h rühren bei RT wurde das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt und das Rohprodukt in 100 ml 0.5 M Natronlauge aufgenommen. Es wurde zweimal mit je 150 mL DCM extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit 80 mL ges. NaCl-Lsg. gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das DCM anschließend unter reduziertem Druck entfernt.

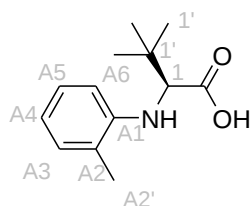
Vorschrift C: Bildung der Imidazolinsalze

In einer ausgeheizten Apparatur wurden unter Schutzgasatmosphäre das Diamin (605 µmol, 1 eq) sowie 254 mg NH₄BF₄ (2.42 mmol, 4 eq) in 1 ml wasserfreiem Toluol vorgelegt und unter Rückfluss erhitzt. Nach Erreichen der Siedetemperatur wurde ein Gemisch aus 0.8 mL Triethylorthoformiat (4.84 mmol, 8 eq) sowie 23 µL Ameisensäure (600 µmol, 1 eq) zugegeben und 5 h unter Rückfluss gerührt.

3. Verbindungen aus Kapitel 1:

3.1 Synthese der Katalysatoren

N-ortho-tolyl-L-tert-Leucin (18):



$C_{13}H_{19}NO_2$
Mol. Wt.: 221,30

Die Reaktion wurde gemäß der allgemeinen Versuchsvorschrift A durchgeführt.

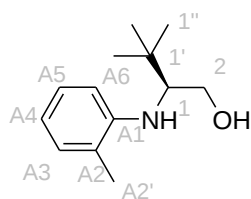
Die wässrige Phase wurde dreimal mit je 200 mL EtOAc extrahiert und die vereinigten organischen Phasen achtmal mit je 150 mL H_2O gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt. Man erhielt 14.0 g (63.3 mmol, 70%) eines beigefarbenen Feststoffs, der direkt für die nächste Synthesestufe eingesetzt wurde.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.11-7.06 (m, 2H, H-A3, H-A5), 6.72 (t, J = 7.1 Hz, 1H, H-A6), 6.61 (d, J = 8.0 Hz, 1H, H-A4), 3.81 (s, 1H, H-1), 2.22 (s, 3H, H-A2'), 1.13 (s, 9H, tBu).

MS (EI, 70 eV, 40): m/z (%) = 221 (30), 176 (25), 164 (45), 120 (100), 118 (27), 106 (8), 91 (26).

HRMS (EI, 70 eV, 40): ber. für $C_{13}H_{19}NO_2$ (M^+): 221.1416, gef. 221.1421.

N-ortho-tolyl-L-tert-Leucinol (19):



$C_{13}H_{21}NO$
Mol. Wt.: 207,31

Die Reaktion wurde gemäß der allgemeinen Versuchsvorschrift B durchgeführt.

Man erhielt 3.25 g (16.8 mmol, 96%) Produkt als beigefarbenes Öl.

R_f : 0.42 (cHexan/EtOAc 2:1).

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.10-7.05 (m, 2H, H-A3, H-A5), 6.84 (d, J = 8.1 Hz, 1H, H-A6), 6.66 (t, J = 8.0 Hz, 1H, H-A4), 3.89 (dd, J = 10.8, J = 3.8 Hz, 1H, H-2), 3.53 (dd,

$J = 10.8$, $J = 8.5$ Hz, 1H, H-2), 3.43 (*dd*, $J = 8.5$ Hz, $J = 3.9$ Hz, 1H, H-1), 2.22 (s, 3H, H-A2'), 0.98 (s, 9H, H-1'').

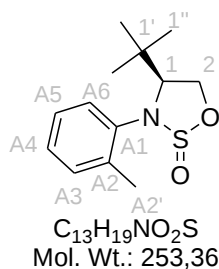
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 147.2 (C_q , C-A1), 130.5 (CH, C-A3), 127.3 (CH, C-A5), 121.5 (C_q , C-A2), 117.2 (CH, C-A4), 111.2 (CH, C-A6), 64.0 (CH, C-1), 62.4 (CH_2 , C-2), 34.9 (C_q , C-1'), 27.0 (CH_3 , C-1''), 17.7 (CH_3 , C-A2').

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3429 (br), 2959 (s), 2869 (m), 1606 (s), 1586 (m), 1515 (s), 1480 (s), 1449 (m), 1317 (m), 1259 (m), 1050 (m), 745 (s).

MS (EI, 70 eV, 25°C): m/z (%) = 207 (15), 176 (53), 150 (100), 132 (29), 118 (16), 107 (20), 91 (12).

HRMS (EI, 70 eV, 25°C): ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{NO}$ (M^+): 207.1623, gef. 207.1633.

(4S)-tert-Butyl-3-ortho-tolyl-1,2,3-oxathiazolidin-2-oxid (20):



In einem ausgeheizten Kolben wurde unter Schutzgasatmosphäre 2.41 g **19** (16.8 mmol, 1 eq) sowie 4.7 mL Pyridin (58.0 mmol, 5.0 eq) in 80 mL wasserfreiem DCM vorgelegt. Bei -50°C wurden 1.2 mL Thionylchlorid (16.2 mmol, 1.4 eq) in 30 mL wasserfreiem DCM gelöst und langsam zugetropft. Dabei erfolgte nach Zugabe von ungefähr 2/3 der Thionylchloridlösung ein Farbumschlag von gelb nach grün. Man rührte über Nacht und ließ die Lösung dabei langsam auf RT erwärmen. Anschließend wurde die Lösung mit 80 mL DCM versetzt, die org. Phase dreimal mit je 50 mL 1 M Salzsäure, einmal mit 50 mL Wasser sowie 50 mL ges. NaCl-Lsg. gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das DCM wurde unter reduziertem Druck entfernt und man erhielt 2.80 g Rohprodukt als rotbraunes Öl. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (SiO_2 , cHex $\rightarrow$ cHex/EtOAc 20:1) erhielt man 2.27 g (8.96 mmol, 77%) eines farblosen Öls. Das Diastereomerenverhältnis betrug laut GC/MS ca. 9:1.

R_f: 0.67 (cHexan/EtOAc 1:1).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): [Werte des Hauptisomers] δ (ppm) = 7.33 (*d*, $J = 7.2$ Hz, 1H, H-A6), 7.25-7.18 (*m*, 2H, H-A3, H-A5), 7.17-7.10 (*m*, 1H, H-A4), 5.00 (*dd*, $J = 9.3$, $J = 7.4$ Hz, 1H, H-2), 4.58 (*dd*, $J = 9.3$, $J = 2.2$ Hz, 1H, H-2), 4.08 (*dd*, $J = 7.4$, $J = 2.2$ Hz, 1H, H-1), 2.48 (s, 3H, H-A2'), 0.84 (s, 9H, H-1'').

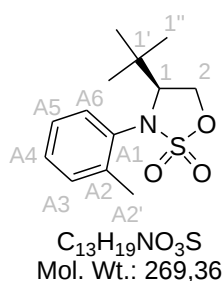
^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): [Werte des Hauptisomers] δ (ppm) = 137.6 (C_q , C-A1), 135.7 (C_q , C-A2), 131.4 (CH, C-A3), 127.6 (CH, C-A6), 127.1 (CH, C-A5), 126.9 (CH, C-A4), 70.7 (CH, C-1), 70.0 (CH_2 , C-2), 35.8 (C_q , C-1'), 26.2 (CH_3 , C-1''), 18.9 (CH_3 , C-A2').

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 2961 (s), 1488 (s), 1477 (s), 1241 (s), 1193 (s), 1167 (vs), 898 (s), 719 (s), 694 (s).

MS (EI, 70 eV, 25°C): m/z (%) = 253 (10), 196 (72), 132 (100), 118 (27), 91 (24).

HRMS (EI, 70 eV, 25°C): ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{S}$ (M^+): 253.1137, gef. 253.1136.

(4S)-tert-Butyl-3-ortho-tolyl-1,2,3-oxathiazolidin-2,2-dioxid (16):



Bei RT wurden 26 mg $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.12 mmol, 2 Mol%) in 3.5 ml H_2O vorgelegt. Unter Rühren wurden 2.90 g NaIO_4 (13.6 mmol, 2.2 eq) portionsweise zugegeben, bis sich kein NaIO_4 mehr löste und ein Farbumschlag der Lösung von schwarz nach orange erfolgte. Dem Gemisch wurden 7.0 g Kieselgel und das restliche NaIO_4 zugesetzt, so dass ein feines Pulver resultierte. Dieses wurde mit 25 ml EtOAc versetzt und

die Suspension auf 0°C gekühlt. 1.57 g Sulfamidit **19** (6.20 mmol, 1.0 eq) wurden in 25 ml EtOAc gelöst und der Suspension tropfenweise zugegeben. Nach 45 min wurde das Produktgemisch über eine Säule filtriert, welche aus drei Schichten bestand (1. Celite, 2. Aluminiumoxid, 3. Kieselgel) und man erhielt 1.58 g (5.9 mmol, 95%) eines farblosen Feststoffs.

R_f: 0.54 (cHexan/EtOAc 1:1).

Smp.: 89°C.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): [Bei RT lagen zwei Rotamere im Verhältnis von ca. 1.00:0.16 vor; Werte bezogen auf das Hauptisomer] δ (ppm) = 7.40-7.32 (m, 1H, H-Ar), 7.30-7.22 (m, 3H, H-Ar), 4.70 (dd, J = 9.4, 7.8 Hz, 1H, H-2), 4.49 (dd, J = 9.4, 5.7 Hz, 1H, H-2), 4.07 (dd, J = 7.7, 5.7 Hz, 1H, H-1), 2.54 (s, 3H, H-A2'), 0.90 (s, 9H, H-1'').

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): [Bei RT lagen zwei Rotamere im Verhältnis von ca. 1.00:0.16 vor; Werte bezogen auf das Hauptisomer] δ (ppm) = 138.4 (C_q , C-A1), 131.8, 128.5, 127.3, 126.6 (CH, C-Ar; C-A2 wurde von den anderen Signalen überdeckt), 72.0 (CH, C-1), 66.8 (CH_2 , C-2), 35.4 (C_q , C-1'), 25.6 (CH_3 , C-1'), 18.5 (CH_3 , C-A2').

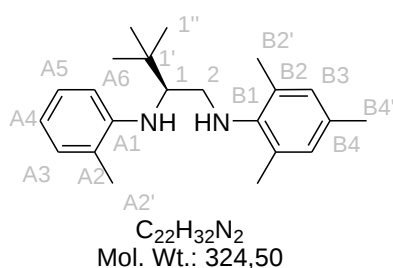
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 2965 (m), 1492 (m), 1478 (m), 1348 (s), 1234 (w), 1197 (s), 1179 (vs), 1122 (w), 1014 (w), 946 (m), 932 (m), 817 (m), 811 (m), 807 (m), 711 (m), 715 (w).

MS (EI, 70 eV, 25°C): m/z (%) = 269 (13), 212 (100), 120 (20), 118 (21), 91 (19).

HRMS (EI, 70 eV, 25°C): ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NO}_3\text{S}$ (M^+): 269.1086, gef. 269.1087.

CHN-Analyse ($\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NO}_3\text{S}$): ber.: C 57.97, H 7.11, N 5.20; gef.: C 58.03, H 7.09, N 5.45.

(S)- N^1 -mesityl-3,3-dimethyl- N^2 -ortho-tolylbutane-1,2-diamin (21):



In einer ausgeheizten Apparatur wurden 272 mg (6.80 mmol, 1.6 eq) NaH in 15 mL trockenem DMF vorgelegt und bei RT 1.62 g (6.39 mmol, 1.5 eq) BocHNMes zugegeben. Nach 15 min wurde 1.15 g (4.26 mmol, 1.0 eq) des Sulfamidats **16** zugegeben. Nach 60 h rühren bei RT wurde das LM am Ölpumpenvakuum entfernt. Zu dem erhaltenen Feststoff wurden 5 mL TFA sowie 2 mL Anisol zugegeben und 16 h bei RT gerührt. Nach Zugabe von 20 mL Wasser sowie ges. K_2CO_3 -Lösung erfolgte zweimalige Extraktion mit je 100 mL DCM. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 50 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet, der Feststoff abfiltriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Säulenchromatographie (SiO_2 , cHexan/EtOAc 98:2) führte zu 1.08 g (3.34 mmol, 78%) eines farblosen Öls.

R_f: 0.51 (cHexan/EtOAc 5:1).

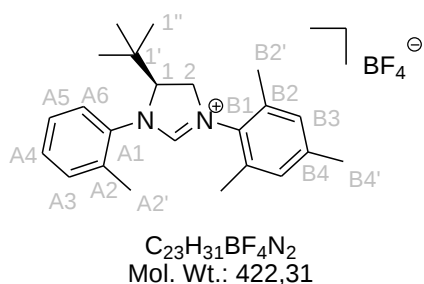
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.22-7.16 (m, 2H, H-Ar), 6.96 (d, J = 8.0 Hz, 1H, H-Ar), 6.91 (s, 2H, B-3), 6.73 (dt, J = 7.3, J = 1.0 Hz, 1H, H-Ar), 3.72 (dt, J = 9.7, J = 2.8 Hz, 1H, H-1), 3.64 (pseudo d, 1H, J = 10.0 Hz, NH), 3.50 (dd, J = 11.6, J = 3.0 Hz, 1H, H-2), 3.48-3.44 (m, 1H, NH), 2.86 (dd, J = 11.6, J = 9.7 Hz, 1H, H-2), 2.33 (s, 3H, Me), 2.32 (s, 3H, Me), 2.29 (s, 6H, B2'), 1.09 (s, 9H, H-1'').

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 147.3 (C_q , C-A1), 143.9 (C_q , C-B1), 131.1 (C_q), 130.4, 129.6, 129.5, 127.2 (CH, C-Ar), 120.8 (C_q , C-A2), 116.5, 110.8 (CH, C-Ar), 62.4 (CH, C-1), 50.5 (CH, C-2), 35.7 (C_q , C-1'), 20.9 (CH_3 , C-B4'), 18.2 (2x CH_3 , C-B2'), 17.7 (CH_3 , C-A2').

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3439 (w), 2960 (s), 2914 (m), 2866 (m), 1606 (s), 1586 (m), 1515 (vs), 1480 (vs), 1447 (s), 1367 (m), 1314 (m), 1259 (m), 1225 (m), 1134 (m), 1051 (w), 853 (w), 743 (s).

HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{N}_2$ ($\text{M}+\text{H}^+$): 325.2638, gef. 325.2637.

(S)-4-tert-Butyl-3-(2,5-dimethyl-phenyl)-1-mesityl-4,5-dihydro-3H-imidazol-1-iumtetrafluoroborat (22)



Die Reaktion wurde gemäß der allgemeinen Versuchsvorschrift C durchgeführt (767 μmol **21**; Reaktionsdauer 16 h).

Nach Entfernung des Lösungsmittels erfolgte eine direkte Säulenchromatographie (SiO_2 , $\text{DCM} \rightarrow 0.5\% \text{ MeOH} \rightarrow 1\% \text{ MeOH}$). Nach mehrmaliger azeotroper Trocknung mit

DCM wurden 186 mg (440 μmol , 57%) eines weißen Feststoffs erhalten.

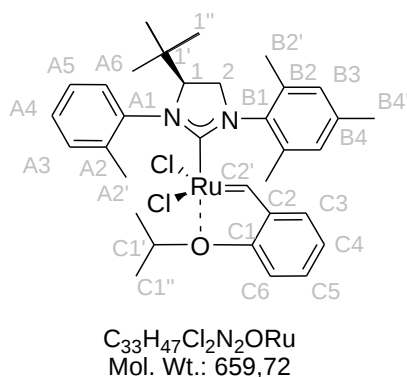
R_f : 0.53 (DCM/MeOH 5:1).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.00 (*br s*, 1H, H-Im), 7.61 (*br s*, 1H, H-Ar), 7.27 (s, 3H, H-Ar), 6.91 (s, 2H, H-B3), 5.10 (*br s*, 1H, H-1), 4.58 (*br s*, 1H, H-2), 3.99 (*br s*, 1H, H-2), 2.44 (s, 3H, Me), 2.31 (s, 6H, Me), 2.25 (s, 3H, Me), 0.90 (s, 9H, H-1'').

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 Hz, CDCl_3): δ (ppm) = 159.4 (C_q , C-Im), 140.5 (C_q , C-Ar), 135.3 (*br*, C_q , C-Ar), 132.1, 130.3 (2 X CH, C-Ar), 130.0 (C_q , C-Ar), 127.9 (CH, C-Ar), 53.6, 53.5 (C-1, C-2), 35.3 (C_q , C-1'), 25.9 (*br*, CH_3 , C-1''), 21.0, 17.9, 17.6.

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3529 (w), 3063 (w), 2968 (m), 2927 (m), 2875 (w), 1700 (w), 1632 (vs), 1603 (m), 1581 (m), 1472 (m), 1405 (w), 1372 (m), 1256 (s), 1224 (m), 1169 (m), 1120 (m), 1057 (*br*, vs), 1035 (s), 859 (m), 771 (m).

HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{N}_2$ ($\text{M}-\text{BF}_4$): 335.2487, gef. 335.2482.

Metathesepräkatalysator 10:

In einer ausgeheizten Apparatur wurden in der Glovebox 35.0 mg **22** (82.9 μ mol, 1.3 eq) in 1 ml wasserfreiem Benzol vorgelegt und 22.0 mg (109 μ mol, 1.7 eq) KHMDS zugegeben. Nach 10 min wurden 38.4 mg **HI** (63.9 μ mol, 1.0 eq) zugegeben und 6 h auf 60°C erhitzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels erfolgte eine direkte Säulenchromatographie (SiO₂, cHexan/CH₂Cl₂ 2:1). Es

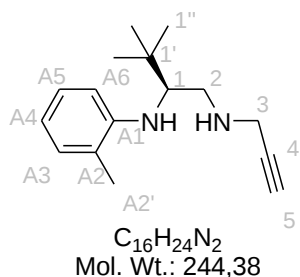
wurden 22.0 mg (33.6 μ mol, 53%) eines kristallinen, grünen Feststoffs erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 16.71 (s, 1H, H-C2'), 9.28 (d, J = 7.7 Hz, 1H, H-Ar), 7.34-7.30 (m, 4H, H-Ar), 6.84 (s, 2H, H-B3), 6.65 (t, J = 7.4 Hz, 1H, H-Ar), 6.35 (d, J = 8.1 Hz, 1H, H-Ar), 4.47 (quintett, J = 6.1 Hz, 1H, H-C1'), 4.15 (dd, J = 11.2, 7.3 Hz, 1H, H-2), 3.60-3.50 (m, 2H, H-1, H-2), 2.50 (s, 3H, A2'), 2.45 (s, 3H, Mes), 2.39 (s, 3H, Mes), 2.24 (s, 3H, Mes), 1.47 (d, J = 6.1 Hz, 1H, H-C1''), 1.28 (d, J = 6.1 Hz, 1H, H-C1''), 0.79 (s, 9H, H-1'').

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = (C-C2' wurde nicht beobachtet) 213.0 (C_q, C-Ru), 152.5, 145.1, 141.7 (C-Ar), 138.3 (mehrere überlagerte Signale, C-Ar), 132.4, 132.2, 129.8, 129.7, 128.9, 128.3, 122.1, 122.0, 113.0 (C-Ar), 74.5 (C-C1'), 70.0, 54.6, 35.4 (CH_x), 26.0 (CH₃, *t*Bu), 22.1, 21.8, 20.8, 20.1, 18.8, 18.3 (CH₃, Me).

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3472 (br, m), 3064 (w), 2963 (s), 2923 (s), 1709 (m), 1606 (w), 1589 (m), 1576 (m), 1490 (vs), 1476 (s), 1453 (s), 1423 (m), 1386 (s), 1343 (m), 1316 (m), 1298 (s), 1277 (vs), 1254 (vs), 1217 (s), 1157 (m), 1114 (s), 1099 (m), 1037 (m), 1014 (w), 938 (m), 880 (w), 843 (m), 802 (w), 768 (m), 748 (s), 725 (m).

HRMS (ESI): ber. für C₃₃H₄₂Cl₂N₂ORu (M⁺): 654.1718, gef. 654.1717.

(S)-3,3-Dimethylbutyl- N^1 -(prop-2-ynyl)- N^2 -ortho-tolylbutan-1,2-diamin (46**):**

1.03 g des Sulfamidats **16** (3.82 mmol) wurden in 3 mL Propargylamin gelöst und 2 d bei 40°C gerührt. Dabei kam es zu einer zunehmenden Orangefärbung der Lösung. Entfernung der Propargylaminreste unter vermindertem Druck führt zu einem orangefarbenen Feststoff, welcher in 6 mL 2 M Salzsäure sowie 2 mL EtOH gelöst wurde. Nach 2 d rühren bei RT wurde mit 20 mL

Wasser verdünnt und die Lösung mit ges. K₂CO₃-Lösung auf einen basischen pH-Wert gebracht. Nach zweimaliger Extraktion mit je 40 mL DCM wurden die organischen Phasen vereint, mit 20 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das LM unter reduziertem Druck entfernt. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (SiO₂, cHexan/EtOAc 20:1 → 5:1) erhielt man 688 mg (2.82 mmol, 74%) Produkt als gelbes Öl.

Alternative Syntheseroute bei RT unter Verwendung hoher Drücke:

276 mg **16** (1.02 mmol) wurden in 0.9 mL Propargylamin gelöst, in einen Plastikschauch für Hochdruckreaktionen überführt und bei RT 20 h einem Druck von 7.5 kbar ausgesetzt. Der Schlauch wurde mit DCM nachgespült und das Lösungsmittel sowie Propargylaminreste unter vermindertem Druck entfernt. Es wurden 5 mL 2 M Salzsäure zugegeben und 12 h bei RT gerührt. Danach wurde die Suspension mit 10 mL Wasser verdünnt und mittels ges. K₂CO₃-Lösung auf einen basischen pH-Wert gebracht. Nach zweimaliger Extraktion mit je 20 mL DCM wurden die organischen Phasen vereint und mit 10 mL Wasser sowie 10 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (SiO₂, cHexan/EtOAc 20:1 → 10:1) erhielt man 198 mg (0.81 mmol, 74%) Produkt als gelbes Öl.

R_f: 0.42 (EtOAc/cHexan 1:1).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.05 (t, *J* = 8.2 Hz, 1H, H-A5), 7.04 (d, *J* = 7.3 Hz, 1H, H-A3), 6.78 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H, H-A6), 6.59 (dt, *J* = 7.3, *J* = 0.7 Hz, 1H, H-A4), 3.55-3.40 (m, 1H, H-1), 3.49 (dd, *J* = 17.1, *J* = 2.4 Hz, 1H, H-3), 3.35 (dd, *J* = 17.1, *J* = 2.4 Hz, 1H, H-3), 2.97 (dd, *J* = 11.2, *J* = 2.9 Hz, 1H, H-2), 2.72 (dd, *J* = 11.2, *J* = 9.6 Hz, 1H, H-2), 2.21 (t, *J* = 2.4 Hz, 1H, H-5), 2.08 (s, 3H, H-A2'), 1.87 (br s, 1H, NH), 0.97 (s, 9H, H-1'').

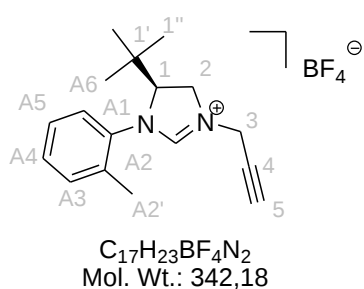
^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 147.3 (C_q , C-A1), 130.4 (CH, C-A3), 127.3 (CH, C-A5), 120.8 (C_q , C-A2), 116.3 (CH, C-A4), 110.5 (CH, C-A6), 82.1 (C_q , C-4), 71.5 (CH, C-5), 61.6 (CH, C-1), 50.2 (CH_2 , C-2), 38.3 (CH_2 , C-3), 35.6 (C_q , C-1'), 27.0 (CH_3 , C-1''), 17.7 (CH_3 , C-A2').

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3438 (w), 3304 (m), 2960 (s), 2868 (m), 1606 (s), 1585 (m), 1516 (s), 1480 (s), 1448 (m), 1367 (w), 1315 (m), 1257 (m), 1135 (w), 1051 (m), 745 (s).

MS (EI, 70 eV, 25°C): m/z (%) = 244 (6), 176 (100), 132 (5), 118 (7), 106 (5), 91 (5).

HRMS (EI, 70 eV, 25°C): ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_2$ (M^+): 244.1940, gef. 244.1937.

(S)-5-tert-butyl-3-(prop-2-ynyl)-1-ortho-tolyl-4,5-dihydro-1H-imidazol-3-ium-tetrafluoroborat (47)



Die Reaktion wurde gemäß der allgemeinen Versuchsvorschrift C durchgeführt (0.47 mmol **46**; Reaktionsdauer 6.5 h).

Es erfolgt eine direkte Aufreinigung der Rohlösung mittels einer Filtersäule mit Kieselgur (DCM, dann einige Prozent MeOH). Nach fehlgeschlagenen Umkristallisationsversuchen mit DCM/MTBE sowie Aceton/MTBE erfolgt

Säulenchromatographie des erhaltenen braunen Öls (SiO_2 , erst DCM, dann 0.5% gefolgt von 1% MeOH in DCM). Dies führt nach mehrmaliger azeotroper Trocknung mit DCM zu 98 mg (286 μmol , 61%) einer weißen, schaumig-amorphen Substanz.

R_f: 0.33 (DCM/MeOH 10:1).

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.15 (s, 1H, H-Im), 7.40 (d, J = 7.5 Hz, 1H, H-A6), 7.28-7.18 (m, J = 7.3 Hz, 3H, H-Ar), 4.73 (dd, J = 11.9, J = 7.5 Hz, 1H, H-1), 4.50 (dd, J = 7.9, J = 2.2 Hz, 1H, H-3), 4.30-4.21 (m, 2H, H-2, H-3), 3.96 (dd, J = 7.9, J = 7.5 Hz, 1H, H-2), 2.53 (t, J = 2.4 Hz, 1H, H-5), 2.36 (s, 3H, H-A2'), 0.80 (s, 9H, H-1'').

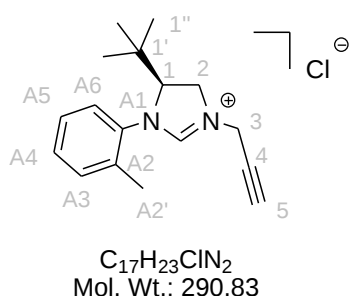
^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 158.3 (C_q , C-Im), 135.8, 133.2 (2 X C_q , C-Ar), 132.2, 129.4, 127.5 (3 X CH, C-Ar), 126.1 (C_q , C-A6), 76.4 (C_q , C-4), 74.4 (CH, C-5), 72.0 (CH, C-1), 50.5 (CH_2 , C-2), 38.0 (CH_2 , C-3), 35.5 (C_q , C-1'), 25.6 (CH_3 , C-1''), 18.0 (CH_3 , C-A2').

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3267 (m), 3077 (s), 2965 (m), 2927 (m), 2875 (w), 2854 (w), 2131 (w), 1741 (w), 1645 (vs), 1582 (w), 1479 (m), 1371 (s), 1364 (s), 1254 (s), 1231 (s), 1169 (m), 1055 (vs), 900 (w), 768 (s).

MS (EI, 70 eV, 25°C): m/z (%) = 256 (12), 227 (17), 213 (32), 199 (27), 176 (38), 160 (12), 145 (10), 132 (66), 117 (15), 101 (39), 82 (18), 73 (12), 59 (100), 58 (73).

HRMS (EI, 70 eV, 25°C): ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{N}_2$ (M-BF₄⁻): 256.1940, gef. 256.1934.

(S)-5-tert-butyl-3-(prop-2-ynyl)-1-ortho-tolyl-4,5-dihydro-1H-imidazol-3-iumchlorid (47Cl)



Die Reaktion wurde gemäß der allgemeinen Versuchsvorschrift C durchgeführt (0.84 mmol **46**; NH₄Cl statt NH₄BF₄; Reaktionsdauer 6 h).

Es erfolgt eine direkte Aufreinigung der Rohlösung mittels Säulenchromatographie (SiO₂, erst DCM, dann 1% MeOH in DCM und schließlich reines MeOH). Das Lösungsmittel der

MeOH-Fraktion wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde danach mit DCM über Kieselgur filtriert. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird ein gelber Schaum erhalten. Nach fehlgeschlagenen Umkristallisationsversuchen mit DCM/MTBE, Aceton/MTBE sowie MeOH/MTBE erfolgt lösen des Rohprodukts in einer geringen Menge DCM gefolgt von Zugabe von 2-3 mL CCl₄. Dies führt zum Ausölen einer braunen Verunreinigung, welche vorsichtig abpipettiert werden kann. Nach mehrmaliger Wiederholung dieses Reinigungsschrittes werden nach Entfernung des LM 123 mg (423 μmol , 50%) eines hellgelben Feststoffs erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 10.05 (s, 1H, H-Im), 7.45 (d, J = 7.0 Hz, 1H, H-A6), 7.25-7.14 (m, J = 7.3 Hz, 3H, H-Ar), 5.09 (dd, J = 7.7, J = 2.3 Hz, 1H, H-3), 4.74 (dd, J = 11.9, J = 6.9 Hz, 1H, H-1), 4.65 (dd, J = 7.6, J = 2.2 Hz, 1H, H-3), 4.41 (t, J = 11.9 Hz, 1H, H-2), 3.95 (dd, J = 11.8, J = 6.9 Hz, 1H, H-2), 2.54 (t, J = 2.2 Hz, 1H, H-5), 2.43 (s, 3H, H-A2'), 0.78 (s, 9H, H-1'').

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 159.5 (C_q, C-Im), 135.9, 132.8 (2 X C_q, C-Ar), 132.4, 129.1, 127.5 (3 X CH, C-Ar), 125.7 (C_q, C-A6), 76.1 (C_q, C-4), 74.8 (CH, C-5), 71.7

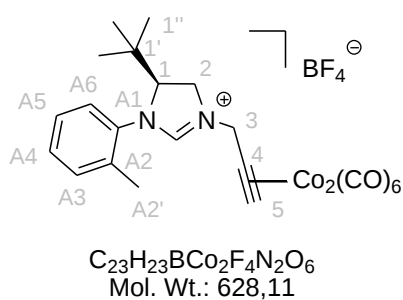
(CH, C-1), 50.5 (CH₂, C-2), 38.3 (CH₂, C-3), 35.6 (C_q, C-1'), 25.8 (CH₃, C-1''), 18.7 (CH₃, C-A2').

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3171 (br w), 2965 (s), 2931 (m), 2875 (w), 2116 (w), 1698 (w), 1641 (vs), 1504 (w), 1478 (w), 1370 (s), 1252 (m), 1235 (s), 1169 (w), 1121 (w), 768 (m), 721 (w).

MS (EI, 70 eV, 290°C): m/z (%) = 289 (16), 275 (8), 255 (11), 233 (20), 197 (29), 176 (40), 159 (100), 118 (26), 91 (20).

HRMS (EI, 70 eV, 290°C): ber. für C₁₇H₂₂N₂ (M⁺-HCl): 289.1472, gef. 289.1477.

[(S)-5-*tert*-butyl-3-(prop-2-ynyl)-1-*ortho*-tolyl-4,5-dihydro-1H-imidazol-3-iumtetrafluoroborat]hexacarbonyldicobalt (48)



In einer Glovebox wurden 78 mg (228 μ mol, 1.1 eq) Dicobaltcarbonyl in einem zuvor ausgeheizten Schlenkkolben vorgelegt. Durch ein Septum gab man außerhalb der Glovebox zunächst 5 mL wasserfreies DCM zu, wobei sich eine schwarzrote Lösung bildete. 71 mg (207 μ mol, 1.0 eq) in 2 mL wasserfreiem DCM gelöstes **47** wurden innerhalb von

20 min bei RT zugetropft und die Lösung 3 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt, das Rohprodukt in DCM aufgenommen, filtriert und säulenchromatographisch gereinigt (SiO₂, DCM $\rightarrow$ DCM/MeOH 20:1). Dabei wurde eine rote Bande von der Säule eluiert, welche nach Entfernung des LM 106 mg (169 μ mol, 82%) eines roten Feststoffs lieferte.

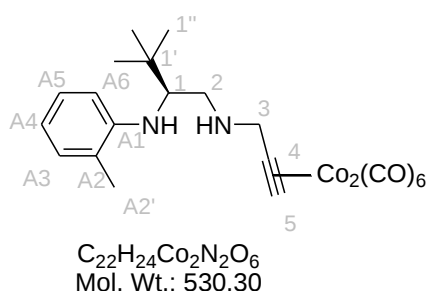
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.26 (*br s*, 1H, H-Im), 7.46-7.40 (*m*, 1H, H-A6), 7.31-7.20 (*m*, 3H, H-Ar), 6.23 (*br s*, 1H, H-5), 5.03 (*br s*, 1H, H-3), 4.85-4.75 (*m*, 1H, H-1), 4.35 (*t*, J = 11.4 Hz, 1H, H-2), 4.12 (*t*, J = 10.0 Hz, 1H, H-2), 2.35 (*s*, 3H, H-A2'), 0.84 (*s*, 9H, H-1'').

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 198 (CO), 158.9 (C_q, C-Im), 135.6, 133.5 (2 X C_q, C-Ar), 132.2, 129.5, 127.6 (CH, C-Ar), 126.3 (C_q, C-A6), 85.1 (C_q, C-4), 73.8 (CH, C-5), 72.3 (CH, C-1), 51.4, 51.3 (CH₂, C-2, C-3), 35.3 (C_q, C-1'), 25.8 (CH₃, C-1''), 17.9 (CH₃, C-A2').

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3086 (w), 2967 (w), 2927 (w), 2875 (w), 2853 (w), 2099 (s), 2058 (vs), 2027 (vs), 1642 (s), 1582 (w), 1504 (w), 1479 (w), 1405 (w), 1374 (w), 1356 (w), 1289 (w), 1254 (w), 1228 (m), 1164 (w), 1059 (s), 766 (m), 721 (w).

HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{Co}_2\text{N}_2\text{O}_6$ ($\text{M}-\text{BF}_4^-$): 541.0215, gef. 541.0212.

[(*S*)-3,3-Dimethylbutyl- N^1 -(prop-2-ynyl)- N^2 -*ortho*-tolylbutan-1,2-diamin]hexacarbonyldicobalt (49)



In einer Glovebox wurden 233 mg (1.05 mmol, 1.1 eq) Dicobaltcarbonyl in einem zuvor ausgeheizten Schlenkkolben vorgelegt. Durch ein Septum gab man außerhalb der Glovebox zunächst 20 mL wasserfreies DCM zu, wobei sich eine schwarzrote Lösung bildete. 233 mg (953 μmol , 1.0 eq) in 10 mL wasserfreiem DCM gelöstes

46 wurden innerhalb von 30 min bei RT zugetropft und die Lösung 15 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (SiO_2 , cHexan $\rightarrow$ cHexan/EtOAc 20:1). Dabei wird eine rote Bande von der Säule eluiert, welche nach Entfernung des Lösemittels 411 mg (775 μmol , 81%) eines roten Feststoffs liefert.

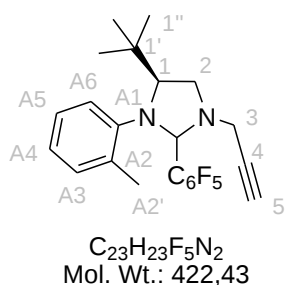
R_f: 0.46 (cHexan/EtOAc 5:1).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.12-7.00 (m, 2H, H-Ar), 6.79 (s, 1H, H-Ar), 6.60 (s, 1H, H-Ar), 6.04 (s, 1H, H-5), 4.08-3.92 (m, 2H, H-3), 3.51 (s, 1H, H-1), 3.01 (s, 1H, H-2), 2.79 (s, 1H, H-2), 2.16 (s, 3H, H-A2'), 0.98 (s, 9H, H-1'').

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 Hz, CDCl_3): δ (ppm) = 199.9 (CO), 147.5 (C_q , C-A1), 130.5, 127.3 (CH, C-Ar), 121.0 (C_q , C-A2), 116.3, 110.6 (CH, C-Ar), 94.6 (C_q , C-4), 72.9 (CH, C-5), 62.0 (CH, C-1), 52.5 (CH_2 , C-3), 50.5 (CH_2 , C-2), 35.6 (C_q , C-1'), 27.1 (CH_3 , C-1''), 17.7 (CH_3 , C-A2').

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 2963 (m), 2869 (w), 2092 (s), 2050 (vs), 2019 (vs), 1606 (m), 1586 (w), 1516 (m), 1480 (m), 1315 (w), 1258 (w), 1133 (w), 1051 (w), 744 (m).

HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{Co}_2\text{N}_2\text{O}_6$ ($\text{M}+\text{H}^+$): 531.0377, gef. 531.0381.

(S)-4-tert-Butyl-2-pentafluorophenyl-1-prop-2-ynyl-3-ortho-tolyl-imidazolidin (50)

Zu 104 mg Diamin (425 μmol , 1.0 eq) **46** sowie 142 mg Pentafluorbenzaldehyd (723 μmol , 1.7 eq) wurden 0.25 mL konz. AcOH zugegeben und die Lösung für 18 h bei RT gerührt. Es wurden 0.25 mL Eiswasser zugegeben und die wässrige Phase zweimal mit je 10 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 5 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet, das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (SiO_2 , cHexan/EtOAc). Nach Entfernung des Lösungsmittels wurden 110 mg (260 μmol , 61%) des gewünschten Produkts als Diastereomerengemisch von ca. 1:1 bis 1:0.85 (^1H -NMR) erhalten. Gegebenenfalls könnte die Aufspaltung im NMR auch durch Rotamere entstehen.

R_f: 0.66 (cHexan/EtOAc 2:1).

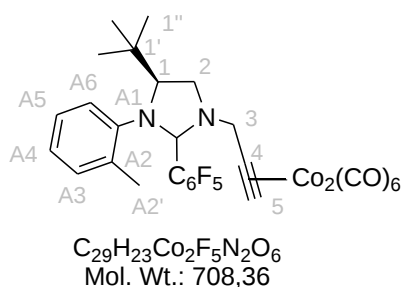
^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): [Diastereomerengemisch von ca. 1:1 bis 1:0.85] δ (ppm) = 7.54 (d, J = 7.5 Hz, 1H, H-Ar), 7.30-7.18 (m, 2H, H-Ar), 7.10-6.90 (m, 4H, H-Ar), 6.82 (dt, J = 7.4, 1.1 Hz, 1H, H-Ar), 5.73 (d, J = 1.5 Hz, 1H, $\text{ArN}_2\text{C-H}$), 5.07 (s, 1 H, $\text{ArN}_2\text{C-H}$), 4.24-4.10 (m, 1H), 3.57 (dd, J = 8.9, 4.3 Hz, 1H), 3.51 (dd, J = 9.9, 2.4 Hz, 1H), 3.47 (dd, J = 9.7, 2.4 Hz, 1H), 3.40-3.30 3.57 (m, 5H), 3.05 (dd, J = 8.6, 2.1 Hz, 1H), 2.32 (s, 3H, ArMe), 2.26 (t, J = 2.4 Hz, 1H, Alkin-H), 2.24 (t, J = 2.4 Hz, 1H, Alkin-H), 0.84 (s, 9H, tBu), 0.83 (s, 9H, tBu).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 149.03, 154.3, 137.3, 135.0 (C_q , C-Ar), 130.7, 130.5, 127.2, 126.7, 126.0, 125.7, 124.9, 124.3 (C-Ar), 113.9, 112.9 (C_q , C_5F_6), 82.3 (CH, $\text{ArN}_2\text{C-H}$), 78.1, 77.8 (C_q , C-4), 75.9 (CH, $\text{ArN}_2\text{C-H}$), 73.7, 73.3 (CH, Alkin-H), 68.3 (CH, C-1), 53.0, 52.8 (CH_2 , C-2), 40.6, 40.2 (CH_2 , C-3), 35.5, 35.4 (C_q , C-1''), 27.5, 26.6 (CH_3 , C-1').

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3309 (m), 3064 (w), 3022 (w), 2959 (m), 2869 (m), 1651 (m), 1522 (s), 1505 (vs), 1480 (m), 1403 (m), 1395 (m), 1365 (m), 1308 (m), 1162 (m), 1119 (m), 1004 (s), 978 (m), 727 (w), 669 (w).

HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{F}_5\text{N}_2$ ($\text{M}+\text{H}^+$): 423.1848, gef. 423.1844.

[(S)-4-*tert*-Butyl-2-pentafluorophenyl-1-prop-2-ynyl-3-*ortho*-tolyl-imidazolidin]hexacarbonyldicobalt (50b)



Zu 49 mg Diamin **46** (425 μ mol, 1.0 eq) sowie 168 mg Pentafluorbenzaldehyd (857 μ mol, 9.3 eq) wurde 1 Tropfen konzentrierte AcOH gegeben und die Lösung für 16 h bei RT gerührt. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter reduziertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (SiO₂, cHexan). Nach Entfernung des Lösungsmittels wurden 24 mg (34 μ mol, 37%) des gewünschten Produkts als Diastereomerengemisch von ca. 1.2:1.0 (¹H-NMR) erhalten. Gegebenenfalls könnte die Aufspaltung im NMR auch durch Rotamere entstehen.

R_f: 0.69 (cHexan/EtOAc 5:1).

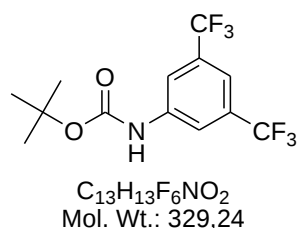
¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): [Diastereomerengemisch von ca. 1.2:1.0] δ (ppm) = 7.31-7.25 (m, 2H, H-Ar), 7.15-7.10 (m, 1H, H-Ar), 6.91 (t, J = 7.0 Hz, 1H, H-Ar), 6.83 (t, J = 6.6 Hz, 1H, H-Ar), 6.69 (t, J = 7.4 Hz, 1H, H-Ar), 5.59 (s, 1H, ArN₂C-H), 5.44 (s, 2H, H-5), 4.88 (s, 1H, ArN₂C-H), 4.15 (t, J = 7.1 Hz, 1H), 3.67 (d, J = 5.1 Hz, 2H), 3.60-3.55 (m, 1H), 3.50 (t, J = 7.4 Hz, 1H), 3.45-3.28 (m, 3H), 2.68 (t, J = 9.2 Hz, 1H), 2.57 (t, J = 8.1 Hz, 1H), 2.32 (s, ArMe), 1.87 (s, ArMe), 0.88 (s, *t*Bu), 0.79 (s, *t*Bu).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): [nicht alle ¹³C-Signale erkennbar] δ (ppm) = 199.8 (CO), 148.5, 145.6, 137.5, 130.9, 130.7, 127.3, 126.4, 126.1, 125.9, 125.1, 124.9, 91.7, 84.4, 77.9, 73.5, 69.0, 56.1, 55.5, 55.0, 54.5, 35.2, 26.6, 18.1, 16.9.

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 2960 (w), 2869 (w), 2095 (s), 2053 (vs), 2022 (vs), 1651 (w), 1522 (s), 1505 (s), 1394 (w), 1173 (w), 1120 (w), 1006 (m), 936 (w), 727 (w).

HRMS (ESI): ber. für C₂₉H₂₄Co₂F₅N₂O₆ (M+H⁺): 709.0217, gef. 709.0214.

N-Boc-3,5-Bistrifluormethylanilin



Zu 4.65 g (21.3 mmol, 1.1 eq) Boc₂O und 97 mg Sulfaminsäure (1.00 mmol, 5 mol%) wurden 3.0 mL (19.4 mmol, 1.0 eq) 3,5-Bistrifluormethylanilin zugegeben und die entstandene Mischung in Anlehnung an eine Literaturvorschrift ^[128] für 100 min in ein

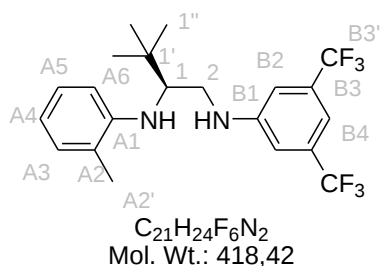
Ultraschallbad gehalten. Nach weiteren 14 h konventionellen rührens bei RT erfolgte wässrige Aufarbeitung. Es wurden 30 mL EtOAc zugegeben und diese dreimal mit je 30 mL Wasser sowie zweimal mit je 30 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen. Das Rohprodukt wurde 30 h im Ölpumpenvakuum getrocknet und anschließend säulenchromatographisch gereinigt (SiO₂, cHexan:EtOAc 20:1). Es wurden 3.71 g (11.3 mmol, 58 %) eines weißen Pulvers erhalten.

R_f: 0.59 (cHexan/EtOAc 5:1).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.86 (s, 2H, H-Ar), 7.52 (s, 1H, H-Ar), 6.77 (s, 1 H, NH), 1.53 (s, 9H, tBu).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 152.1 (HNCO₂), 139.9, 132.5, 132.2, 124.5, 121.8, 118.0, 116.2 (C-Ar), 82.0 (C_q, tBu), 28.2 (CH₃, tBu).

(S)-N¹-3,5-bistrifluormethylphenyl-3,3-dimethyl-N²-ortho-tolylbutan-1,2-diamin (51)



In einer ausgeheizten Apparatur wurden 114 mg (2.85 mmol, 1.7 eq) NaH in 6 mL abs. DMF vorgelegt und bei RT 825 mg (2.51 mmol, 1.5 eq) *N*-Boc-3,5-Bistrifluormethylanilin zugegeben. Nach 15 min gab man 453 mg **16** (1.68 mmol, 1.0 eq) zu und rührte 18 h bei RT. Danach wurde das Lösungsmittel am Ölpumpenvakuum entfernt. Zu dem erhaltenen Feststoff

wurden 5 mL TFA sowie 1 mL EtOH zugegeben und 24 h bei RT gerührt. Nach Zugabe von 20 mL Wasser sowie ges. K₂CO₃-Lösung erfolgte zweimalige Extraktion mit je 40 mL DCM. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 20 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (SiO₂, cHexan/EtOAc 200:1) führte zu 387 mg (0.93 mmol, 55%) eines weißen Feststoffs.

R_f: 0.52 (cHexan/EtOAc 5:1).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.14 (s, 1H, H-B4), 7.11-7.05 (m, 2H, H-Ar), 6.88 (s, 2H, B-2), 6.70-6.62 (m, 2H, H-Ar), 3.63-3.55 (m, 2H, H-1, H-2), 2.99 (t, 1H, J = 11.2 Hz, H-2), 2.18 (s, 3H, H-A2'), 1.04 (s, 9H, H-1'').

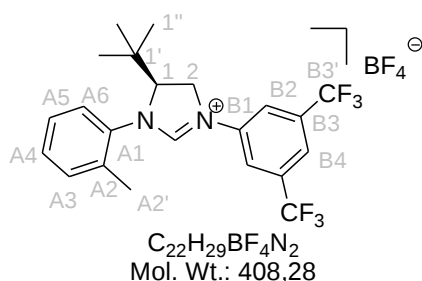
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 149.91 (C_q, C-B1), 146.9 (C_q, C-A1), 132.6, 132.2 (C_q, C-Ar), 130.7, 127.4 (CH, C-Ar), 122.2, 121.2 (C-Ar), 117.3 (C_q, C-A2), 112.3 (CH,

C-B2), 110.5, 110.3 (C-Ar), 61.5 (CH, C-1), 45.1 (CH, C-2), 35.5 (C_q, C-1'), 26.9 (CH₃, C-1''), 17.6 (CH₃, C-A2').

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3408 (w), 3057 (w), 2963 (m), 2928 (m), 2871 (w), 2858 (w), 1712 (w), 1622 (s), 1607 (m), 1587 (m), 1515 (m), 1477 (m), 1449 (w), 1432 (m), 1396 (s), 1371 (w), 1276 (vs), 1175 (s), 1133 (vs), 1102 (m), 1092 (m), 1051 (w), 1005 (w), 995 (w), 959 (w), 861 (m), 845 (w), 747 (m), 701 (w), 683 (s).

HRMS (ESI): ber. für C₂₁H₂₄F₆N₂ (M+H⁺): 419.1922, gef. 419.1908.

(S)-1-(3,5-Bis-trifluoromethyl-phenyl)-4-tert-butyl-3-o-tolyl-4,5-dihydro-3H-imidazol-1-iumtetrafluoroborat (52)



Die Reaktion wurde gemäß der allgemeinen Versuchsvorschrift C durchgeführt (585 μ mol **51**; Reaktionsdauer 18 h).

Nach Entfernung des Lösungsmittels erfolgt eine direkte Säulenchromatographie (SiO₂, DCM $\rightarrow$ 0.5% MeOH $\rightarrow$ 1% MeOH). Nach Umkristallisation aus DCM/MTBE (Auskristallisation im Kühlschrank) wurden 145 mg (281 μ mol, 48%) eines farblosen Feststoffs erhalten.

R_f: 0.28 (DCM/MeOH 20:1).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.70 (s, 1H, H-Im), 7.85 (s, 1H, H-B2), 7.75 (s, 1H, H-B4), 7.55 (d, 1H, J = 8.0 Hz, H-Ar), 7.32-7.16 (m, 3H, H-Ar), 5.01 (dd, 1H, J = 11.8, 7.2 Hz, H-1), 4.90 (dd, 1H, J = 11.5, 11.0 Hz, H-2), 4.21 (dd, 1H, J = 10.7, 7.2 Hz, H-2), 2.39 (s, 3H, H-A2'), 0.87 (s, 9H, H-1'').

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 155.9 (CH, C-Im), 137.0, 135.1, 133.6, 133.3 (C_q, C-Ar), 132.2, 130.1, 127.7, 127.0 (CH, C-Ar), 123.8 (C_q, C-Ar), 121.1 (CH, C-B4), 121.0 (C-Ar), 119.4 (C-B2), 172.3 (CH, C-1), 51.5 (CH, C-2), 35.4 (C_q, C-1'), 25.6 (CH₃, C-1''), 18.0 (CH₃, C-A2').

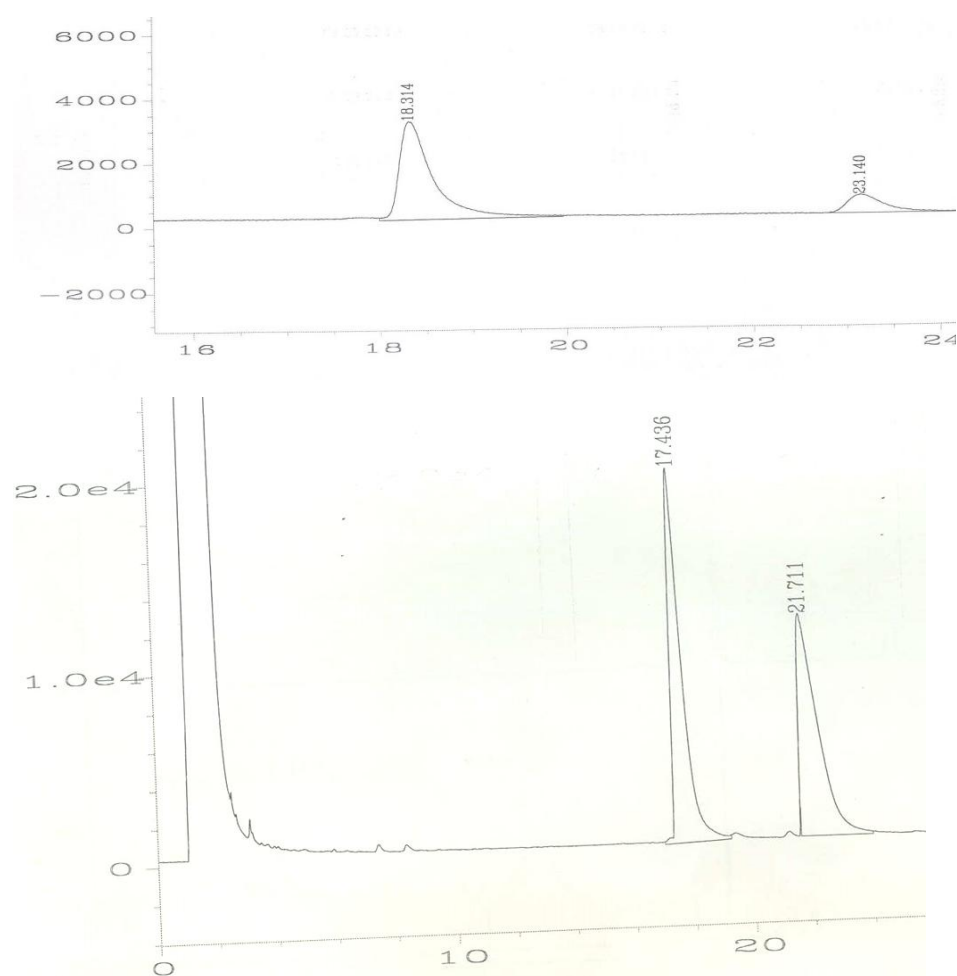
IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3078 (w), 3070 (w), 2970 (w), 1704 (w), 1631 (s), 1618 (s), 1582 (w), 1478 (m), 1381 (s), 1280 (vs), 1186 (m), 1139 (s), 1060 (s), 891 (w), 847 (w), 768 (w), 699 (m), 683 (m).

HRMS (ESI): ber. für C₂₂H₂₃F₆N₂ (M-BF₄⁻): 429.1760, gef. 429.1746.

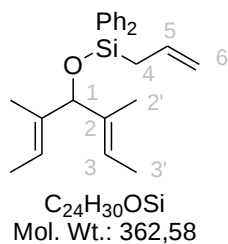
3.2 ARCM-Reaktionen und Substrate

Vorschrift für ARCM-Reaktionen mit **24**:

Zu einer Lösung des frisch kugelrohrdestillierten Triens **24** (5.0 mg, 27.7 μmol , 1 eq) in 0.5 mL trockenem CH_2Cl_2 wurde der Katalysator (1.4 μmol , 5 mol%) zugegeben und die Reaktion bei 40°C für 2 h gerührt. Ethylvinylether wurde zum Reaktionsabbruch zugegeben und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Umsatz wurde mittels ^1H -NMR, die Enantiomerenüberschüsse per chiraler GC bestimmt. Die absolute Stereochemie wurde mittels einer Referenzreaktion mit **1** bestimmt. ^[27]



Bedingungen: Lipodex E (25 m x 0.25 mm), 6 psi H_2 , T konstant 55 °C (oben: 66% *ee*, unten: Racemat)

Allyl((2*E*,5*E*)-3,5-dimethylhepta-2,5-dien-4-yloxy)diphenylsilan (26)

335 mg (2.39 mmol, 1.0 eq) des literaturbekannten Alkohols **25** ^[27] wurden in 8 mL wasserfreiem THF gelöst und bei -78°C langsam 1.05 mL *n*-BuLi (2.5 M in *n*Hexan, 2.63 mmol, 1.1 eq) zugetropft. Nach 10 min ließ man auf RT aufwärmen und rührte weitere 5 min. Nun wurde die gesamte Lösung in einer Spritze aufgezogen und mittels einer Spritzenpumpe innerhalb von 90 min langsam zu einer -78°C kalten Lösung von 582 mg Diphenyldisilylchlorid (2.30 mmol, 1.0 eq) in 6 mL wasserfreiem THF zugetropft. Nach weiteren 30 min bei -78°C ließ man die Lösung auf RT erwärmen und rührte 4 h bei RT. Bei -15°C wurden 1.43 mL Allylmagnesiumbromid (2.0 M in THF, 2.86 mmol, 1.2 eq) zugegeben und für 18 h gerührt, wobei man die Lösung langsam auf RT aufwärmen ließ. Nach Zugabe von ges. NH₄Cl-Lösung erfolgt zweimalige Extraktion der wässrigen Phase mit MTBE. Die vereinten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Kugelrohrdestillation im Ölpumpenvakuum blieb erfolglos (150°C, 0.3 mbar). Zweimalige Säulenchromatographie (SiO₂, *c*Hexan) führte zu 348 mg (0.96 mmol, 42%) eines farblosen Öls.

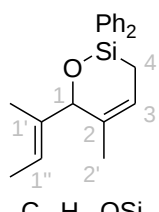
R_f: 0.70 (*c*Hexan/EtOAc 5:1).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.60-7.55 (*m*, 4H, H-Ar), 7.42-7.31 (*m*, 6H, H-Ar), 5.83-5.74 (*m*, 1H, H-5), 5.50 (*tq*, 2H, *J* = 6.8, 1.3 Hz, H-3), 4.91-4.81 (*m*, 2H, H-6), 4.40 (*s*, 1H, H-1), 2.15 (*dt*, 2H, *J* = 7.9, 1.3 Hz, H-4), 1.57 (*dt*, 6H, *J* = 6.8, 1.0 Hz, Me), 1.39 (*s*, 6H, Me).

¹³C-NMR (100 Hz, CDCl₃): δ (ppm) = 135.7, 135.2, 134.9, 133.4 (C-2, C-5, C-Ar), 129.6, 127.5 (CH, C-Ar), 120.1 (CH, C-3), 114.7 (CH₂, C-6), 82.9 (CH, C-1), 22.3 (CH₂, C-4), 13.0 (CH₃, C-3'), 11.7 (CH₃, C-2').

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3070 (*m*), 3050 (*m*), 3024 (*m*), 2999 (*m*), 2975 (*m*), 2917 (*m*), 2860 (*m*), 1957 (*w*), 1886 (*w*), 1821 (*w*), 1669 (*w*), 1631 (*m*), 1590 (*w*), 1487 (*w*), 1428 (*s*), 1380 (*m*), 1315 (*w*), 1265 (*w*), 1192 (*w*), 1157 (*m*), 1117 (*s*), 1111 (*s*), 1086 (*m*), 1061 (*s*), 998 (*m*), 932 (*w*), 897 (*m*), 869 (*m*), 833 (*w*), 801 (*w*), 768 (*m*), 735 (*s*), 699 (*vs*).

HRMS (ESI): ber. für C₂₄H₃₀NaOSi (M+Na⁺): 385.1964, gef. 385.1959.

E-6-(But-2-en-2-yl)-2,2-diphenyl-5-methyl-3,6-dihydro-2H-1,2-oxasilin (27)**Herstellung der racemischen Probe:**

58 mg **26** (0.16 mmol) wurden unter Schutzgasatmosphäre in 6 mL wasserfreiem Toluol gelöst, 1.5 mg **III** zugegeben und die Lösung 2 d auf 60°C erhitzt. Die Lösung wurde über Kieselgel filtriert (cHexan/EtOAc 10:1) und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Da laut ¹H-NMR der Umsatz lediglich um 50% betrug, wurde das Substrat-Produktgemisch in 4 mL wasserfreiem Toluol gelöst, 2.5 mg **III** zugegeben und die Lösung weitere 2 d auf 60°C erhitzt. Nach erneuter Filtration wurden (SiO₂, cHexan/EtOAc 10:1) wurden 35 mg (0.11 mmol, 69%) eines farblosen Öls erhalten.

Herstellung der enantiomerenangereicherten Probe:

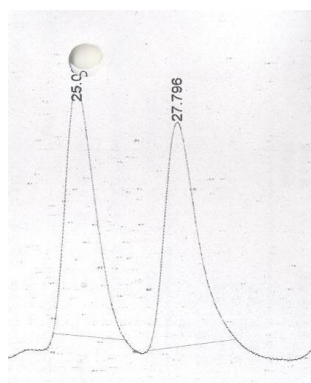
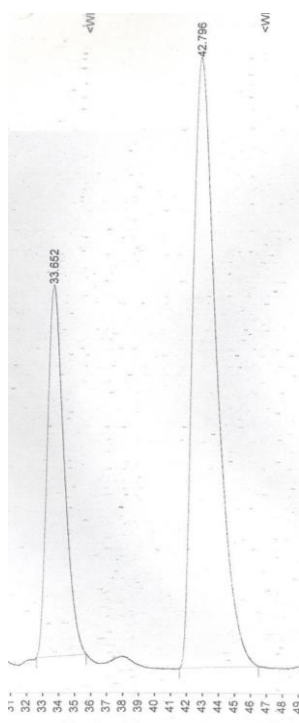
In ein NMR-Rohr mit Schraubverschluss wurden 7.9 mg **26** (27.7 µmol, 1 eq), 0.9 mg **10** (1.4 µmol, 5 mol%) sowie 0.8 mL über Na getrocknetes C₆D₆ gegeben und das NMR-Rohr 2 d auf 60°C erhitzt. Nach Bestimmung des Umsatzes im ¹H-NMR erfolgte Filtration (SiO₂, cHexan/EtOAc 10:1) und Bestimmung des Enantiomerenüberschusses mittels chiraler HPLC.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.65-7.56 (m, 4H, H-Ar), 7.44-7.33 (m, 6H, H-Ar), 5.84 (m, 1H, H-3), 5.57-5.53 (m, 1H, H-1'), 4.76 (s, 1H, H-1), 1.88-1.70 (m, 2H, H-4), 1.69-1.62 (m, 6H, Me), 1.55 (s, 3H, Me).

¹³C-NMR (100 Hz, CDCl₃): δ (ppm) = 135.7, 135.1 (C_q, C-1', C-2), 134.7, 134.5 (C_q, C-Ar), 134.5, 134.4, 129.9, 129.8, 127.8, 127.8 (CH, C-Ar), 123.0 (CH, C-1''), 119.8 (CH, C-3), 84.0 (CH, C-1), 22.0, 13.3, 10.8 (CH₃, Me), 10.3 (CH₂, C-4).

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3068 (m), 3049 (m), 3022 (m), 3000 (m), 2967 (m), 2916 (m), 2859 (m), 1956 (w), 1885 (w), 1821 (w), 1727 (w), 1727 (w), 1653 (w), 1590 (w), 1568 (w), 1486 (w), 1447 (m), 1428 (s), 1378 (m), 1329 (w), 1272 (w), 1262 (w), 1217 (m), 1188 (w), 1119 (s), 1112 (s), 1099 (s), 1054 (s), 1028 (s), 998 (m), 970 (w), 949 (m), 890 (w), 848 (m), 807 (s), 797 (s), 724 (vs), 698 (vs), 673 (w).

HRMS (ESI): ber. für C₂₁H₂₄NaOSi (M+Na⁺): 343.1494, gef. 343.1489.



Bedingungen: OD-H, 254 nm, *n*-Hexan, flow 0.2 mL/min; (oben: 40 % *ee*; unten: Racemat).
Aufgrund der sehr geringen Polarität ist es für eine erfolgreiche Enantiomerentrennung unbedingt erforderlich, keine polaren Solventien mehr im Pumpensystem zu haben.

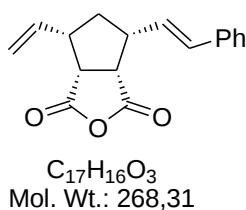
3.3 AROCM-Reaktionen und Substrate

Generelle Vorschrift für die AROCM-Reaktionen

Zu Substrat (0.14 mmol, 1 eq) und Styrol (0.70 mmol, 5eq) wurden 2.1 mL CH_2Cl_2 unter einer Stickstoffatmosphäre zugegeben. Der Katalysator (1.40 μmol , 1 mol%) wurde zugegeben und die Reaktion bei der entsprechenden Temperatur gerührt, bis das ^1H -NMR vollständigen Umsatz des Substrates zeigte. GC/MS Proben wurden entnommen, um das *E/Z*-

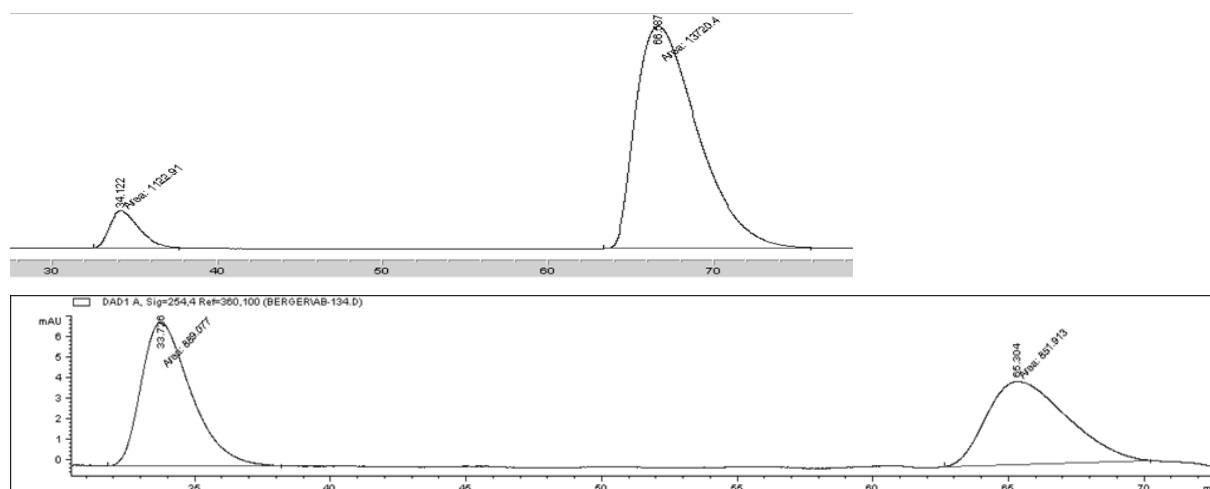
Verhältnis des Reaktionsproduktes zu bestimmen. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , $c\text{Hexan}/\text{EtOAc}$ üblicherweise zwischen 20:1 und 5:1) wurden die Enantiomerenüberschüsse per chiraler HPLC bestimmt. Die Bestimmung der absoluten Stereochemie erfolgte durch AROCM von **28** und Styrol mit **1** und Vergleich der Resultate mit denen der eigenen Katalysatoren. [28]

(E)-4-styryl-6-vinyl-tetrahydro-cyclopenta[c]furan-1,3-dion (29)



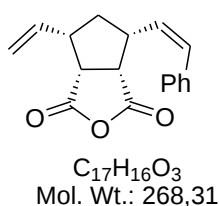
Katalysator	Lösungsmittel	Bedingungen
1 mol% 14	2-MeTHF	2 h, RT
Umsatz	E:Z	ee
> 98 %	> 30:1	85 %

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein. [28]



Bedingungen: OJ, 254 nm, 70:30 *n*-Hexan/*iso*-PrOH, flow 0.75 mL/min; 93% ee.

(Z)-4-styryl-6-vinyl-tetrahydro-cyclopenta[c]furan-1,3-dion (Z-29)



Eine racemische Probe des Z-Nebenprodukts (als Vergleichsprobe für Reaktionen von Anke Berger) [54] wurde mittels eines 20.0 mmol Ansatzes an Anhydrid **28** unter Verwendung von **GII** erhalten. Mittels säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , *cyclo*-Hexan/*EtOAc* 20:1)

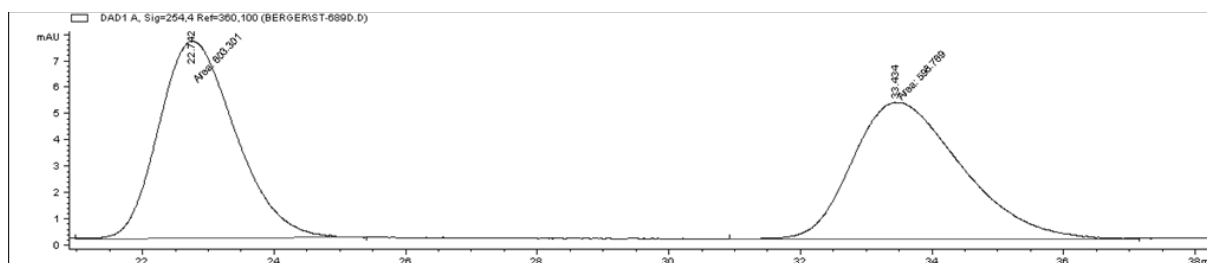
lässt sich das nur in geringen Mengen gebildete Z-Produkt isolieren.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.30-7.20 (m, 5H), 6.73 (d, J = 11.4 Hz, 1H), 5.94 (ddd, J = 10.3, 7.5, 7.1 Hz, 1H), 5.66 (dd, J = 10.3 Hz), 5.22-5.13 (m, 2H), 3.57-3.37 (m, 3H), 3.0-2.90 (m, 1H), 2.10-2.01 (m, 1H), 1.60-1.42 (m, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 170.6 (C_q), 136.9, 134.8, 132.6, 128.5, 128.4, 127.4, 117.5, 50.1, 49.6, 46.9, 41.3, 38.0.

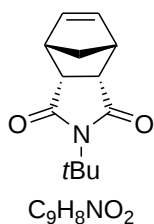
IR (ATR) ν (cm^{-1}) = 3080 (w), 3.023 (w), 2960 (w), 2926 (w), 2852 (w), 1856 (m), 1776 (vs), 1493 (m), 1448 (w), 1257 (m), 1205 (s), 1100 (m), 1007 (s), 958 (m), 919 (s), 792 (m), 702 (m).

HR-MS: ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_3$ [$\text{M}+\text{H}^+$]: 269.1178, gef.: 269.1172.



Bedingungen: OJ, 254 nm, 70:30 *n*-Hexan/*iso*-PrOH, flow 0.75 mL/min.

N-tert-Butyl-endo-5-Norbornen-2,3-dicarboxylimid (32)



Einer Literaturvorschrift^[129] folgend wurden 13.1 g **28** (80 mmol, 1.0 eq) und 6.44 g *tert*-butyl-amin (88 mmol, 1.1 eq) in 75 mL Toluol gelöst und 24 h auf 120°C erhitzt. Nach Abkühlen und Entfernung des Lösungsmittels unter reduziertem Druck wurden 50 ml konz. Essigsäure zugegeben und die Lösung 48 h auf 128°C erhitzt. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (SiO_2 , *c*Hexan/EtOAc 10:1) gereinigt. Es wurden 10.8 g (49.3 mmol, 62%) eines weißen Feststoffs erhalten.

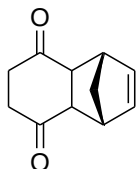
R_f: 0.21 (EtOAc/*c*Hexan 1:4).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 6.11 (t, 2H, J = 1.8 Hz, H-DB), 3.36-3.32 (m, 2H, H-Ar), 3.08 (dd, 2H, J = 3.0, 1.6 Hz), 1.66 (dt, 2H, J = 8.7, 1.6 Hz), 1.46 (s, 9H, *t*Bu).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 179.0 (C_q , $\text{R}_2\text{C}=\text{O}$), 134.4 (CH), 58.1, 51.7, 45.4, 45.3, 28.4.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein. ^[28]

endo-Tricyclo[6.2.1.0]undec-9-ene-3,6-dion (33)



Die Substanz wurde gemäß einer Literaturvorschrift ^[69] hergestellt. Zur Verwendung als Metathesesubstrat ist eine säulenchromatographische Reinigung (SiO₂, cHexan/EtOAc 10:1) notwendig.

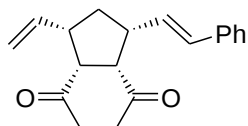
$C_{11}H_{12}O_2$
Mol. Wt.: 176,21

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.16 (t, 2H, J = 1.9 Hz), 3.45-3.40 (m, 2H), 3.23-3.17 (m, 2H), 2.65-2.55 (m, 2H), 2.35-2.24 (m, 2H), 1.47 (dt, 2H, J = 8.7, 1.8 Hz), 1.37-1.30 (m, 2H).

¹³C-NMR (100.6 Hz, CDCl₃): δ (ppm) = 209.6 (C_q, R₂C=O), 136.6 (CH), 51.8 (CH), 48.7 (C_q), 47.4 (CH), 37.9 (CH₂).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein. ^[69]

(E)-3-Styryl-1-vinyl-hexahydro-7aH-indene-4,7-dion (34)



$C_{19}H_{20}O_2$
Mol. Wt.: 280,36

Katalysator	Lösungsmittel	Bedingungen
1 mol% 14	CH ₂ Cl ₂	2 d, RT
Umsatz	<i>E:Z</i>	<i>ee</i>
61 %	19:1	86 %

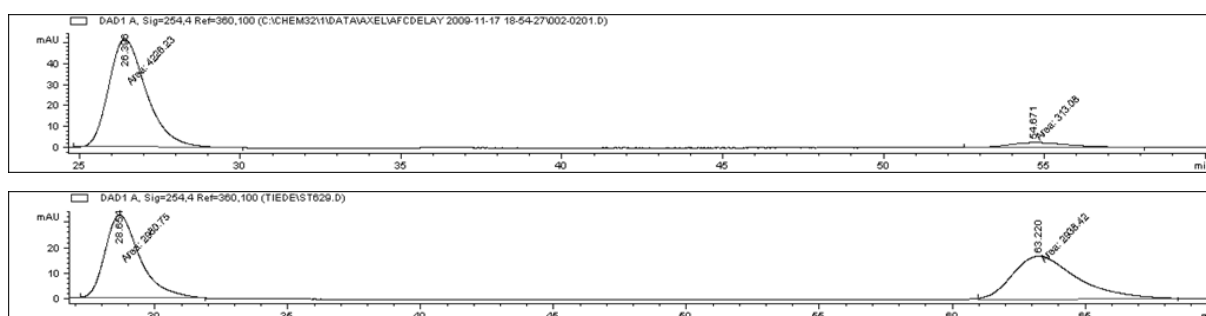
¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 7.37-7.18 (m, 5H), 6.44-6.39 (m, 2H), 6.02-5.92 (m, 1H), 5.16-5.07 (m, 2H), 3.31-3.24 (m, 2H), 3.17-3.09 (m, 1H), 3.09-3.00 (m, 1H), 2.72-2.56 (m, 4H), 1.91 (ddd, J = 13.2, 7.5, 7.5 Hz, 1H), 1.91 (ddd, J = 13.2, 10.6, 10.6 Hz, 1H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ (ppm) = 209.0 (C_q), 208.9 (C_q), 137.7 (CH), 137.0 (C_q), 131.2 (CH), 129.4 (CH), 128.6 (CH), 127.5 (CH), 126.3 (CH), 116.3 (CH₂), 56.6 (CH), 56.5 (CH), 46.1 (CH), 45.8 (CH), 39.0 (CH₂), 38.8 (CH₂), 35.5 (CH₂).

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3399 (w), 3025 (w), 2927 (w), 1708 (vs), 1493 (w), 1448 (w), 1247 (w), 1153 (w), 969 (m), 919 (w), 751 (m), 695 (m).

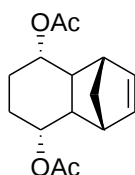
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 281 [M⁺] (6), 263 (100), 245 (10), 235 (19).

HRMS for C₁₉H₂₀O₂ (M⁺): calc.: 280.1463, found: 280.1412.



Bedingungen: OD-H, 254 nm, 20:80 *n*-Hexan/*iso*-PrOH, flow 0.7 mL/min; oben: 86% *ee*; unten: Racemat.

***meso*-5,8-Diacetoxy-1,4,4a,5,6,8,8a-octahydro-8-hydroxy-*endo*-1,4-methanonaphthalen (35)**

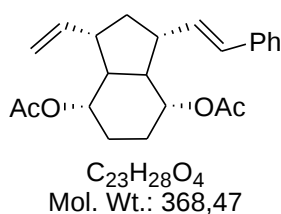


Die Substanz wurde gemäß einer Literaturvorschrift^[130] hergestellt.

$C_{15}H_{20}O_4$
Mol. Wt.: 264,32 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 6.20 (t, 2H, $J = 1.9$ Hz), 5.17-5.08 (m, 2H), 2.90-2.87 (m, 2H), 2.82-2.78 (m, 2H), 2.06 (s, 6H, OAc), 1.80-1.70 (m, 2H), 1.47-1.39 (m, 3H), 1.27 (d, 1H, $J = 8.2$ Hz).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein. ^[130]

1-Styryl-3-vinyl-hexahydro-indene-4,7-dion (36)



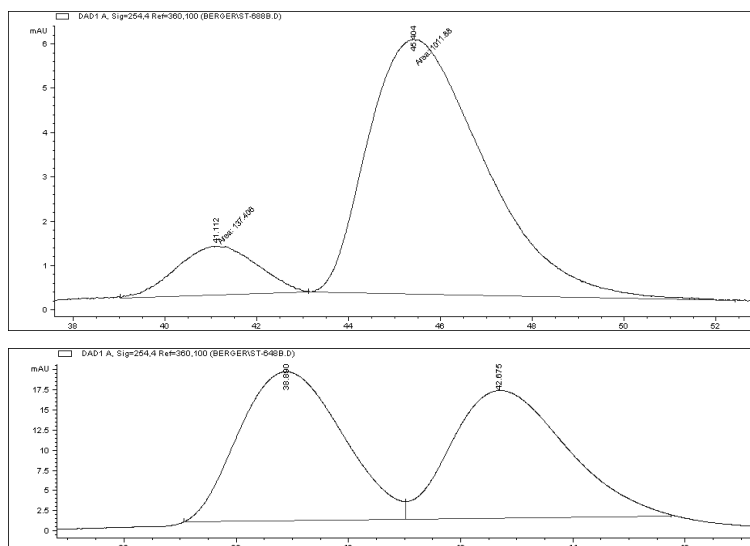
Katalysator	Lösungsmittel	Bedingungen
1 mol% 14	CH_2Cl_2	2 h, RT
Umsatz	<i>E</i> : <i>Z</i>	<i>ee</i>
> 98%	> 30:1	76 %

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.32-7.18 (m, 5H), 6.45-6.32 (m, 1H), 6.03 (*br s*, 1H), 5.10-4.98 (m, 3H), 3.08-2.98 (m, 1H), 2.90-2.88 (m, 1H), 2.65 (*br s*, 1H), 2.46 (*br s*, 1H), 2.30-1.70 (m, 12H), 1.68-1.53 (m, 2H).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 170.3, 170.0, 138.0, 134.3, 129.9, 128.6, 128.2, 127.0, 125.9, 114.9, 69.9, 44.2, 41.9, 38.7, 38.1, 37.6, 21.6, 21.5.

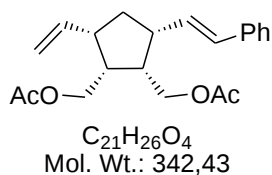
IR (ATR) ν (cm^{-1}) = 3395 (br m), 3078 (w), 3025 (w) 2953 (m), 2880 (w), 1733 (vs), 1599 (w), 1493 (w), 1448 (m), 1373 (s), 1238 (vs), 1035 (s), 970 (m), 910 (m), 750 (m), 696 (m).

HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}^+]$: 391.1885, gef.: 391.1881.



Conditions: OD-H, 254 nm, 99.5:0.5 *n*Hexan/*i*PrOH, flow 0.7 mL/min; oben: 76% *ee*; unten: Racemat.

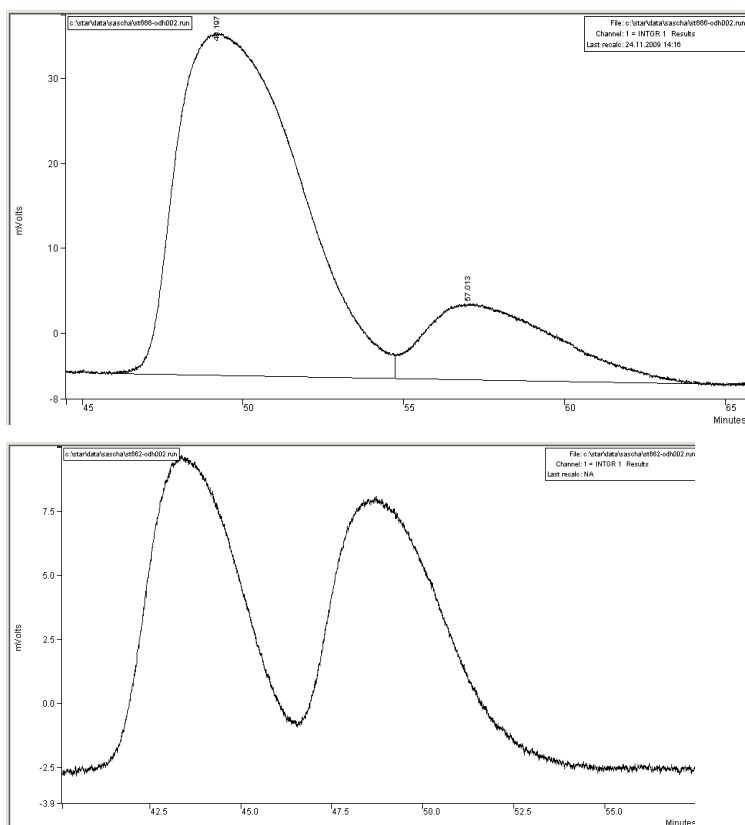
Essigsäure- 2-acetoxymethyl-3-styryl-5-vinyl-cyclopentylmethyl-ester (38)



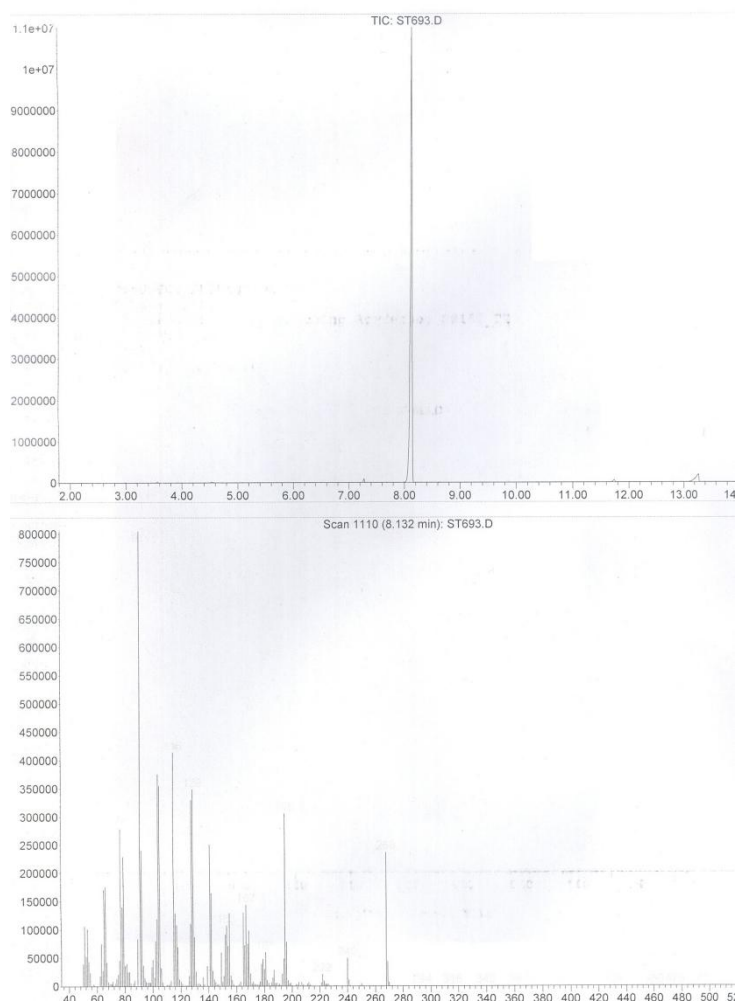
Katalysator	Lösungsmittel	Bedingungen
1 mol% 14	CH_2Cl_2	2 h, -10°C
Umsatz	E:Z	<i>ee</i>
> 98%	21:1	60%

61% isolierte Ausbeute nach Säulenchromatographie.

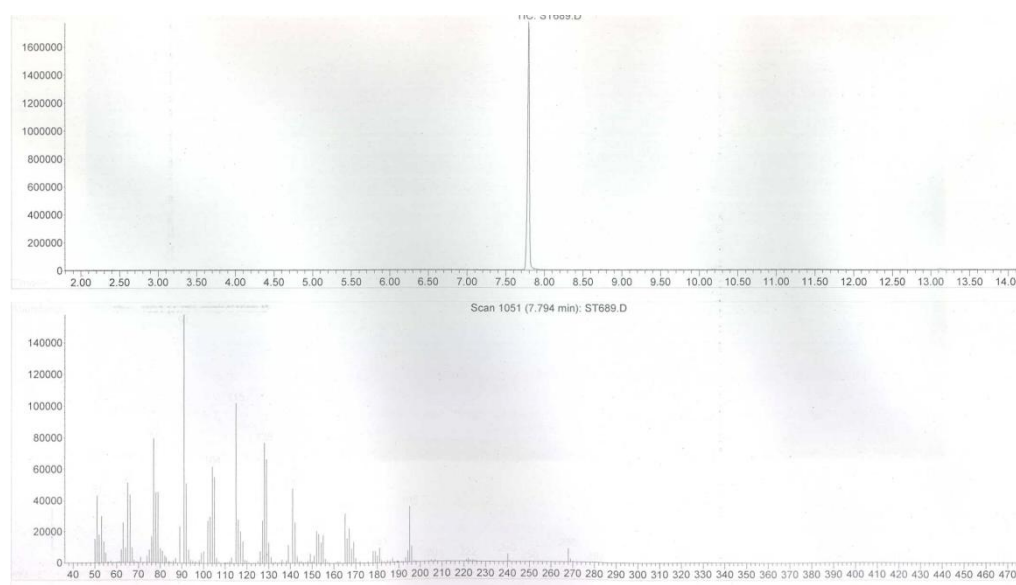
Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein. ^[28]



Bedingungen: OD-H, 254 nm, 99.8:0.2 *n*Hexan/*i*PrOH, flow 1.0 mL/min; oben: 60% *ee*;
unten: Racemat.

Exemplarisches GC/MS-Spektrum zur Bestimmung des *E/Z*-Verhältnisses

AROCM von **28** mit **11**: *E*:*Z* >30:1; *Z* bei 7.8 min, *E* bei 8.7 min.



Probe des racemischen *Z*-Produkts **Z-29**.

Bedingungen: SUPELCO 28482-U, SLB-5MS, Kapillare 30.0 m x 0.32 mm x 0.25 μm , konstanter Druck von 0.2 bar He, Flussgeschwindigkeit: 1.1 ml/min, Temperaturgradient: 150 bis 300°C mit 17°C/min.

3.4 Kinetik der AROCM von 28

46.7 μmol Anhydrid **28** und 233 μmol Styrol wurden in Form einer Maßlösung in CD_2Cl_2 in einem NMR-Rohr mit Schraubverschluss unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt und 0.47 μmol Katalysator wurden hinzugefügt. ^1H -NMR-Messungen wurden bei RT in Abständen von ca. 7 min durchgeführt.

	Katalysator 10		Katalysator 11	
Messung	Zeit /min	Umsatz /%	Zeit /min	Umsatz /%
1	10	0	1	11
2	21	10	2	22
3	32	18	3	33
4	43	26	4	44
5	54	30	5	55
6	66	33	6	67
7	77	41	7	78
8	88	41	8	89
9	99	46	9	100
10	110	49	10	111
11	121	53	11	123
12	132	56	12	132
13	144	59	13	145
14	155	60	14	156
15	166	62	15	167
16	178	66	16	179
17	189	65	17	190
18	200	68	18	201
19	211	69	19	212
20	222	69	20	223
22	245	72	21	234
24	267	74	23	257
26	289	76	25	279

28	312	77	27	302
30	334	79	29	324
32	357	81	32	358
34	379	82	36	402
36	401	83	40	447
38	424	85	45	512
40	446	85	50	559
43	480	86	55	625
46	513	87	60	677
49	547	89		
52	580	90		
55	614	90		
58	648	91		
60	670	92		

Tabelle 15: Daten zur AROCM-Kinetik.

3.5 Bestimmung der TON von 10 und 11

Es wurde eine Maßlösung aus Anhydrid **28** (70 $\mu\text{mol/mL}$) und Styrol (350 $\mu\text{mol/mL}$) in wasserfreiem Dichlormethan hergestellt. Analog dazu wurde eine Maßlösung des Katalysators (0.5 nmol/ μL) in wasserfreiem Benzol hergestellt. 2.0 mL der Maßlösung werden mit der entsprechenden Menge an Katalysatorlösung versetzt und der Verlauf der Umsetzung durch die Vermessung mittels $^1\text{H-NMR}$ verfolgt.

10 /mol%	Umsatz /%^[a]	11 /mol%	Umsatz /%^[a]
0.1	>98	0.1	>98
0.08	67	0.08	92
0.06	54	0.05	52
0.04	43	0.03	63
0.02	33	0.01	22
0.01	8		

Tabelle 16: Daten zur Bestimmung der TON; [a] Bestimmt durch $^1\text{H-NMR}$ nach 10 d.

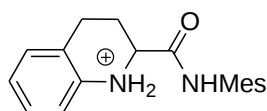
3.6 Alternierende Copolymerisation von NBE und COE

Analog zu einer Literaturvorschrift^[72] wurden 40 mg Norborn-2-en (0.42 mmol, 1 eq) und 2.31 g (21.0 mmol, 50 eq) mit 7 mL wasserfreiem DCM versetzt. 0.21 µmol Katalysator **10** wurden in Form einer Maßlösung (1 g/L) in Benzol zugegeben. Nach 1 h wurden 5 mL Methanol (1 % Salzsäure) zugegeben und das ausgefallene Polymer abfiltriert.

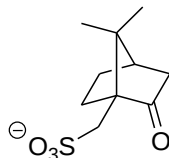
4. Verbindungen aus Kapitel 2:

4.1 Versuche zur Enantiomerenanreicherung aus racemischen Vorstufen von 15

1,2,3,4-Tetrahydrochinolin-2-carboxylsäure-mesitylamid-(+)-Camphersulfonsäuresalz (61)



$\text{C}_{29}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}^-$
Mol. Wt.: 526,69

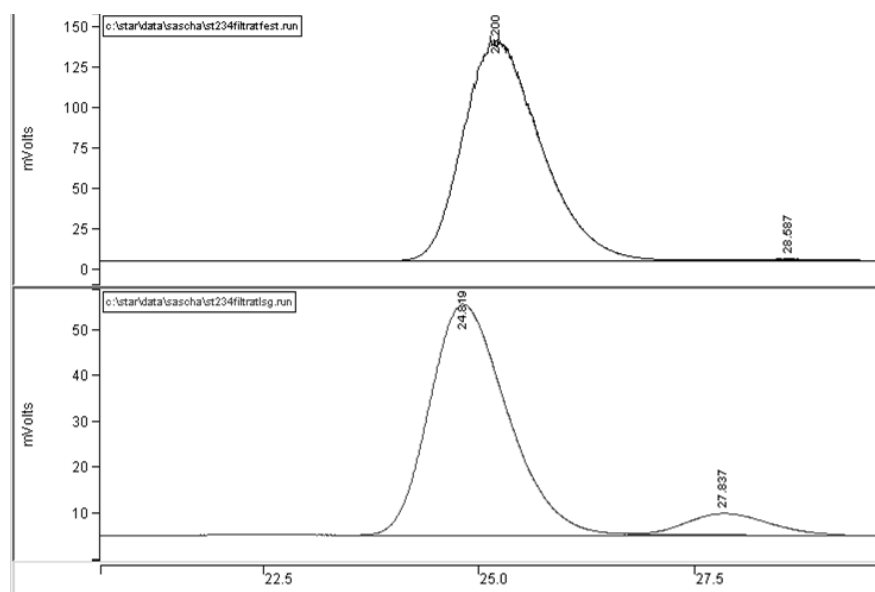


956 mg Amid **rac-57** (3.25 mmol, 1 eq) und 755 mg (+)-Camphersulfonsäure (3.25 mmol, 1 eq) wurden in 25 mL EtOAc gegeben und die Lösung zum Sieden erhitzt. Nach abkühlen der Lösung wurde eine weitere Stunde gewartet und anschließend der ausgefallene weiße Feststoff abfiltriert und unter reduziertem Druck getrocknet. Es wurden 1.56 g (2.96 mmol, 91%) des Salzes erhalten.

Das Amid **57** konnte aus dem Salz durch waschen einer DCM-Lösung des Salzes mit ges. K_2CO_3 -Lösung zurückerhalten werden.

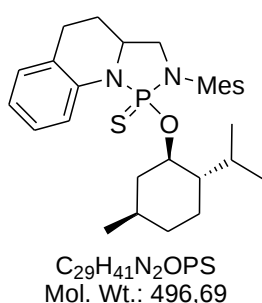
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 9.41 (*d*, J = 10.7 Hz, 1H, NH), 7.40 (*dd*, J = 32.0, 7.6 Hz, 1H, H-Ar), 7.25-7.18 (*m*, 2H, H-Ar), 7.09 (*t*, J = 7.6 Hz, 1H, H-Ar), 6.74 (*s*, 2H, Mes), 4.90 (*t*, J = 10.7 Hz, 1H), 3.16 (*d*, J = 14.8 Hz, 1H, CSA), 2.98-2.92 (*m*, 1H, CSA), 2.85-2.79 (*m*, 1H, CSA), 2.61 (*d*, J = 14.6 Hz, 1H, CSA), 2.60-2.52 (*m*, 1H), 2.32-2.18 (*m*,

3H), 2.20 (s, 3H, Ar-Me), 2.04 (s, 3H, Ar-Me), 2.01 (s, 3H, Ar-Me), 1.94 (s, 1H), 1.85-1.75 (m, 2H), 1.52-14.3 (m, 1H), 1.30-1.12 (m, 2H), 0.88 (s, 3H, Me), 0.68 (s, 3H, Me).



Vergleich des ausgefallenen Feststoffs (99% *ee*, oben) mit dem Filtrat (67% *ee*, unten) nach der Bildung des CSA-Salzes von **57** (87% *ee*). Bedingungen: OD-H, 254 nm, 94:6 *n*Hexan/*i*PrOH, flow 0.8 mL/min.

(-)-Menthol-Verbindung (**62**):



Zu 32 mL wasserfreiem DCM wurden 2.51 g Diamin **rac-58** (9.00 mmol, 1.0 eq), 6.3 mL *N,N*-Dimethylanilin (49.2 mmol, 5.5 eq) sowie 0.9 mL PCl₃ (9.80 mmol, 1.1 eq) in Anlehnung an eine Literaturvorschrift ^[85] nacheinander zugegeben, 15 min bei RT und anschließend 1 h bei 40°C gerührt. 1.4 g (-)-Menthol (9.00 mmol, 1.0 eq) wurden zugegeben und 1 h gerührt. Dann gab man 2.87 g Schwefel (89.5 mmol, 10 eq) hinzu. Nach 1 h wurde das Lösungsmittel entfernt, 50 mL konz. Salzsäure zugegeben und die wässrige Phase wurde dreimal mit je 25 mL Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (SiO₂, cHex → cHex/EtOAc 94:6). Es wurden 2.08 g (4.20 mmol, 47%) eines weißen Feststoffs erhalten. Eine Trennung der Diastereomere mittels Umkristallisation aus cHexan schlug fehl:

selbst nach drei Umkristallisationsvorgängen war noch immer ein Diastereomerenverhältnis nahe 1:1 zu beobachten (^{13}C -NMR).

Analytik des 1:1 Diastereomerengemischs:

R_f: 0.71 (EtOAc/cHexan 1:2).

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.68 (*d*, J = 8.6 Hz, 1H, H-9), 7.10-7.03 (*m*, 2H, H-Ar), 6.92-6.80 (*m*, 3H, H-Ar), 4.32-4.20 (*m*, 1H, H-M1), 4.20-4.14 (*m*, 1H, H-2), 3.59-3.50 (*m*, 2H, H-2'), 3.00-2.92 (*m*, 1H), 2.90-2.80 (*m*, 1H), 2.56 (*s*, 3H, Ar-Me), 2.36 (*s*, 3H, Ar-Me), 2.26 (*s*, 3H, Ar-Me), 2.10-2.02 (*m*, 2H), 2.00-1.85 (*m*, 1H), 1.62-1.49 (*m*, 3H), 1.32-1.19 (*m*, 2H), 1.1-0.90 (*m*, 1H), 0.85-0.60 (*m*, 7H), 0.60 (*d*, J = 6.5 Hz, 1H, CH_3), 0.39 (*q*, J = 11.0 Hz, 1H).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 140.4, 140.4, 139.0, 139.0, 138.5, 138.5, 138.2, 138.2, 137.3, 137.3, 133.3, 133.2, 129.6, 129.4, 129.2, 126.1, 124.4, 124.4, 120.8, 118.4, 118.4, 80.6, 80.5, 34.16, 31.2, 27.5, 27.5, 24.7, 23.0, 21.9, 21.5, 21.1, 20.2, 19.0, 16.2.

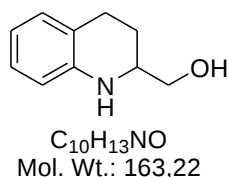
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 2952 (*s*), 2924 (*s*), 2865 (*m*), 1704 (*w*), 1604 (*w*), 1578 (*w*), 1492 (*s*), 1454 (*s*), 1376 (*w*), 1304 (*m*), 1252 (*s*), 1216 (*m*), 1164 (*w*), 1107 (*m*), 1007 (*s*), 977 (*vs*), 932 (*m*), 921 (*m*), 872 (*m*), 819 (*m*), 804 (*m*), 785 (*w*), 749 (*s*), 732 (*s*), 672 (*w*).

MS (EI, 70 eV, 370°C): m/z (%) = 496 (2), 358 (30), 325 (5), 281 (5), 143 (11), 132 (14), 115 (10), 95 (15), 83 (20).

HRMS (EI, 70 eV, 370°C): ber. für $\text{C}_{29}\text{H}_{41}\text{N}_2\text{OPS}$ (M^+): 496.2677, gef. 496.2670.

4.2 Racemische Syntheseroute zu 15 mittels eines Sulfamidats

2-Hydroxymethyl-1,2,3,4-Tetrahydrochinolin (rac-63)



Direktsynthese aus Chinaldinsäure 54: ^[131]

2.65 g LiAlH_4 (67.5 mmol, 2 eq) wurden bei 0°C zu 80 mL wasserfreiem Et_2O zugegeben. 6.04 g **54** (34.9 mmol, 1 eq) wurden innerhalb von 1.5 h portionsweise zugegeben. Daraufhin wurde zunächst 1 h bei 0°C, 1 h bei

RT sowie 36 h bei 35°C gerührt. Nach vorsichtiger Hydrolyse mit wässrigem Et₂O erfolgte eine Filtration über Celite (nachspülen mit DCM). ¹H-NMR zeigte ein Gemisch von ca. 1:1:0.7 von dem gewünschten Produkt, einer nicht näher definierten, teilweise hydrierten Spezies sowie des Alkohols **66** (Ar nicht hydriert). Das Gemisch wurde in 80 mL MeOH aufgenommen und eine große Spatelspitze PtO₂ zugegeben (VORSICHT: Es kann starke Wasserstoffentwicklung auftreten, da die teilhydrierte Spezies unter Einfluss des Katalysators rearomatisiert!). Nach 48 h Hydrierung bei 50 bar Wasserstoff erfolgte eine Filtration über Celite. Nach Entfernung des Lösungsmittels werden 5.40 g **rac-63** (33.1 mmol, 95%) als grünes Öl erhalten.

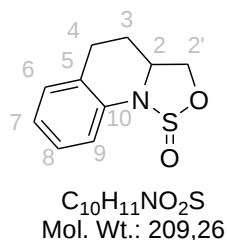
Synthese ausgehend von **66**^[86]

4.76 g **66** (29.9 mmol, 1 eq) wurden in 50 mL MeOH aufgenommen und eine große Spatelspitze PtO₂ zugegeben. Nach 48 h Hydrierung bei 50 bar Wasserstoff erfolgte eine Filtration über Celite. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurden 4.23 g **rac-63** (25.9 mmol, 87%) als grünes Öl erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.05-6.95 (*m*, 2H, H-6, H-8), 6.67 (*dt*, *J* = 7.3, 1.1 Hz, 1H, H-7), 6.60 (*d*, *J* = 7.2 Hz, 1H, H-9), 3.77 (*dd*, *J* = 10.6, 3.8 Hz, 1H, H-2'), 3.59 (*dd*, *J* = 10.5, 7.6 Hz, 1H, H-2'), 3.51-3.43 (*m*, 1H, H-2), 2.90-2.70 (*m*, 2H, H-4), 1.96-1.88 (*m*, 1H, H-3), 1.80-1.68 (*m*, 1H, H-3).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[131]

1,2,3,4-Tetrahydrochinolinsulfamidit (**rac-67**)



3.54 g **rac-63** (21.7 mmol, 1.0 eq) wurden zusammen mit 8.8 mL Pyridin (109 mmol, 5.0 eq) in 50 mL wasserfreiem DCM vorgelegt. Bei 0°C wurde eine Lösung von 3.62 g SOCl₂ (30.4 mmol, 1.4 eq) in 25 mL DCM innerhalb von 45 min zugetropft. Die Lösung wurde 16 h gerührt, wobei sie sich langsam auf RT erwärmte. Es wurden 30 mL 1 M Salzsäure zugegeben, die Phasen getrennt und die organische Phase mit je 30 mL ges. K₂CO₃- sowie ges. NaCl-Lösung gewaschen. Es erfolgte eine dreiteilige Filtersäule (untere Schicht: Celite,

mittlere Schicht: Kieselgel, obere Schicht: MgSO_4) mit DCM als Eluent. Nach Entfernung des Lösungsmittels unter reduziertem Druck erhielt man 3.98 g (19.0 mmol, 88%) eines farblosen Öls.

$^1\text{H-NMR}$ zeigte ein Diastereomerengemisch X:Y = ca. 1.5:1.

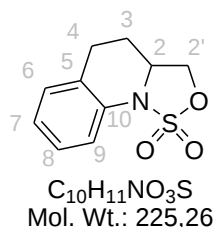
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.25-7.10 (m, 3H, H-Ar_{xy}), 7.04-7.88 (m, 1H, H-Ar_{xy}), 5.16 (dd, $J = 8.6, 5.9$ Hz, 1H, $\text{H-2}'_x$), 4.83 (dd, $J = 8.5, 6.8$ Hz, 1H, $\text{H-2}'_y$), 4.66 (t, $J = 9.0$ Hz, 1H, $\text{H-2}'_y$), 4.41 (dd, $J = 8.5, 3.5$ Hz, 1H, $\text{H-2}'_x$), 4.18-4.08 (m, 1H, H-2_x), 3.91-3.82 (m, 1H, H-2_y), 2.95-2.80 (m, 2H, H-4_{xy}), 2.30-2.20 (m, 1H, H-3_y), 2.05-1.95 (m, 1H, H-3_x), 1.90-1.67 (m, 1H, H-3_{xy}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 136.9 (C_q , C10_y), 136.8 (C_q , C10_x), 129.8 (CH, C-Ar_{xy}), 127.4 (CH, C-Ar_y), 127.3 (CH, C-Ar_x), 124.5 (C_q , C-5_y), 124.4 (C_q , C-5_x), 122.8 (CH, C-Ar_x), 121.7 (CH, C-Ar_y), 117.7 (CH, C-Ar_x), 117.0 (CH, C-Ar_y), 75.9 (CH_2 , $\text{C-2}'_x$), 74.6 (CH_2 , $\text{C-2}'_y$), 57.1 (CH, C-2_y), 56.5 (CH, C-2_x), 26.7 (CH_2 , C-4_y), 26.0 (CH_2 , C-4_x), 25.7 (CH_2 , C-3_y), 24.7 (CH_2 , C-3_x).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3071 (w), 3034 (w), 2927 (w), 2984 (w), 2849 (w), 1603(m), 1579 (m), 1490 (s), 1454 (s), 1434 (m), 1307 (m), 1264 (m), 1167 (vs), 1113 (s), 1071 (s), 1041 (m), 942 (s), 917 (s), 820 (w), 750 (s), 716 (s), 676 (m).

HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{NO}_2\text{S}$ ($\text{M}+\text{H}^+$): 210.0589, gef. 210.0579.

1,2,3,4-Tetrahydrochinolinsulfamidat (rac-64):



Bei RT wurden 10.4 mg $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.05 mmol, 2 Mol%) in 1.4 ml H_2O vorgelegt. Unter Rühren gab man 1.18 g NaIO_4 (5.50 mmol, 2.2 eq) portionsweise zu, bis sich kein NaIO_4 mehr löste und ein Farbumschlag der Lösung von schwarz nach orange erfolgte. Dem Gemisch wurden 2.8 g Kieselgel und das restliche NaIO_4 zugesetzt, so dass ein feines Pulver resultierte. Dieses wurde mit 10 ml EtOAc versetzt und die Suspension auf 0°C gekühlt. 522 mg Sulfamidit **rac-67** (2.49 mmol, 1.0 eq) wurden in 10 ml EtOAc gelöst und der Suspension tropfenweise innerhalb 1 h zugegeben. Nach 1 h wurde das Produktgemisch über

eine Säule filtriert, welche aus drei Schichten bestand (1. Celite, 2. Aluminiumoxid, 3. Kieselgel) und man erhielt 495 mg (2.20 mmol, 88%) eines farblosen, kristallinen Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.43 (*dd*, J = 8.2, 0.7 Hz, 1H, H-9), 7.22 (*dt*, J = 8.2, 0.7 Hz, 1H, H-8), 7.16 (*dd*, J = 7.6, 0.7 Hz, 1H, H-6), 7.05 (*dt*, J = 7.5, 1.1 Hz, 1H, H-7), 4.81 (*dd*, J = 8.6, 6.3 Hz, 1H, H-2'), 4.39 (*dd*, J = 8.6, 7.6 Hz, 1H, H-2'), 4.32-4.22 (*m*, 1H, H-2), 2.95-2.88 (*m*, 2H, H-4), 2.17-2.10 (*m*, 1H, H-3), 2.04-1.94 (*m*, 1H, H-3).

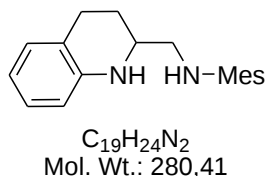
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 133.9 (C_q , C-10), 129.7 (CH, C-6), 127.7 (CH, C-8), 124.8 (C_q , C-5), 123.9 (CH, C-7), 117.6 (CH, C-8), 71.3 (CH_2 , C-2'), 56.4 (CH, C-2), 26.0 (CH_2 , C-4), 24.9 (CH_2 , C-3).

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

MS (EI, 70 eV, 25°C): m/z (%) = 225 (70), 144 (32), 130 (100), 117 (15), 103 (11), 84 (9), 77 (18).

HRMS (EI, 70 eV, 25°C): ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_3\text{S}$ (M^+): 225.0460, gef. 225.0459.

(1,2,3,4-Tetrahydrochinolin-2-yl)-mesitylamin (rac-57)

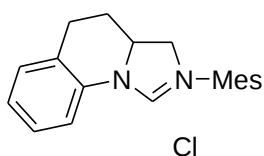


In einer ausgeheizten Apparatur wurden 19 mg (468 μmol , 1.6 eq) NaH in 1.0 mL abs. DMF vorgelegt und bei RT 1.62 g (413 μmol , 1.5 eq) BocHNMes zugegeben. Nach 15 min wurde eine Lösung von 1.15 g (275 μmol , 1.0 eq) des Sulfamidats **rac-64** in 1.0 mL wasserfreiem DMF zugegeben. Nach 18 h rühren bei RT wurde das LM am Ölpumpenvakuum entfernt. Zu dem erhaltenen Feststoff wurden 1 mL TFA zugegeben und 6 h bei RT gerührt. Nach Zugabe von 10 mL Wasser sowie ges. K_2CO_3 -Lösung erfolgte zweimalige Extraktion mit je 20 mL DCM. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 10 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Säulenchromatographie (SiO_2 , *c*Hexan/EtOAc) führte zu 53 mg (128 μmol , 47%) eines gelben Öls.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.04-6.97 (*m*, 2H, H-Ar), 6.85 (*s*, 2H, Mes), 6.63 (*dt*, $J = 7.4, 1.2$ Hz, 1H, H-Ar), 6.54 (*dd*, $J = 7.9, 1.0$ Hz, 1H, H-Ar), 3.53-3.46 (*m*, 1H, H-2), 3.06 (*dd*, $J = 12.0, 4.0$ Hz, 1H, H-2'), 2.96 (*dd*, $J = 12.0, 8.4$ Hz, 1H, H-2'), 2.92-2.83 (*m*, 1H, H-4), 2.77 (*dt*, $J = 16.2, 4.8$ Hz, 1H, H-4), 2.29 (*s*, 6H, H-M2'), 2.22 (*s*, 3H, H-M4'), 2.02-1.95 (*m*, 1H, H-3), 1.80-1.73 (*m*, 1H, H-3).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[62]

2-Mesityl-3,3a,4,5-tetrahydro-2H-imidazo[1,5-a]chinolin-10-ylumchlorid (rac-59Cl)



C₂₀H₂₃ClN₂
Mol. Wt.: 326,8630

Die Reaktion wurde gemäß der allgemeinen Versuchsvorschrift C durchgeführt (1.12 mmol **rac-57**; NH₄Cl statt NH₄BF₄; Reaktionsdauer 14 h).

Es erfolgt eine direkte Aufreinigung der Rohlösung mittels einer Filtersäule mit Kieselgur (DCM). Nach Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird der erhaltene Feststoff zweimal mit etwas Aceton gewaschen und das erhaltene weiße Pulver (280 mg, 0.86 mmol, 77%) am Ölpumpenvakuum getrocknet.

Smp.: >270°C.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 11.41 (*s*, 1H, H-Im), 8.46 (*d*, $J = 8.4$ Hz, 1H, H-9), 7.39-7.33 (*m*, 1H, H-Ar), 7.29-7.22 (*m*, 2H, H-Ar), 7.03 (*s*, 2H, H-M3), 4.77 (*q*, $J = 11.0$ Hz, 1H, H-2), 4.47 (*t*, $J = 11.5$ Hz, 1H, H-2'), 3.92 (*t*, $J = 11.1$ Hz, 1H, H-2'), 3.20-3.04 (*m*, 2H, H-4), 2.50-2.40 (*m*, 1H, H-3), 2.45 (*s*, 3H, Ar-Me), 2.34 (*s*, 6H, Ar-Me), 2.30-2.15 (*m*, 1H, H-3).

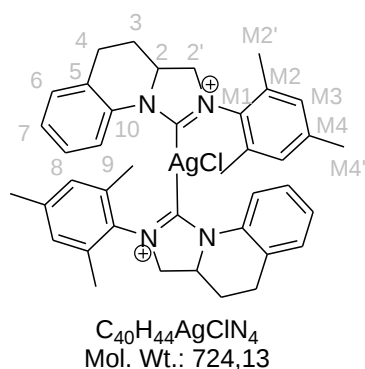
¹³C-NMR (100.6 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 156.2 (C_q, C-Im), 140.6 (C_q, C-M1), 132.1, 130.6 (C_q, C-Ar), 129.9 (CH, C-Ar, C-M3), 128.1, 126.9 (CH, C-Ar), 126.1 (C_q, C-Ar), 119.2 (CH, C-9), 59.3 (CH, C-2), 56.6 (CH₂, C-2'), 27.5 (CH₂, C-3), 26.0 (CH₂, C-4), 20.8, 17.9 (CH₃, Ar-Me).

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3284 (*br, m*), 2965 (*m*), 2925 (*m*), 2856 (*m*), 1697 (*m*), 1673 (*w*), 1618 (*vs*), 1600 (*s*), 1487 (*m*), 1461 (*m*), 1377 (*w*), 1310 (*m*), 1279 (*s*), 1260 (*s*), 1215 (*w*), 854 (*w*), 759 (*m*).

MS (EI, 70 eV, 360°C): m/z (%) = 289 (84), 233 (14), 219 (8), 159 (100), 132 (89), 130 (20), 117 (14), 91 (20), 77 (16).

HRMS (EI, 70 eV, 360°C): ber. für $C_{20}H_{21}N_2$ (M-H₂Cl): 289.1705, gef. 289.1710.

Silberkomplex aus rac-59Cl:



Zu 327 mg (1.41 mmol, 1 eq) frisch gefälltem Silberoxid, 462 mg **rac-59Cl** (1.41 mmol, 1 eq) sowie 4Å-Molekularsieb wurden unter Stickstoffatmosphäre 15 mL wasserfreiem DCM zugegeben und die Suspension 16 h unter Lichtausschluss bei RT gerührt. Die Lösung wurde über Celite filtriert, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene Feststoff aus wasserfreiem THF umkristallisiert. Es wurden 90 mg (124 µmol, 18%) weisser Kristalle erhalten. Die

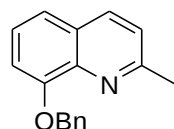
Dimere Struktur wurde mittels ESI belegt (Signale bei 687.0 und 689.0; M-Cl⁻).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.10-8.02 (m, 1H, H-9), 7.25-7.10 (m, 3H, H-Ar), 6.97 (s, 2H, H-M3), 4.38-4.28 (m, 1H, H-2), 4.14 (pseudo t, J = 11.0 Hz, 1H, H-2'), 3.59 (dd, J = 11.2, 6.3 Hz, 1H, H-2'), 3.10-2.94 (m, 2H, H-3), 2.29 (s, 3H, Me), 2.25-2.18 (m, 7H, H-4, 2 Me), 2.14-2.07 (m, 1H, H-4).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 139.1, 137.3, 135.7, 135.4, 135.0, 130.0, 129.9, 127.4, 125.6, 119.1 (C-Ar), 59.5 (CH, C-2), 57.0 (CH₂, C-2'), 29.7 (CH₂, C-3), 26.3 (CH₂, C-4), 21.2 (CH₃, C-M4'), 18.0, 18.0 (CH₃, C-M2').

4.3 Synthese von Imidazoliumsalz 70

2-Methyl-8-Benzyloxychinolin (71):



$C_{17}H_{15}NO$
Mol. Wt.: 249,31

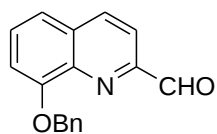
Zu einer unter Rückfluss erhitzten Lösung von 7.8 g KOH (139 mmol, 1.1 eq) in 250 mL EtOH wurden eine Literaturvorschrift befolgend^[88] zunächst 20.0 g 8-Hydroxychinolin (126 mmol, 1.0 eq) gegeben und anschließend 25.8 g BnBr (151 mmol, 1.2 eq) langsam hinzuge tropft. Nach 20 h liess man die Reaktionslösung abkühlen, filtrierte das ausgefallene KBr ab und entfernte das Lösungsmittel unter reduziertem Druck. Der braune Rückstand wurde in 100 mL Wasser aufgenommen und mit 2 M Salzsäure angesäuert, bis man eine klare Lösung bekam. Die wässrige Phase wurde zweimal mit je 100 mL Et₂O gewaschen und anschliessend wurde das Produkt durch Zugabe von 5 M Natronlauge ausgefällt. Abfiltrieren und Umkristallisation aus cHexan lieferten 26.0 g (104 mmol, 83%) eines grün-gelblichen Feststoffs.

R_f: 0.26 (cHexan/EtOAc 2:1).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.00 (*d*, *J* = 8.4 Hz, 1H, H-Ar), 7.54-7.50 (*m*, 2H, H-Ar), 7.40-7.26 (*m*, 6H, H-Ar), 6.99 (*dd*, *J* = 7.5, 1.4 Hz, 1H, H-Ar), 5.47 (*s*, 2H, CH₂), 2.82 (*s*, 3H, Ar-Me).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[88]

2-Carboxaldehyd-8-Benzyloxychinolin (72)



$C_{17}H_{13}NO_2$
Mol. Wt.: 263,29

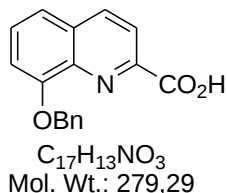
Unter Schutzgasatmosphäre wurden 14.4 g SeO₂ (130 mmol, 1.25 eq) in 150 mL Dioxan vorgelegt, auf 80°C erhitzt und 26.0 g **71** (104 mmol, 1.00 eq) zugegeben.^[88] Nach 3.5 h wurde die noch heiße Lösung über Celite filtriert, um schwarzes Selen zu entfernen. Nach Entfernung des

Lösungsmittels erfolgten fehlgeschlagene Versuche das Produkt von noch vorhandenen Verunreinigungen an roten Selen mittels Umkristallisation aus Aceton oder einer Filtersäule (SiO₂, DCM/MeOH 99:1) zu befreien. Säulenchromatographie (SiO₂, cHex → cHex/EtOAc 7:1) führte schliesslich zu 12.3 g (46.5 mmol, 45%) eines grünlichen Feststoffs, welcher für die nächste Umsetzung eingesetzt wurde. Sehr sauberes **72** hat die Form gelber Kristallnadeln.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 10.33 (*d*, *J* = 0.8 Hz, 1H, CHO), 8.29 (*dd*, *J* = 8.3, 0.8 Hz, 1H, H-Ar), 8.06 (*d*, *J* = 8.3 Hz, 1H, H-Ar), 7.57-7.28 (*m*, 7H, H-Ar), 7.16 (*dd*, *J* = 7.5, 1.5 Hz, 1H, H-Ar), 5.50 (*s*, 2H, CH₂).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein. ^[88]

2-Carboxy-8-Benzyloxychinolin (73)



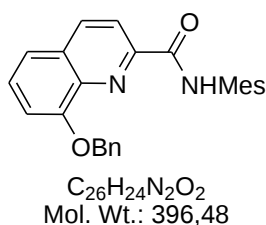
12.5 g des Aldehyds **72** (47.5 mmol, 1.0 eq) wurden in 600 mL eines 2:1-Gemischs aus H₂O/THF vorgelegt. ^[88] Man gab 6.0 g (61.7 mmol, 1.3 eq) Sulfaminsäure gefolgt von einer Lösung von 5.6 g NaClO₂ (61.7 mmol, 1.3 eq) in 50 mL Wasser zu, wobei ein Farbumschlag von grün nach gelb erfolgte. Nach 45 min rühren bei RT wurde das THF unter reduziertem

Druck entfernt und die wässrige Phase zweimal mit je 150 mL EtOAc extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 100 mL 2 M Natronlauge extrahiert. Die im Eisbad gekühlte wässrige Lösung wurde langsam mit konz. Salzsäure angesäuert und anschließend mit 200 mL DCM extrahiert, die organische Phase über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Es wurden 9.80 g (35.1 mmol, 74 %) eines weißen Feststoffs erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.39 (*d*, *J* = 8.4 Hz, 1H, H-Ar), 8.30 (*d*, *J* = 8.4 Hz, 1H, H-Ar), 7.60 (*t*, *J* = 8.1 Hz, 1H, H-Ar), 7.55-7.49 (*m*, 3H, H-Ar), 7.43 (*t*, *J* = 7.3 Hz, 2H, H-Ar), 7.37 (*d*, *J* = 7.2 Hz, 1H, H-Ar), 7.20 (*dd*, *J* = 7.6, 1.0 Hz, 1H, H-Ar), 5.36 (*s*, 2H, CH₂).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein. ^[88]

8-Benzyloxychinolin-2-carboxylsäuremesitylamid (74)



9.80 g **73** (35.0 mmol, 1.00 eq), 3.4 mL Pyridin (42.0 mmol, 1.20 eq) sowie 5.1 mL NEt_3 (36.8 mmol, 1.05 eq) wurden in 200 mL DCM vorgelegt. Bei $-10^\circ C$ tropfte man langsam 5.2 mL Pivalinsäurechlorid (42.0 mmol, 1.20 eq) zu der braunen Lösung. Nach 1 h gab man weitere 5.1 mL NEt_3 (36.8 mmol, 1.05 eq) sowie langsam 5.4 mL Mesidin (38.5 mmol, 1.10 eq) hinzu und rührte die Lösung für 16 h, wobei langsam RT erreicht wurde. Die Lösung wurde mit je 100 mL 5%iger Zitronensäure, 5%iger Natriumcarbonatlösung sowie Wasser gewaschen, die organische Phase über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Umkristallisation aus MTBE lieferte 8.33 g (21.0 mmol, 60%) eines gelben Feststoffs.

Smp.: $112^\circ C$.

R_f: 0.35 (EtOAc/cHexan 1:2).

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 9.77 (s, 1H, NH), 8.41 (d, J = 8.5 Hz, 1H, H-3), 8.41 (d, J = 8.5 Hz, 1H, H-4), 7.59-7.48 (m, 4H, H-Ar), 7.41-7.34 (m, 3H, H-Ar), 7.20 (dd, J = 7.4, 1.4 Hz, 1H, H-8), 6.95 (s, 2H, Mes), 5.36 (s, 2H, Bn), 2.31 (s, 3H, Mes), 2.28 (s, 6H, Mes).

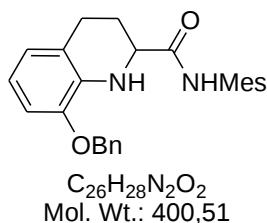
^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 162.6 (C_q , CONH), 154.8 (C_q , C-9), 148.6 (C_q , C-2), 138.8 (C_q , C-10), 137.5 (C-H, C-4), 136.8, 136.6 (C_q , C-9), 134.9 (CH, Mes), 131.4 (C_q , C-Ar), 130.8 (C_q , C-5), 128.9, 128.7, 128.4, 128.1, 127.3 (C-Ar), 120.0 (CH, C-6), 119.5 (C-H, C-3), 110.7 (CH, C-8), 71.0 (CH_2 , CH_2Ph), 21.0 (CH_3 , pMe), 18.6 (oMe).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3488 (br, w), 3341 (m), 3064 (w), 3032 (w), 2970 (w), 2919 (m), 2860 (w), 1684 (s), 1614 (m), 1565 (s), 1514 (s), 1495 (vs), 1461 (s), 1426 (s), 1378 (s), 1325 (s), 1286 (m), 1251 (m), 1183 (w), 1115 (m), 1097 (s), 1030 (w), 991 (w), 850 (m), 816 (w), 765 (s), 754 (m), 734 (s), 696 (m).

HRMS (ESI): ber. für $C_{26}H_{25}N_2O_2$ ($M+H^+$): 397.1916, gef. 397.1903.

Synthese von 74 mittels Oxidation von 75:

598 mg **75** (1.49 mmol, 1.0 eq) und 545 mg DDQ (2.40 mmol, 1.6 eq) werden zusammen in 20 mL wasserfreiem DCM gelöst und 3 h lang bei RT gerührt. Anschließend wird die Lösung über Celite filtriert, mit DCM nachgespült und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographie (SiO₂, cHex → cHex/EtOAc 10:1) lieferte 434 mg **76** (1.10 mmol, 74%).

8-Benzyloxy-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-2-carboxylsäure-mesitylamid (75)

Zu 3.97 g **74** (10.0 mmol, 1 eq) in 25 mL konz. AcOH wurden bei RT portionsweise 1.26 g NaCNBH₃ (20.0 mmol, 2 eq) zugegeben und die Lösung 2 d gerührt. Anschließend wird die Lösung mit Natronlauge sowie festem NaOH auf einen basischen pH-Wert gebracht. Extraktion der wässrigen Phase mit 80 mL DCM, trocknen der Lösung über MgSO₄, Entfernung des Lösungsmittels unter reduziertem Druck sowie Umkristallisation aus MTBE führen zu 3.33 g (8.31 mmol, 83%) eines weißen Feststoffs.

Smp.: 106°C.

R_f: 0.27 (EtOAc/cHexan 1:2).

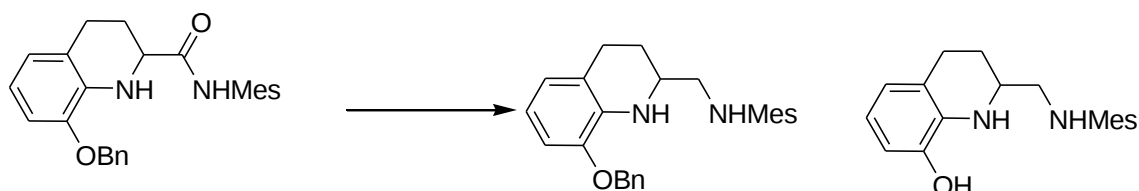
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 9.77 (s, 1H, NH), 7.43-7.28 (m, 5H, Bn), 6.87 (s, 2H, Mes), 6.80 (dd, *J* = 7.3, 2.0 Hz, 1H, H-8), 6.74-6.67 (m, 2H, H-6, H-7), 5.10 (d, *J* = 4.2 Hz, 2H, Bn), 4.75 (d, *J* = 5.5 Hz, 1H, NH), 4.18 (q, *J* = 5.1 Hz, 1H, H-2), 2.85-2.70 (m, 2H, H-4), 2.53-2.46 (m, 1H, H-3), 2.25 (s, 3H, Mes), 2.10 (s, 6H, Mes), 2.01-1.93 (m, 1H, H-3).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 172.3 (C_q, CONH), 145.8 (C_q, C-9), 136.9, 136.8 (C_q, C-B1, C-M1), 134.7 (C_q, C-M2), 131.7 (C_q, C-10), 131.0 (C_q, C-M4), 128.9 (CH, C-M3), 128.7 (CH, C-B2), 128.3 (CH, C-B4), 127.8 (CH, C-B3), 122.5 (C_q, C-5), 121.9 (CH, C-6), 117.5 (CH, C-7), 109.6 (CH, C-8), 70.8 (CH₂, Bn), 55.2 (CH, C-1), 24.6, 24.1 (CH₂, C-3, C-4), 20.9 (CH₃, C-M4'), 18.4 (CH₃, C-M2').

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3339 (w), 3277 (w), 3031 (w), 2920 (m), 2858 (w), 1662 (s), 1609 (m), 1588 (m), 1491 (vs), 1436 (s), 1377 (m), 1330 (m), 1251 (s), 1167 (w), 1092 (m), 1070 (m), 1014 (m), 966 (w), 850 (m), 733 (s), 696 (m).

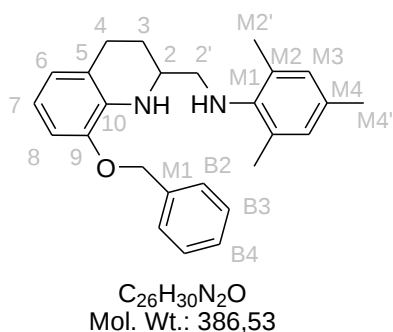
HRMS (ESI): ber. für $C_{26}H_{29}N_2O_2$ ($M+H^+$): 401.2229, gef. 401.2214.

Reduktion von 75 zu 76Bn und 76OH:



Zu einer Lösung von 3.06 g 75 (7.64 mmol, 1 eq) in 80 mL wasserfreiem THF wurden bei 68°C 5.8 mL $BH_3 \cdot SMe_2$ (61.0 mmol, 8 eq) langsam zugetropft. Nach 16 h ließ man die Lösung abkühlen und tropfte vorsichtig 50 mL mit HCl-gesättigtes MeOH zu und erhitze anschließend für 90 min zum Sieden. Nach Abkühlen gab man solange ges. K_2CO_3 -Lösung hinzu, bis die Lösung stark basisch war und extrahierte dreimal mit je 100 mL DCM. Nach Trocknen über $MgSO_4$ wurde das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (SiO_2 , cHex/EtOAc 10:1). Es wurden zwei verschiedene Produkte erhalten: **76Bn**, welches durch eine zweite Säulenchromatographie gereinigt und als gelb-braunes Öl erhalten wurde (1.02 g, 2.63 mmol, 34 %) sowie **76OH**, welches nach Umkristallisation aus MTBE als beigefarbener Feststoff erhalten wurde (541 mg, 1.83 mmol, 24 %).

8-Benzyloxy-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-2-carboxylsäure-mesitylamin (76Bn):



R_f : 0.65 (cHexan/EtOAc 2:1).

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.45-7.30 (*m*, 5H, Bn), 6.80 (*s*, 2H, Mes), 6.70 (*d*, $J = 7.9$ Hz, 1H, H-8), 6.66 (*d*, $J = 7.3$ Hz, 1H, H-6), 6.57 (*t*, $J = 7.8$ Hz, 1H, H-7), 5.06 (*d*, $J = 7.4$ Hz, 2H, Bn), 4.82 (*s*, 1H, NH), 3.51-3.45 (*m*, 1H, H-1), 3.10 (*dd*, $J = 12.0, 4.0$ Hz, 1H, H-2'), 3.04 (*s*, 1H, NH), 2.95 (*dd*, $J = 12.0, 8.2$ Hz, 1H, H-2'), 2.93-2.75 (*m*, 2H, H-4), 2.23 (*s*, 6H, Mes), 2.22 (*s*, 6H, Mes), 2.02-1.95 (*m*, 1H, H-3), 1.83-1.77 (*m*, 1H, H-3).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 145.5 (C_q , C9), 143.0 (C_q , C-M1), 137.3 (C_q , Bn), 134.3 (C_q , C-10), 131.7 (C_q , C-M4), 130.3 (C_q , C-M2), 129.5 (CH, C-M3), 128.5, 127.9, 127.6 (CH, Bn), 121.7 (CH, C6), 121.4 (C_q , C-5), 115.9 (CH, C-7), 108.9 (CH, C-8), 70.3 (CH_2 , Bn), 54.1 (CH_2 , C-2'), 26.0 (CH_2 , C-3, C-4), 20.6 (CH_3 , C-M4'), 18.3 (CH_3 , C-M2').

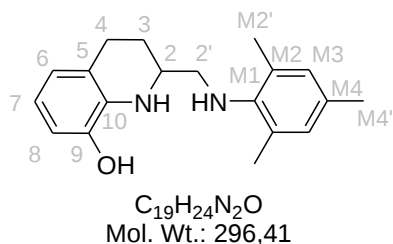
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3417 (w), 3032 (w), 2916 (m), 2850 (m), 1610 (w), 1586 (m), 1499 (vs), 1485 (vs), 1454 (m), 1434 (m), 1376 (m), 1337 (m), 1303 (w), 1250 (vs), 1229 (s), 1164 (m), 1137 (w), 1087 (m), 1062 (m), 1028 (m), 854 (m), 757 (m), 727 (s), 696 (m).

MS (EI, 70 eV, 200°C): m/z (%) = 386 (5), 238 (81), 148 (30), 91 (100).

HRMS (EI, 70 eV, 200°C): ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}$ (M^+): 386.2358, gef. 386.2353.

CHN-Analyse ($\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}$): ber.: C 80.79, H 7.82, N 7.25; gef.: C 80.92, H 7.82, N 6.99.

8-Hydroxy-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-2-carboxylsäure-mesitylamin (76OH):



R_f: 0.28 (cHexan/EtOAc 10:3).

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 6.85 (s, 2H, H-B3), 6.65-6.55 (m, 1H, H-Ar), 6.52-6.42 (m, 1H, H-Ar), 6.40-6.30 (m, 1H, H-Ar), 4.55 (s, 1H, OH oder NH), 3.50 (br s, 1H, H-2), 3.11-3.04 (m, 2H, H-2'), 2.91-2.75 (m, 2H, H-4), 2.30 (s, 6H, H-B2'), 2.24 (s, 3H, H-B4'), 2.01-1.94 (m, 1H, H-3), 1.84-1.76 (m, 1H, H-3).

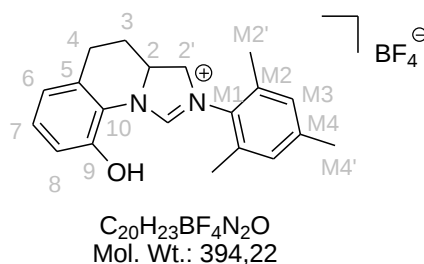
^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 142.9 (C_q , C-Ar), 142.6 (C_q , C-M1), 133.2 (C_q , C-Ar), 132.2 (C_q , C-M4), 130.1 (C_q , C-M2), 129.7 (CH, C-M3), 122.5 (C_q , C-Ar), 121.3, 116.7, 112.1 (CH, C-Ar), 54.6 (CH_2 , C-2'), 52.0 (CH, C-2), 26.4, 25.9 (CH_2 , C-3, C-4), 20.6 (CH_3 , C-M4'), 18.3 (CH_3 , C-M4').

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3499 (w), 3390 (m), 3325 (m), 3048 (m), 3029 (m), 2920 (s), 2850 (s), 2731 (w), 2653 (w), 1701 (w), 1616 (w), 1589 (s), 1506 (s), 1483 (vs), 1437 (s), 1374 (m), 1351 (s), 1335 (m), 1302 (w), 1264 (s), 1228 (s), 1176 (m), 1154 (m), 1029 (w), 993 (w), 944 (w), 854 (m), 762 (s), 729 (s).

HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}$ ($\text{M}+\text{H}^+$): 297.1967, gef. 297.1963.

Entschützung von 76Bn zu 76OH:

378 mg **76Bn** (978 μmol) wurden in 120 mL einer 10:1-Lösung von EtOH/AcOH gelöst und mittels eines H-Cube hydriert (10% Pd/C, 60°C, 60 bar H_2 , flow: 1.0 mL/min). Da kein kompletter Umsatz erreicht wurde, löste man das Produkt-Substratgemisch erneut in 220 mL einer 10:1-Lösung von EtOH/AcOH und hydrierte erneut mit dem H-Cube (10% Pd/C, 60°C, 70 bar H_2 , flow: 1.0 mL/min). Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt. Nach Zugabe eines pH 7-Phosphatpuffers wurde die wässrige Phase zweimal mit je 200 mL MTBE extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Säulenchromatographie (SiO_2 , cHex/EtOAc 10:1 $\rightarrow$ cHex/EtOAc 2:1) lieferte 212 mg (715 μmol , 73%) **76OH**.

9-Hydroxy-2-mesityl-3,3a,4,5-tetrahydro-imidazo[1,5-a]chinolin-2-ium-tetrafluoroborat (70)

Die Reaktion wurde gemäß der allgemeinen Versuchsvorschrift C durchgeführt (439 μmol **76OH**; Reaktionsdauer 14 h).

Es erfolgt eine direkte Aufreinigung der Rohlösung mittels Säulenchromatographie (SiO_2 , DCM $\rightarrow$ 5% MeOH). Nach

Umkristallisation aus DCM/ CCl_4 wurden 102 mg (259 μmol , 59%) des Produkts als hellgelber Schaum erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 9.05 (s, 1H, H-Im), 8.41 (s, 1H, OH), 7.12-7.03 (m, 4H, H-M3, H-Ar), 6.82 (dd, 1H, J = 7.2, 0.8 Hz, H-Ar), 4.87-4.82 (m, 1H, H-2), 4.48 (pseudo t, 1H, J = 11.6 Hz, H-2'), 3.96 (dd, 1H, J = 12.0, 9.9 Hz, H-2'), 3.18-3.03 (m, 2H, H-4), 2.57-2.52 (m, 1H, H-3), 2.40-2.15 (m, 13H, H-3, H-M2', H-M4').

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 152.9 (C_q , C-Im), 145.7 (C_q , C-9), 139.0 (C_q , C-M1), 128.3 (C_q , C-Ar), 128.1 (CH, C-M3), 126.7 (C_q , C-Ar), 125.5 (CH, C-Ar), 119.5 (CH,

C-Ar), 115.8 (C_q, C-Ar), 113.1 (CH, C-Ar), 58.8 (CH, C-2), 53.2 (CH₂, C-2'), 25.8 (CH₂, C-4), 24.1 (CH₂, C-3), 18.8 (CH₃, C-M4'), 15.3 (CH₃, C-M2').

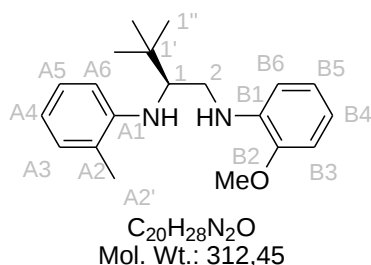
IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3372 (w), 3119 (w), 3325 (m), 2974 (w), 2948 (w), 2908 (s), 2839 (w), 1699 (w), 1618 (vs), 1586 (m), 1476 (m), 1454 (m), 1382 (m), 1324 (m), 1315 (m), 1283 (m), 1253 (s), 1224 (m), 1195 (w), 1059 (br s), 906 (w), 862 (w), 776 (w), 727 (w).

HRMS (ESI): ber. für C₂₀H₂₃N₂O (M-BF₄⁻): 307.1810, gef. 307.1807.

5. Verbindungen aus Kapitel 3:

5.1 Synthese der NHC-Liganden

(S)-N¹-(2-methoxyphenyl)-3,3-dimethyl-N²-ortho-tolylbutane-1,2-diamin (91)



274 mg **16** (1.04 mmol, 1 eq) wurden in 1.0 mL *o*-Anisidin (7.44 mmol, 7 eq) vorgelegt. Die Reaktion erfolgte in der Mikrowelle (100°C, 150 W, 1.5 h). Anisidinreste wurden mittels Kugelrohrdestillation entfernt (Ölpumpenvakuum, 115°C). Anschließend gab man 3 mL 2 M Salzsäure hinzu und rührte für 18 h. Die Lösung wurde mit K₂CO₃ in einen

basischen pH-Bereich gebracht und zweimal mit je 10 mL DCM extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit 10 mL Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Nach Reinigung mittels Säulenchromatographie (SiO₂, *c*Hex → *c*Hex/EtOAc 20:1) erhielt man 201 mg (643 μmol, 62%) eines hellgelben Öls.

R_f: 0.45 (*c*Hexan/EtOAc 5:1).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.08-7.00 (*m*, 2H, H-Ar), 7.89-7.82 (*m*, 1H, H-Ar), 6.74-6.55 (*m*, 5H, H-Ar), 4.45 (*br s*, 1H, NH), 3.62 (*s*, 3H, OMe), 3.58-3.52 (*m*, 2H, H-1, H-2), 3.45-3.39 (*m*, 1H, NH), 2.98 (*dt*, *J* = 12.2 Hz, *J* = 9.3 Hz, 1H, H-2), 2.15 (*s*, 3H, H-A2'), 1.03 (*s*, 9H, H-1'').

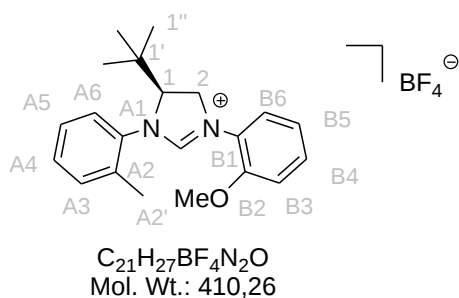
^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 147.3, 147.2 (C_q , C-A1, C-B2), 138.6 (C_q , C-B1), 130.2, 127.1, 121.1 (CH, C-Ar), 121.0 (C_q , C-A2), 116.7, 116.3, 110.7, 110.2, 109.7 (CH, C-Ar), 61.4 (CH, C-1), 55.4 (CH_3 , OMe), 45.6 (CH_2 , C-2), 35.5 (C_q , C-1'), 27.0 (CH_3 , C-1''), 17.7 (CH_3 , C-A2').

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3415 (m), 3061 (w), 3044 (w), 2958 (s), 2867 (m), 1602 (s), 1586 (m), 1511 (vs), 1479 (s), 1454 (s), 1312 (m), 1249 (s), 1221 (s), 1124 (m), 1050 (m), 1029 (m), 910 (w), 737 (s).

MS (EI, 70 eV, 25°C): m/z (%) = 312 (4), 187 (5), 176 (100), 172 (13), 137 (24), 118 (7), 91 (4).

HRMS (EI, 70 eV, 25°C): ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}$ (M^+): 312.2202, gef. 312.2191.

(S)-5-tert-butyl-3-(2-methoxyphenyl)-1-ortho-tolyl-4,5-dihydro-1H-imidazolium-tetrafluoroborat (L1)



Die Reaktion wurde gemäß der allgemeinen Versuchsvorschrift C durchgeführt.

Es erfolgt eine direkte Aufreinigung der Rohlösung mittels einer Filtersäule mit Kieselgur (DCM). Nach Säulenchromatographie (SiO_2 , DCM) erfolgte Umkristallisation des erhaltenen gelben Feststoffs aus

DCM/MTBE. Dies führte zu 190 mg (463 μmol , 77%) eines weißen Pulvers.

Smp.: 138°C .

R_f: 0.32 (DCM/MeOH 20:1).

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.11 (s, 1H, H-Im), 7.62-7.55 (m, 1H, H-Ar), 7.45 (dd, $J = 7.9$ Hz, $J = 1.4$ Hz, 1H, H-B6), 7.33-7.25 (m, 4H, H-Ar), 7.03 (dd, $J = 8.3$ Hz, $J = 0.6$ Hz, 1H, H-B3), 6.96 (dt, $J = 7.6$ Hz, $J = 1.0$ Hz, 1H, H-Ar), 5.02-4.91 (m, 2H, H-1, H-2), (dd, $J = 8.8$ Hz, $J = 4.0$ Hz, 1H, H-X), 3.91 (s, 3H, OMe), 2.46 (s, 3H, H-A2'), 0.87 (s, 9H, H-1'').

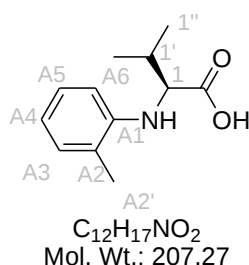
^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 157.6 (CH, C-Im), 152.0 (C_q , C-B2), 135.7 (C-A1), 132.3, 130.0, 129.5, 127.9, 126.0 (C-H, C-Ar), 124.1, 124.0 (C-H und C_q , C-Ar), 121.8 (C-H, C-Ar), 112.2 (C-B3), 71.3 (CH, C-1), 56.4 (CH_3 , OMe), 55.5 (CH_2 , C-2), 35.6 (C_q , C-1'), 25.8 (CH_3 , 1''), 18.0 (CH_3 , A2').

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3415 (m), 3061 (w), 3044 (w), 2958 (s), 2867 (m), 1602 (s), 1586 (m), 1511 (vs), 1479 (s), 1454 (s), 1312 (m), 1249 (s), 1221 (s), 1124 (m), 1050 (m), 1029 (m), 910 (w), 737 (s).

MS (EI, 70 eV, 250°C): m/z (%) = 323 (100), 283 (36), 265 (15), 176 (10), 148 (6), 132 (7), 118 (17), 91 (13).

HRMS (EI, 70 eV, 25°C): ber. für C₂₁H₂₇N₂O (M-BF₄): 323.2123, gef. 323.2117.

N-ortho-tolyl-L-Valin (92)



Die Reaktion wurde gemäß der allgemeinen Versuchsvorschrift A durchgeführt. (40.0 mmol L-Valin; 40.0 mmol *o*-Bromtoluol; Reaktionsbedingungen: 3 d bei 100°C).

Die wässrige Phase wurde dreimal mit EtOAc extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden achtmal mit H₂O gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das EtOAc wurde unter reduziertem Druck entfernt.

Nach Umkristallisation aus EtOAc und erneuter Umkristallisation aus *n*Hexan erhielt man 5.70 g (27.5 mmol, 69%) eines leicht grünen Pulvers.

R_f: 0.24 (DCM/MeOH 20:1).

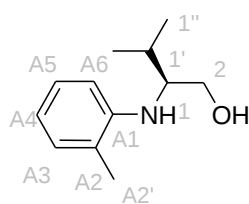
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.14-7.09 (*m*, 2H, H-A3, H-A5), 6.72 (*t*, J = 7.3 Hz, 1H, H-A4), 6.58 (*d*, J = 7.8 Hz, 1H, H-A6), 3.94 (*d*, J = 4.0 Hz, 1H, H-1), 2.23 (*m*, 4H, H-1', H-A2'), 1.15 (*dd*, J = 9.4, 6.9 Hz, 6H, H-1'').

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 179.3 (C_q, C-2), 145.0 (C_q, C-A1), 130.5 (CH, C-A3), 127.3 (CH, C-A5), 122.9 (C_q, C-A2), 118.2 (CH, C-A4), 110.6 (CH, C-A6), 62.3 (CH, C-1), 31.4 (CH, C-1'), 19.2 (CH₃, C-1''), 18.5 (CH₃, C-1''), 17.4 (CH₃, C-A2').

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3408 (br, m), 3040 (br m), 2965 (s), 2933 (m), 1710 (vs), 1607 (s), 1586 (m), 1514 (s), 1449 (m), 1305 (m), 1167 (m), 1052 (m), 925 (w), 747 (s), 714 (m).

MS (EI, 70 eV, 25°C): m/z (%) = 207 (40), 164 (40), 162 (100), 118 (83), 106 (10), 91 (25).

HRMS (EI, 70 eV, 25°C): ber. für C₁₂H₁₇NO₂ (M⁺): 207.1259, gef. 207.1257.

N-ortho-tolyl-L-Valinol (93)

$C_{12}H_{19}NO$
Mol. Wt.: 193,29

Die Reaktion wurde gemäß der allgemeinen Versuchsvorschrift B durchgeführt (8.78 mmol Substrat).

Man erhielt 1.63 g (8.43 mmol, 96%) eines farblosen Öls.

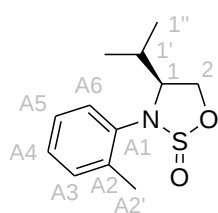
R_f : 0.46 (cHexan/EtOAc 2:1).

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.10 (t, J = 8.0 Hz, 1H, H-A5), 7.07 (d, J = 7.4 Hz, 1H, H-A3), 6.72 (d, J = 8.0 Hz, 1H, H-A6), 6.67 (t, J = 7.4 Hz, 1H, H-A4), 3.80 (dd, J = 4.1 Hz, J = 10.9 Hz, 1H, H-2), 3.60 (dd, J = 6.7 Hz, J = 10.9 Hz, 1H, H-2), 3.39 - 3.43 (m, 1H, H-1), 2.19 (s, 3H, H-A2'), 1.95 (sextett, J = 6.7 Hz, 1H, H-1'), 1.00 (dd, J = 6.7 Hz, J = 11.8 Hz, 6H, H-1'').

^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 146.0 (C_q , C-A1), 130.5 (CH, C-A3), 127.2 (CH, C-A5), 122.2 (C_q , C-A2), 117.3 (CH, C-A4), 111.0 (CH, C-A6), 62.6 (CH_2 , C-2), 60.6 (CH, C-1), 30.0 (CH, C-1'), 19.1 (CH_3 , C-1''), 17.7 (CH_3 , C-A2').

MS (EI, 70 eV, 25°C): m/z (%) = 193 (17), 162 (100), 150 (32), 132 (17), 118 (15), 107 (17), 91 (10).

HRMS (EI, 70 eV, 25°C): ber. für $C_{12}H_{19}NO$ (M^+): 193.1467, gef. 193.1474.

(4S)-Isopropyl-3-ortho-tolyl-1,2,3-oxathiazolidin-2-oxid (94)

$C_{12}H_{17}NO_2S$
Mol. Wt.: 239,33

Es wurden 3.25 g **93** (16.8 mmol, 1 eq) in 100 ml wasserfreiem DCM vorgelegt. 6.64 g Pyridin (84.0 mmol, 5 eq) wurden zugegeben und das Gemisch auf 0°C gekühlt. 2.80 g $SOCl_2$ (23.5 mmol, 1.4 eq) wurden in 50 ml DCM gelöst und dem Gemisch über 1 h zugetropft. Nach 12 h rühren, wobei man auf RT aufwärmen ließ, wurde die Lösung mit 100 mL DCM versetzt, die org. Phase dreimal mit je 50 mL 1 M Salzsäure, mit 50

mL Wasser und 50 mL ges. NaCl-Lsg. gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Das DCM wurde unter reduziertem Druck entfernt und man erhielt 4.10 g Rohprodukt als braunes Öl. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (SiO_2 , cHexan $\rightarrow$ cHexan/EtOAc 20:1) erhielt man 1.97 g (7.8 mmol, 46%) eines schwach gelbes Öls (Diastereomerenverhältnis laut GC/MS ca. 3:1).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): [Werte des Hauptisomers] δ (ppm) = 7.23-7.17 (*m*, 4H, H-Ar), 4.92 (*t*, $J = 7.3$ Hz, 1H, H-2), 4.40 (*t*, $J = 7.3$ Hz, 1H, H-2), 4.32 (*s*, 1H, H-1), 2.41 (*s*, 3H, H-A2'), 1.86 (*m*, 1H, H-1'), 0.90 (*d*, $J = 6.9$ Hz, 3H, H-1''), 0.86 (*d*, $J = 6.9$ Hz, 3H, H-1''').

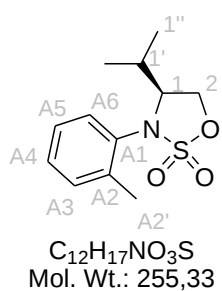
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): [Werte des Hauptisomers] δ (ppm) = 135.4 (C_q , C-A2), 131.4 (CH und C_q , C-Ar), 127.4 (CH, C-Ar), 127.1 (2x CH, C-Ar), 71.1 (CH_2 , C-2), 63.9 (CH, C-1), 28.5 (CH, C-1'), 19.5 (CH_3 , C-1''), 18.5 (CH_3 , C-A2'), 15.9 (CH_3 , C-1''').

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 2962 (*s*), 2931 (*m*), 2875 (*m*), 1600 (*w*), 1581 (*w*), 1490 (*s*), 1463 (*m*), 1244 (*s*), 1166 (*vs*), 1118 (*m*), 1057 (*m*), 949 (*s*), 897 (*m*), 761 (*m*), 720 (*s*), 696 (*s*).

MS (EI, 70 eV, 25°C): m/z (%) = 239 (16), 196 (57), 132 (100), 118 (38), 91 (29).

HRMS (EI, 70 eV, 25°C): ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}_2\text{S}$ (M^+): 239.0980, gef. 239.0978.

(4S)-Isopropyl-3-*ortho*-tolyl-1,2,3-oxathiazolidin-2,2-dioxid (95)



Es wurden 185 mg **94** (0.73 mmol, 1 eq) in 1 ml DCM sowie 1 mL MeCN vorgelegt. 7.60 mg $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (36.5 μmol , 0.05 eq) wurden hinzugegeben und das Gemisch auf 0°C gekühlt. Nach 10 min rühren bei 0°C wurden 0.31 g NaIO_4 (1.46 mmol, 2 eq) und 2 ml einer 0.1 M pH 7-Phosphat-Pufferlösung zugegeben.. Nach 20 min wurde das Reaktionsgemisch auf RT erwärmt und weitere 5 min gerührt. Anschließend wurde es mit DCM

über Celite filtriert. Wasser wurde zugegeben und die wässrige Phase zweimal mit je 40 mL DCM extrahiert, die vereinigten org. Phasen mit 30 mL ges. NaCl-Lsg. gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das DCM wurde unter reduziertem Druck entfernt. Nachdem das Rohprodukt mit DCM über Kieselgel filtriert wurde, erhielt man 184 mg (0.68 mmol, 93%) eines leicht gelben Öls.

R_f: 0.42 (*c*Hexan /EtOAc 5:1).

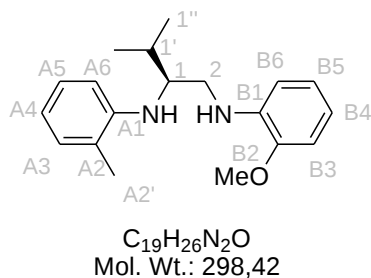
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.40 (*m*, 1H, H-A4), 7.29-7.24 (*m*, 3H, H-Ar), 4.68 (*dd*, $J = 7.2$ Hz, $J = 8.8$ Hz, 1H, H-2), 4.46 (*dd*, $J = 6.8$ Hz, $J = 8.8$ Hz, 1H, H-2), 4.14 (*q*, $J = 6.8$ Hz, 1H, H-1), 2.47 (*s*, 3H, H-A2'), 1.88 (*m*, 1H, H-1'), 0.96 (*d*, $J = 6.9$ Hz, 3H, H-1''), 0.89 (*d*, $J = 6.9$ Hz, 3H, H-1''').

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 139.1 (C_q , C-A2), 135.2 (C_q , C-A1), 131.8 (CH, C-Ar), 129.0 (CH, C-Ar), 127.3 (2x CH, C-A4, C-Ar), 67.9 (CH_2 , C-2), 66.8 (br CH, C-1), 29.7 (CH, C-1'), 18.3 (CH_3 , C-A2'), 18.2 (CH_3 , C-1''), 16.2 (CH_3 , C-1''').

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 2966 (m), 2931 (m), 2878 (w), 1493 (s), 1464 (m), 1346 (s), 1242 (m), 1198 (s), 1183 (vs), 1120 (m), 1028 (w), 961 (s), 812 (s), 782 (m), 762 (m), 716 (w).

HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{NO}_3\text{S}$ ($\text{M}+\text{H}^+$): 256.1007, gef. 256.0995.

(S)-*N*¹-(2-methoxyphenyl)-3-methyl-*N*²-*ortho*-tolylbutan-1,2-diamin (96)



174 mg **95** (0.65 mmol, 1 eq) wurden in 1.00 g *o*-Anisidin (8.12 mmol, 12.5 eq) vorgelegt. Die Reaktion erfolgte in der Mikrowelle (100°C, 150 W, 1.5 h). Anschließend rührte das Gemisch 12 h in 2 ml 2 M Salzsäure und 1 ml EtOH. Dann wurde es mit DCM versetzt und mit K_2CO_3 in einen basischen pH-Bereich gebracht. Die wässrige Phase wurde zweimal mit je 40 mL DCM extrahiert, die vereinigten org. Phasen mit je 30 mL H_2O und ges. NaCl-Lsg. gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das DCM wurde unter reduziertem Druck entfernt und man erhielt 1.23 g Rohprodukt als braunes Öl. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (SiO_2 , cHex $\rightarrow$ cHex/EtOAc 40:1) erhielt man 0.24 g eines gelben Öls. Eine Überprüfung mittels GC/MS zeigte Verunreinigungen von *o*-Anisidin. Nach dessen Entfernung mittels Kugelrohrdestillation (Ölpumpenvakuum, 150°C) erhielt man 98 mg (0.33 mmol, 51%) eines gelben Öls.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.15-7.07 (m, 2H, H-Ar), 7.90 (dt, J = 6.6, 1.2 Hz, 1H, H-Ar), 7.76 (d, J = 7.7 Hz, 1H, H-Ar), 6.76-6.60 (m, 4H, H-Ar), 3.78 (s, 3H, OMe), 3.60 (dt, J = 7.7, 4.7 Hz, 1H, H-1), 3.40 (dd, J = 12.3, 4.3 Hz, 1H, H-2), 3.15 (dd, J = 12.3, 7.7 Hz, 1H, H-2), 2.15 (s, 3H, H-A2'), 2.14-2.06 (m, 1H, H-1'), 1.07 (d, J = 6.8 Hz, 3H, H-1''), 1.01 (d, J = 6.8 Hz, 3H, H-1'').

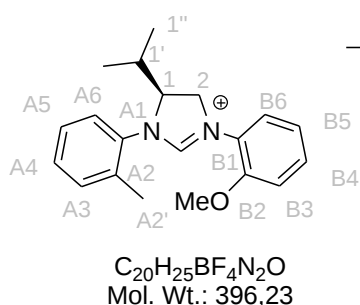
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 147.2 (C_q , C-B2), 145.9 (C_q , C-A1), 138.3 (C_q , C-B1), 130.4, 127.2 (CH, C-Ar), 127.2 (CH, C-Ar), 122.0 (C_q , C-A2), 121.3 (CH, C-Ar), 116.9 (CH, C-Ar), 116.7 (CH, C-Ar), 110.9 (CH, C-Ar), 110.6 (CH, C-Ar), 110.2 (CH, C-Ar), 109.6 (CH, C-Ar), 57.8 (CH, C-1), 55.4 (CH_3 , OMe), 44.8 (CH_2 , C-2), 30.2 (CH, C-1'), 18.7 (CH_3 , C-1''), 18.5 (CH_3 , C-1''), 17.7 (CH_3 , C-A2').

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3416 (m), 3062 (w), 2958 (m), 2871 (m), 1602 (s), 1586 (m), 1511 (vs), 1479 (m), 1455 (s), 1429 (m), 1304 (m), 1246 (s), 1221 (s), 1177 (m), 1136 (w), 1051 (m), 1029 (m), 737 (s).

MS (EI, 70 eV, 25°C): m/z (%) = 298 (7), 178 (18), 162 (100), 137 (35), 118 (8), 91 (3).

HRMS (EI, 70 eV, 25°C): ber. für $C_{19}H_{26}N_2O$ (M^+): 298.2045, gef. 298.2037.

(S)-5-Isopropyl-3-(2-methoxyphenyl)-1-*ortho*-tolyl-4,5-dihydro-1H-imidazolium-tetrafluoroborat (L2)



Die Reaktion wurde gemäß der allgemeinen Versuchsvorschrift C durchgeführt (0.32 mmol **96**; Reaktionsdauer 4 h).

Die Suspension wurde mit DCM über Celite filtriert. Nach Reinigung mittels Säulenchromatographie (SiO_2 , DCM) und Umkristallisation aus MTBE/DCM erhielt

man 85 mg (0.22 mmol, 67%) eines weißen Feststoffs.

Smp.: 139°C.

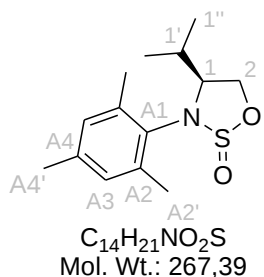
R_f: 0.24 (DCM/MeOH 20:1).

¹H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.30 (s, 1H, H-Im), 7.56-7.50 (m, 1H, H-Ar), 7.49-7.44 (m, 1H, H-Ar), 7.38-7.30 (m, 4H, H-Ar), 7.10-7.00 (m, 2H, H-Ar), 5.18-5.06 (m, 1H, H-1), 4.86 (t, J = 11.7 Hz, 1H, H-2), 4.10 (dd, J = 10.7, 7.3 Hz, 1H, H-2), 3.94 (s, 3H, OMe), 2.46 (s, 3H, H-A2'), 2.17-1.97 (m, 1H, H-1'), 0.98-0.92 (m, 6H, H-1'').

¹³C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 156.6 (CH, C-3), 152.0 (C_q , C-B2), 133.2, 133.1 (C_q , C-Ar), 132.4 (CH, C-Ar), 130.0 (C_q , C-Ar), 129.8 (CH, C-Ar), 127.9 (CH, C-Ar), 125.9 (CH, C-Ar), 124.5 (CH, C-Ar), 124.2 (CH, C-Ar), 122.0 (CH, C-Ar), 112.1 (CH, C-Ar), 67.4 (CH, C-1), 56.3 (CH_3 , OMe), 51.6 (CH_2 , C-2), 28.3 (CH, C-1'), 18.3 (CH_3 , C-1''), 18.0 (CH_3 , C-A2'), 15.1 (CH_3 , C-1'').

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3630 (w), 3538 (w), 3075 (w), 2966 (m), 2848 (w), 1735 (w), 1700 (w), 1623 (s), 1598 (s), 1500 (s), 1465 (m), 1398 (w), 1264 (s), 1197 (w), 1056 (vs), 867 (w), 762 (m), 719 (w).

HRMS (EI, 70 eV, 250°C): ber. für $C_{20}H_{25}N_2O$ ($M-BF_4^-$): 309.1967, gef. 309.1959.

(4S)-tert-Butyl-3-mesityl-1,2,3-oxathiazolidin-2-oxid (97)

In einen ausgeheizten Kolben wurden unter Schutzgasatmosphäre 5.00 g L-Valin (42.7 mmol, 1 eq), 1.63 g CuI (8.54 mmol, 0.2 eq) und 11.8 g K_2CO_3 (85.4 mmol, 2 eq) vorgelegt. 100 ml wasserfreiem DMSO sowie 8.50 g Mesitylbromid (42.7 mmol, 1 eq) wurden hinzugegeben und die Suspension 4.5 d bei 120°C gerührt. Anschließend wurde H_2O zugegeben und mit 2 M Salzsäure auf $pH \approx 3$ angesäuert. Die wässrige Phase wurde dreimal mit EtOAc extrahiert und die vereinigten organischen Phasen dreimal mit Wasser gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt. Man erhielt 1.4 g des verunreinigten Kupplungsprodukts. Außerdem konnten 4.91 g Mesitylbromid (58%) reisoliert werden. Unter Schutzgasatmosphäre wurden bei 0°C 303 mg $NaBH_4$ (8.00 mmol) in 40 ml wasserfreiem THF vorgelegt. 2.0 mL $BF_3 \cdot OEt_2$ (16.0 mmol) wurden zugegeben und das Gemisch 10 min bei 0 °C gerührt. Das Kupplungsrohprodukt wurde in 20 ml wasserfreiem THF gelöst und dem Gemisch bei 0°C innerhalb von 45 min zugegeben. Nach Erwärmen auf RT wurde 1 h bei RT gefolgt von 18 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurden 40 ml MeOH zugegeben. Nach 2 h rühren bei RT wurde das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt und das Rohprodukt in 30 ml 0.5 M Natronlauge aufgenommen. Es wurde zweimal mit DCM extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und das DCM anschließend unter reduziertem Druck entfernt. Der nach Säulenchromatographie (SiO_2 , cHexan $\rightarrow$ cHexan/EtOAc 3:1) erhaltene Alkohol (0.5 g) wurde zusammen mit 0.92 mL Pyridin (11.3 mmol) in 30 mL DCM vorgelegt. Bei 0°C tropfte man langsam eine Lösung von 0.23 mL $SOCl_2$ (3.16 mmol) in 10 mL DCM zu und rührte für 16 h, wobei sich die Lösung langsam auf RT erwärmte. DCM wurde zugegeben, die organische Phase zweimal mit 1 M Salzsäure, zweimal mit Wasser sowie einmal mit ges. NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknung über $MgSO_4$ und Entfernung des Lösungsmittels unter reduziertem Druck erfolgte Säulenchromatographie (SiO_2 , cHexan $\rightarrow$ cHexan/EtOAc 100:1). Es wurden 82 mg (0.31 mmol, 1%) eines farblosen Öls erhalten.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 6.92 (s, 2H, H-A3), 4.90 (dd, $J = 8.8, 7.7$ Hz, 1H, H-2), 4.42 (dd, $J = 8.9, 2.7$ Hz, 1H, H-2), 4.09-4.03 (m, 1H, H-1), 2.43 (s, 3 H, A2'), 2.39 (s, 3H, A2'), 2.28 (s, 3H, A4'), 1.76-1.65 (m, 1H, H-1'), 0.93 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H, H-1''), 0.85 (d, $J = 7.0$ Hz, 3H, H-1'').

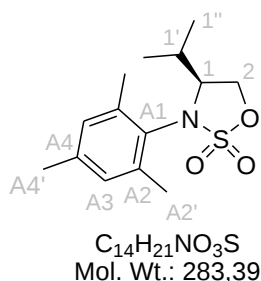
^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 138.9, 137.8, 131.2 (C_q , C-Ar), 130.6, 129.5 (CH, C-A3), 68.8 (CH_2 , C-2), 66.0 (CH, C-1), 30.1 (CH, C-1'), 20.9 (CH_3 , C-A4'), 19.5 (CH_3 , C-A2'), 19.4 (CH_3 , C-1''), 19.1 (CH_3 , C-A42'), 16.6 (CH_3 , C-A4').

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 2959 (s), 2923 (m), 2732 (w), 1734 (w), 1609 (w), 1474 (s), 1392 (w), 1377 (w), 1306 (w), 1238 (s), 1165 (vs), 1113 (m), 1077 (m), 1020 (m), 956 (w), 923 (m), 897 (s), 853 (m), 727 (m), 683 (s).

MS (EI, 70 eV, 25°C): m/z (%) = 267 (18), 224 (65), 160 (100), 145 (41), 119 (12), 91 (13).

HRMS (EI, 70 eV, 25°C): ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (M^+): 267.1293, gef. 267.1300.

(4S)-tert-Butyl-3-mesityl-1,2,3-oxathiazolidin-2,2-dioxid (98)



Bei 0°C wurden 5 mg $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (23 μmol , 8 Mol%) sowie 125 mg NaIO_4 (584 μmol , 2 eq) zu einer Lösung von 78 mg **97** (292 μmol , 1 eq) in 5 mL eines $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}$ -1:1-Gemischs zugegeben. Nach 2.5 h rühren bei 0°C wurden Wasser hinzugegeben und die wässrige Phase zweimal mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser sowie ges. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Eine Filtration über Celite mit MTBE als Eluent führte nach Entfernung des Lösungsmittels zu 120 mg (423 μmol , 68 %) eines hellbraunen Feststoffs.

R_f: 0.43 (cHexan/EtOAc 2:1).

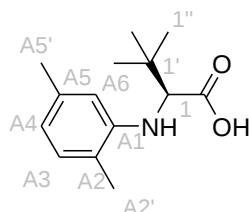
^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 6.93 (s, 2 H, H-A3), 4.73 (dd, J = 9.2, 7.0 Hz, 1 H, H-2), 4.48 (dd, J = 9.2, 5.2 Hz, 1 H, H-2), 3.98 (dt, J = 7.0, 5.2 Hz, 1 H, H-2), 2.46 (s, 3 H, Me), 2.40 (s, 3H, Me), 2.27 (s, 3H, Me), 1.99-1.87 (m, 1H, H-1'), 1.09 (d, J = 6.8 Hz, 3 H, H-1''), 0.83 (d, J = 6.8 Hz, 3 H, H-1'').

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 140.6, 139.1, 138.2 (C_q , C-Ar), 130.8 (CH, C-Ar), 130.2 (C_q , C-Ar), 130.0 (CH, C-Ar), 67.5 (CH_2 , C-2), 66.4 (CH, C-1), 31.0 (CH, C-1'), 20.9, 19.3, 18.8, 16.6 (CH_3).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 2964 (m), 2926 (m), 1608 (w), 1477 (m), 1339 (s), 1235 (s), 1186 (vs), 1028 (m), 970 (m), 948 (m), 927 (m), 854 (w), 805 (s), 754 (w).

MS (EI, 70 eV, 25°C): m/z (%) = 283 (34), 240 (100), 176 (11), 146 (27), 119 (10), 84 (16).

HRMS (EI, 70 eV, 25°C): ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{NO}_3\text{S}$ (M^+): 283.1242, gef. 283.1235.

N-ortho,para-dimethylphenyl-L-tert-Leucin (99)

$C_{14}H_{21}NO_2$
Mol. Wt.: 235,32

Die Reaktion wurde gemäß der allgemeinen Versuchsvorschrift A durchgeführt. (15.0 mmol *L-tert-Leucin*; 18.0 mmol 2-Brom-*p*-xylol; Reaktionsbedingungen: 3.5 d bei 100°C).

Die wässrige Phase wurde dreimal mit EtOAc extrahiert und die vereinigten organischen Phasen fünfmal mit H_2O gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Das EtOAc wurde unter reduziertem Druck entfernt.

Man erhielt 1.80 g (7.64 mmol, 51%) eines braunen Feststoffs.

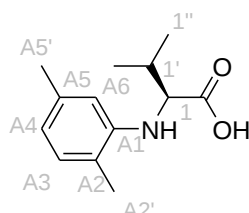
1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 6.96 (*d*, J = 7.4 Hz, 1H, H-A3), 6.55 (*d*, J = 7.4 Hz, 1H, H-A4), 6.41 (*s*, 1H, H-A6), 3.77 (*s*, 1H, H-1), 2.26 (*s*, 3H, H-A5'), 2.19 (*s*, 3H, H-A2'), 1.13 (*s*, 9H, H-1'').

^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 177.9 (CO_2H , C-2), 145.0 (C_q , C-A1), 137.0 (C_q , C-A5), 130.3 (CH, C-A3), 120.0 (C_q , C-A2), 119.1 (CH, C-A4), 111.7 (CH, C-A6), 65.5 (CH, C-1), 34.4 (C_q , C-1'), 26.8 (3XCH₃, C-1''), 21.5 (CH₃, C-A5'), 17.0 (CH₃, C-A2').

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3431 (*w*), 3016 (*w*), 2965 (*br s*), 2871 (*m*), 1708 (*vs*), 1617 (*m*), 1584 (*s*), 1523 (*s*), 1370 (*m*), 1309 (*m*), 1266 (*m*), 1231 (*m*), 1210 (*m*), 1168 (*m*), 1146 (*m*), 1032 (*w*), 1000 (*w*), 796 (*s*).

MS (EI, 70 eV, 25°C): m/z (%) = 235 (46), 224 (18), 190 (34), 178 (73), 160 (26), 146 (11), 134 (34), 132 (100), 120 (10), 105 (16), 91 (10).

HRMS (EI, 70 eV, 25°C): ber. für $C_{14}H_{21}NO_2$ (M^+): 235.1572, gef.: 235.1570.

N-ortho,para-dimethylphenyl-L-Valin (100)

$C_{13}H_{19}NO_2$
Mol. Wt.: 221,30

Die Reaktion wurde gemäß der allgemeinen Versuchsvorschrift A durchgeführt. (15.0 mmol *L-Valin*; 18.0 mmol 2-Brom-*p*-xylol; Reaktionsbedingungen: 3.5 d bei 100°C).

Die wässrige Phase wurde dreimal mit EtOAc extrahiert und die vereinigten organischen Phasen fünfmal mit H_2O gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt.

Man erhielt 2.22 g (10.0 mmol, 67%) eines grünlich gefärbten Feststoffs.

R_f: 0.24 (*c*Hexan/EtOAc 1:1).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 6.97 (*d*, J = 7.0 Hz, 1H, H-A3), 6.54 (*d*, J = 7.0 Hz, 1H, H-A4), 6.38 (*s*, 1H, H-A6), 3.89 (*d*, J = 4.3 Hz, 1H, H-1), 2.44-2.12 (*m*, 7H, H-A2', H-A5', H-1''), 1.12 (*pseudo t*, J = 6.7 Hz, 6H, H-1'').

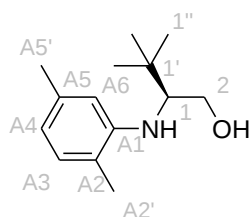
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 144.7 (C_q , C-A1), 137.1 (C_q , C-A5), 130.4 (CH, C-A3), 120.0 (C_q , C-A2), 119.5 (CH, C-A4), 112.0 (CH, C-A6), 62.9 (CH, C-A1), 31.4 (CH, C-1'), 21.4 (CH_3 , C-A5'), 19.2, 18.3 (CH_3 , 1''), 16.9 (CH_3 , C-A2').

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3415 (*w*), 3390 (*w*), 2964 (*s*), 2935 (*m*), 1707 (*vs*), 1615 (*m*), 1584 (*s*), 1524 (*s*), 1467 (*m*), 1422 (*m*), 1303 (*m*), 1227 (*m*), 1176 (*m*), 1000 (*w*), 795 (*s*), 709 (*m*).

MS (EI, 70 eV, 25°C): m/z (%) = 221 (46), 178 (40), 176 (100), 132 (63), 120 (6), 105 (9).

HRMS (EI, 70 eV, 25°C): ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NO}_2$ (M^+): 221.1416, gef.: 221.1412.

N-ortho,para-dimethylphenyl-*L-tert*-Leucinol (101)



$\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{NO}$
Mol. Wt.: 221,34

Die Reaktion wurde gemäß der allgemeinen Versuchsvorschrift B durchgeführt (7.44 mmol **99**).

Man erhielt 3.25 g (16.8 mmol, 96%) Produkt als lilafarbenes Öl.

R_f: 0.47 (cHexan/EtOAc 2:1).

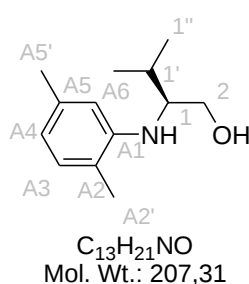
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 6.96 (*d*, J = 7.5 Hz, 1H, H-A3), 6.65 (*s*, 1H, H-A6), 6.49 (*d*, J = 7.5 Hz, 1H, H-A6), 3.89 (*dd*, J = 7.9, 7.5 Hz, 1H, H-2), 3.54-3.45 (*m*, 3H, H-1, H-2, NH), 2.29 (*s*, 3H, H-A5'), 2.19 (*s*, 3H, H-A2'), 2.16-2.10 (*m*, 1H, OH), 0.99 (*s*, 9H, H-1'').

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 147.1 (C_q , C-A1), 136.9 (C_q , C-A5), 130.3 (CH, C-A3), 118.6 (C_q , C-A2), 117.9 (CH, C-A4), 112.0 (CH, C-A6), 64.0 (CH, C-1), 62.5 (CH, C-2), 34.9 (C_q , C-1'), 27.0 (CH_3 , C-1''), 21.6 (CH_3 , C-A5'), 17.2 (CH_3 , C-A2').

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3427 (*br m*), 3014 (*w*), 2957 (*s*), 2868 (*m*), 1615 (*s*), 1581 (*s*), 1523 (*vs*), 1476 (*m*), 1463 (*m*), 1446(*m*), 1425 (*m*), 1366 (*m*), 1299 (*m*), 1266 (*m*), 1204 (*w*), 1136 (*m*), 1044 (*s*), 1001 (*m*), 917 (*w*), 845 (*w*), 792 (*s*).

MS (EI, 70 eV, 25°C): m/z (%) = 221 (26), 190 (47), 176 (7), 164 (90), 146 (24), 134 (100), 121 (25), 105 (9), 91 (6).

HRMS (EI, 70 eV, 25°C): ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{NO}$ (M^+): 221.1780, gef.: 221.1776.

***N-ortho,para*-dimethylphenyl-L-Valinol (102)**

Die Reaktion wurde gemäß der allgemeinen Versuchsvorschrift B durchgeführt (9.90 mmol **100**).

Man erhielt 2.04 g (9.83 mmol, 99%) Produkt als braunes Öl.

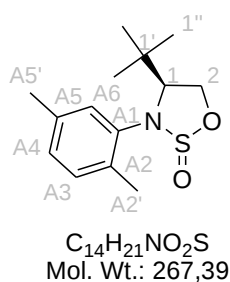
1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 6.95 (*d*, J = 7.4 Hz, 1H, H-A3), 6.54 (*s*, 1H, H-A6), 6.48 (*d*, J = 7.4 Hz, 1H, H-A4), 3.83-3.78 (*m*, 1H, H-2), 3.62-3.55 (*m*, 1H, H-2), 3.47-3.40 (*m*, 2H, H-1, NH), 2.30 (*s*, 3H, H-5A'), 2.13 (*s*, 3H, H-A2'), 2.00-1.84 (*m*, 2H, H-1', OH), 1.03-0.97 (*m*, 6H, H-1'').

^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 146.0 (C_q , C-A1), 136.9 (C_q , C-A5), 130.3 (CH, C-A3), 119.1 (C_q , C-A2), 117.9 (CH, C-A4), 111.8 (CH, C-A6), 62.7 (CH, C-2), 60.6 (CH, C-1), 30.1 (CH, C-1'), 21.6 (CH_3 , C-A5'), 19.1 (CH_3 , C-1''), 17.2 (CH_3 , C-A2').

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3421 (br *s*), 3014 (*w*), 2958 (*s*), 2925 (*m*), 2871 (*m*), 1615 (*s*), 1582 (*s*), 1522 (*vs*), 1463 (*m*), 1446 (*m*), 1424 (*m*), 1300 (*m*), 1266 (*w*), 1065 (*m*), 1037 (*m*), 1003 (*m*), 845 (*s*), 793 (*s*).

MS (EI, 70 eV, 25°C): m/z (%) = 207 (24), 177 (14), 176 (100), 164 (39), 161 (19), 146 (69), 132 (40), 121 (74), 120 (43), 105 (8), 91 (8).

HRMS (EI, 70 eV, 25°C): ber. für $C_{13}H_{21}NO$ (M^+): 207.1623, gef.: 207.1623.

***(4S)*-tert-Butyl-3-ortho,para-dimethylphenyl-1,2,3-oxathiazolidin-2-oxid (101b)**

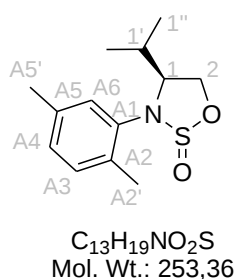
In einen ausgeheizten Kolben wurden unter Schutzgasatmosphäre 1.54 g **101** (6.96 mmol, 1 eq) sowie 2.8 mL Pyridin (34.8 mmol, 5.0 eq) in 50 mL DCM vorgelegt. Bei 0°C wurden eine Lösung von 710 μ L Thionylchlorid (9.74 mmol, 1.4 eq) in 20 mL DCM langsam zugetropft. Man rührte über Nacht und ließ die Lösung dabei langsam auf RT erwärmen. Anschließend wurde die Lösung mit 50 mL DCM versetzt, die org. Phase zweimal mit je

50 mL 1 M Salzsäure, einmal mit 50 mL Wasser sowie 50 mL ges. NaCl-Lsg. gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Reinigung mittels Säulenchromatographie (SiO_2 , *c*Hex $\rightarrow$ *c*Hex/EtOAc 20:1) erhielt man 166 mg sauberes (0.62 mmol, 9%) sowie 203 mg (0.76 mmol, 11%) leicht verunreinigtes Produkt als gelbes Öl, welches direkt für die nächste Reaktion eingesetzt wurde.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.14-7.10 (*m*, 2H, H-A3, H-A6), 6.95 (*d*, $J = 8.0$ Hz, 1H, H-A4), 4.99 (*dd*, $J = 9.3, 7.4$ Hz, 1H, H-2), 4.56 (*dd*, $J = 9.3, 2.2$ Hz, 1H, H-2), 4.06 (*dd*, $J = 7.3, 2.2$ Hz, 1H, H-1), 2.42 (*s*, 3H, H-A2'), 2.31 (*s*, 3H, H-A5'), 0.84 (*s*, 9H, H-1'').

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 137.9 (C_q , C-A1), 136.7, 132.4 (C_q , C-Ar), 131.1, 128.0 (CH, C-Ar), 127.8 (CH, C-A4), 70.7 (CH, C-1), 69.9 (CH_2 , C-2), 35.8 (C_q , C-1'), 26.2 (CH_3 , C-1''), 21.1 (CH_3 , C-A5'), 18.4 (CH_3 , C-A2').

(4S)-iso-Propyl-3-ortho-tolyl-1,2,3-oxathiazolidin-2-oxid (102b)

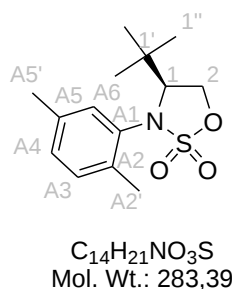


In einen ausgeheizten Kolben wurde unter Schutzgasatmosphäre 2.01 g **102** (6.96 mmol, 1 eq) sowie 3.9 mL Pyridin (48.5 mmol, 5.0 eq) in 60 ml DCM vorgelegt. Bei 0°C wurden eine Lösung von 1.0 mL Thionylchlorid (13.6 mmol, 1.4 eq) in 20 mL DCM langsam zugetropft. Man rührte über Nacht und ließ die Lösung dabei langsam auf RT erwärmen. Anschließend wurde die Lösung mit 50 mL DCM versetzt, die org. Phase zweimal mit je

50 mL 1 M Salzsäure, einmal mit 50 mL Wasser sowie 50 mL ges. NaCl-Lsg. gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Reinigung mittels Säulenchromatographie (SiO_2 , cHex $\rightarrow$ cHex/EtOAc 20:1) erhielt man 917 mg sauberes (3.62 mmol, 37%) sowie 941 mg (3.71 mmol, 38%) leicht verunreinigtes Produkt als gelbes Öl, welches direkt für die nächste Reaktion eingesetzt wurde.

R_f: 0.23 (cHexan/EtOAc 10:1).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.12 (*d*, $J = 7.8$ Hz, 1H, H-A3), 7.09 (*s*, 1H, H-A6), 7.00 (*d*, $J = 8.6$ Hz, 1H, H-A4), 4.91 (*dd*, $J = 8.1, 7.5$ Hz, 1H, H-2), 4.38 (*dd*, $J = 8.3, 5.9$ Hz, 1H, H-2), 4.30 (*br s*, 1H, H-1), 2.35 (*s*, 3H), 2.31 (*s*, 3H), 1.03-0.07 (*m*, 1H, H-1'), 0.91 (*d*, $J = 7.0$ Hz, 3H, H-1''), 0.84 (*d*, $J = 6.8$ Hz, 3H, H-1'').

(4S)-tert-Butyl-3-ortho,para-dimethylphenyl-1,2,3-oxathiazolidin-2,2-dioxid (103)

166 mg Sulfamidit **101b** (621 μ mol, 1 eq) wurden in 5 mL MeCN sowie 5 mL Wasser gelöst und bei 0°C 10 mg $RuCl_3 \cdot H_2O$ (50 μ mol, 8 mol%) zugegeben. Nach 2 min wurden 265 mg $NaIO_4$ (1.24 mmol, 2 eq) zugegeben und die Reaktion für 2.5 h bei 0°C gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit Wasser verdünnt und zweimal mit je 40 mL MTBE extrahiert. Die organische Phase wurde mit je 30 mL Wasser sowie ges. NaCl-Lösung gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet, die Lösung über Celite filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es wurden 120 mg (423 μ mol, 68%) eines hellbraunen Feststoffs erhalten.

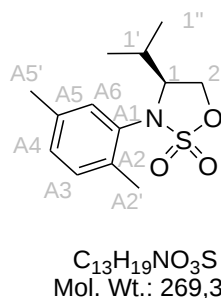
1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.18-7.12 (m, 2H, H-A3, H-A6), 7.05 (d, J = 6.2 Hz, 1H, H-A4), 4.71 (dd, J = 9.3, 7.7 Hz, 1H, H-2), 4.50 (dd, J = 9.3, 5.6 Hz, 1H, H-2), 4.06 (dd, J = 7.3, 5.6 Hz, 1H, H-1), 2.48 (s, 3H, H-A2'), 2.33 (s, 3H, H-A5'), 0.90 (s, 9H, H-1'').

^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 138.1 (C_q , C-A1), 137.0 (C_q , C-A5), 135.1 (C_q , C-A2), 131.5 (CH, C-A3), 129.4 (CH, C-A6), 126.8 (CH, C-A4), 71.9 (CH, C-1), 66.7 (CH₂, C-2), 35.4 (C_q , C-1'), 25.6 (CH₃, C-1''), 21.0 (CH₃, C-A5'), 18.9 (CH₃, C-A2').

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 2964 (m), 2929 (w), 2873 (w), 1617 (w), 1577 (w), 1508 (m), 1477 (m), 1402 (w), 1346 (s), 1251 (m), 1185 (vs), 1131 (m), 1079 (w), 1046 (w), 1003 (w), 945 (s), 866 (w), 838 (s), 798 (s), 763 (w), 711 (w), 700 (w).

MS (EI, 70 eV, 70°C): m/z (%) = 283 (12; M^+), 226 (100), 134 (10), 132 (14), 105 (8).

HRMS (EI, 70 eV, 70°C): ber. für $C_{14}H_{21}NO_3S$ (M^+): 283.1242, gef. 283.1237.

(4S)-iso-Propyl-3-ortho,para-dimethylphenyl-1,2,3-oxathiazolidin-2,2-dioxid (104)

994 mg Sulfamidit **102b** (3.92 mmol, 1 eq) wurden in 35 mL MeCN sowie 35 mL Wasser gelöst und bei 0°C 64 mg $RuCl_3 \cdot H_2O$ (0.31 mol, 8 mol%) zugegeben. Nach 2 min wurden 1.68 g $NaIO_4$ (7.84 mmol, 2 eq) zugegeben und die Reaktion für 2.5 h bei 0°C gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit Wasser verdünnt und zweimal mit je 70 mL MTBE extrahiert. Die organische Phase wurde mit je 50 mL Wasser sowie ges. NaCl-Lösung gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet, die Lösung über Celite filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Säulenchromatographie

(SiO₂, cHex → cHex/EtOAc 10:1) wurden 233 mg (0.87 mmol, 22%) eines braunen Öls erhalten.

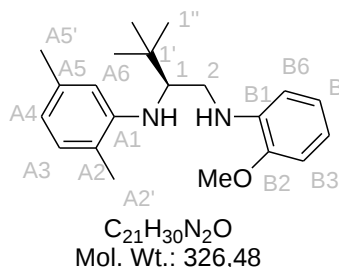
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.19 (s, 1H, H-A6), 7.17 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H, H-A3), 7.09 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H, H-A4), 4.67 (dd, *J* = 8.6, 7.2 Hz, 1H, H-2), 4.45 (dd, *J* = 8.8, 6.7 Hz, 1H, H-2), 4.06 (dt, *J* = 6.6, 5.0 Hz, 1H, H-1), 2.43 (s, 3H, H-A2'), 2.33 (s, 3H, H-A5'), 1.93-1.85 (m, 1H, H-1'), 0.98 (d, *J* = 6.9 Hz, 3H, H-1''), 0.86 (d, *J* = 7.0 Hz, 3H, H-1''').

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 136.8 (C_q, C-A1), 135.8, 134.9 (C_q, C-Ar), 131.5 (CH, C-A5), 129.9 (CH, C-A4), 127.3 (CH, C-A6), 67.8 (CH₂, C-2), 66.9 (CH, C-1), 29.7 (C_q, C-1'), 21.6 (CH₃, C-A5'), 18.8 (CH₃, C-1''), 17.9 (CH₃, C-A2'), 16.2 (CH₃, C-1''').

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 2966 (m), 2930 (m), 2878 (w), 1615 (w), 1581 (w), 1508 (m), 1466 (m), 1346 (s), 1255 (m), 1187 (vs), 1133 (m), 1031 (w), 961 (s), 851 (s), 788 (m), 795 (w).

HRMS (ESI): ber. für C₁₃H₂₀NO₃S (M+H⁺): 270.1164, gef. 270.1152.

(S)-N¹-(2-methoxyphenyl)-3,3-dimethyl-N²-ortho,para-dimethylphenyl-1,2-diamin (105)



115 mg **103** (427 μmol, 1 eq) wurden in 0.8 mL *o*-Anisidin (7.10 mmol, 16 eq) vorgelegt. Die Reaktion erfolgte in der Mikrowelle (100°C, 150 W, 1.5 h). Anschließend rührte das Gemisch 12 h in 2 ml 2 M Salzsäure. Dann wurde es mit 30 mL DCM versetzt und mit K₂CO₃ in einen basischen pH-Bereich

gebracht. Die wässrige Phase wurde zweimal mit je 30 mL DCM extrahiert, die vereinigten organischen Phasen je einmal mit 30 mL Wasser und ges. NaCl-Lsg. gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Säulenchromatographie (SiO₂, cHex → cHex/EtOAc 40:1) erhielt man 70 mg (214 μmol, 50%) eines orangefarbenen Feststoffs.

R_f: 0.71 (cHexan/EtOAc 2:1).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.96-6.84 (m, 2H, H-Ar), 6.75-6.65 (m, 3H, H-Ar), 6.43 (s, 1H, H-A6), 6.41 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H, H-A4), 4.70 (br s, 1H, NH), 3.63 (s, 3H, OMe), 3.61-3.55 (m, 2H, H-1, H-2), 3.48 (br s, 1H, NH), 2.98 (dd, *J* = 11.9, 9.0 Hz, 1H, H-2), 2.19 (s, 3H, H-A5'), 2.12 (s, 3H, H-A2'), 1.04 (s, 9H, H-1'').

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 147.4 (C_q, C-B2), 147.0 (C_q, C-A1), 138.2 (C_q, C-B1), 133.6 (C-Ar), 130.0 (CH, C-A3), 121.2 (CH, C-A4), 118.1 (C_q, C-Ar), 117.1, 117.0

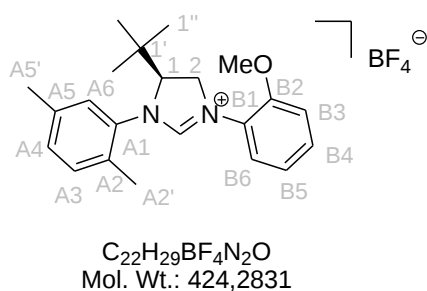
(C-Ar), 111.6 (CH, C-A6), 110.6, 109.7 (CH, C-Ar), 61.1 (CH, C-1), 55.4 (CH₃, OMe), 45.8 (CH₂, C-2), 35.5 (C_q, C-1'), 27.0 (CH₃, C-1''), 21.6 (CH₃, C-A5'), 17.2 (CH₃, C-A2').

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3410 (br, m), 3062 (w), 3045 (w), 2958 (s), 2867 (m), 1615 (m), 1602 (s), 1581 (s), 1520 (vs), 1513 (vs), 1456 (s), 1430 (m), 1367 (w), 1249 (s), 1222 (s), 1127 (m), 1030 (m), 791 (m), 735 (s).

MS (EI, 70 eV, 40°C): m/z (%) = 326 (3), 190 (100), 137 (25), 132 (7).

HRMS (EI, 70 eV, 40°C): ber. für C₂₀H₂₈N₂O (M⁺): 326.2358, gef. 326.2357.

(S)-4-tert-Butyl-3-(2,5-dimethyl-phenyl)-1-(2-methoxy-phenyl)-4,5-dihydro-3H-imidazol-1-iumtetrafluoroborat (L3)



Die Reaktion wurde gemäß der allgemeinen Versuchsvorschrift C durchgeführt (211 μ mol **105**; Reaktionsdauer 16 h).

Es erfolgt eine Filtration der Rohlösung mittels Kieselgur (Eluent: DCM). Nach Säulenchromatographie (SiO₂, DCM) erfolgte Umkristallisation aus DCM/MTBE. Dies

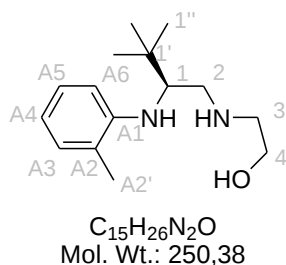
führte zu 68 mg (132 μ mol, 63%) eines weißen Pulvers.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.13 (s, 1H, H-Im), 7.53 (dd, J = 8.1, 1.6 Hz, 1H, H-B2), 7.45 (s, 1H, H-A6), 7.33 (dt, J = 6.4, 1.6 Hz, 1H, H-B5), 7.17 (d, J = 7.8 Hz, 1H, H-A3), 7.11 (d, J = 8.1 Hz, 1H, H-A4), 7.06-7.00 (m, 2H, H-B4, H-B6), 5.05-4.94 (m, 2H, H-1, H-2), 4.13 (dd, J = 7.1, 2.5 Hz, 1H, H-2), 3.93 (s, 3H, OMe), 2.43 (s, 3H, H-A2'), 2.36 (s, 3H, H-A5'), 0.90 (s, 3H, H-1'').

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 157.6 (C_q, C-Im), 152.0 (C_q, C-B2), 138.3 (C_q, C-A5), 135.5 (C_q, C-A2), 132.0 (CH, C-A3), 130.4 (CH, C-A4), 130.0 (CH, C-B5), 126.4 (CH, C-A6), 124.4 (CH, C-B3), 124.1 (C_q, C-B1), 122.0, 112.1 (CH, C-B4, C-B6), 71.3 (CH, C-1), 56.3 (CH₃, OMe), 53.6 (CH₂, C-2), 35.6 (C_q, C-1'), 25.8 (CH₃, C-1''), 20.8 (CH₃, C-A5'), 17.6 (CH₃, C-A2').

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3530 (w), 3074 (w), 2967 (m), 1700 (w), 1627 (vs), 1617 (vs), 1599 (s), 1574 (m), 1506 (s), 1467 (m), 1404 (m), 1373 (m), 1264 (vs), 1168 (m), 1058 (vs), 880 (w), 819 (w), 759 (s), 662 (w).

HRMS (ESI): ber. für C₂₂H₂₉N₂O (M-BF₄⁻): 337.2274, gef. 337.2266.

(S)-2-(2-*ortho*-tolyl-3-3-dimethylbutylamino)ethanol (107)

Unter Schutzgasatmosphäre wurde das Sulfamidat **16** in 5 mL MeCN gelöst und 1.0 mL Aminoethanol (16.2 mmol, 17 eq) zugegeben. Nach 16 h erhitzen unter Rückfluss wurde das MeCN unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt in 12 mL 2 M Salzsäure aufgenommen und 4 h bei RT gerührt. Dabei erfolgte nach 25 min ein Farbumschlag der Lösung von orange zu grün. Nach neutralisation mit einer pH = 7 Phosphatpufferlösung erfolgte eine dreimalige Extraktion der wässrigen Phase mit je 30 mL DCM. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit jeweils 30 mL mit Wasser sowie ges. NaCl-Lösung gewaschen und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es wurden 222 mg (887 μmol , 95%) eines roten Öls erhalten.

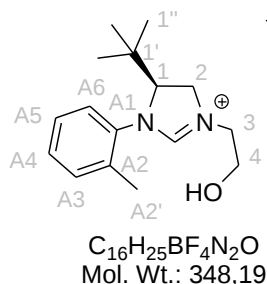
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.11-7.01 (*m*, 2H, H-A3, H-A5), 6.76 (*d*, $J = 8.1$ Hz, 1H, H-A6), 6.59 (*dt*, $J = 7.3$ Hz, $J = 0.9$ Hz, 1H, H-A4), 3.56 (*t*, $J = 5.2$ Hz, 2H, H-4), 3.47 (*dt*, $J = 9.7$ Hz, $J = 2.9$ Hz, 1H, H-1), 3.41 (*s*, 1H, Ar-NH), 2.94 (*dd*, $J = 11.8$ Hz, $J = 2.9$ Hz, 1H, H-2), 2.79-2.69 (*m*, 2H, H-3), 2.54 (*dd*, $J = 11.8$ Hz, $J = 9.6$ Hz, 1H, H-2), 2.32 (*br s*, 1H, NH), 2.17 (*s*, 3H, H-A2'), 0.95 (*s*, 9H, H-1'').

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 147.4 (C_q , C-A1), 130.4 (CH, C-A3), 127.2 (CH, C-A5), 120.8 (C_q , C-A2), 116.3 (CH, C-A4), 110.5 (CH, C-A6), 61.7 (CH, C-1), 60.7 (CH_2 , C-4), 51.3 (CH_2 , C-3), 50.9 (CH_2 , C-2), 35.5 (C_q , C-1'), 27.0 (CH_3 , C-1''), 17.7 (CH_3 , C-A2').

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3385 (*br s*), 2958 (*s*), 2867 (*m*), 1605 (*s*), 1586 (*m*), 1517 (*s*), 1480 (*s*), 1449 (*m*), 1366 (*w*), 1315 (*m*), 1258 (*m*), 1140 (*w*), 1051 (*m*), 744 (*s*).

MS (EI, 70 eV, 25°C): m/z (%) = 250 (7), 176 (100).

HRMS (EI, 70 eV, 25°C): ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}$ (M^+): 250.2045, gef. 250.2044.

(S)-5-tert-butyl-3-(prop-2-ynyl)-1-ortho-tolyl-4,5-dihydro-1H-imidazolium-tetrafluoroborat (L4)

In einer ausgeheizten Apparatur wurden unter Schutzgasatmosphäre 222 mg des Diamins **107** (887 μmol , 1 eq) sowie 372 mg NH_4BF_4 (3.55 mmol, 4 eq) in 1.2 ml wasserfreiem Toluol vorgelegt und unter Rückfluss erhitzt. Nach Erreichen der Siedetemperatur wurde ein Gemisch aus 1.2 mL Triethylorthoformiat (7.1 mmol, 8 eq) sowie 30 μL

Ameisensäure (0.47 mmol, 1 eq) zugegeben und 2 h unter Rückfluss gerührt. Es erfolgt eine Filtration über Kieselgur (ELuent: DCM) gefolgt von säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , $\text{DCM}:\text{MeOH}$ 100:0 $\rightarrow$ 40:1 $\rightarrow$ 20:1). Nach Entfernung des Lösungsmittels wurden 171 mg (286 μmol , 61%) eines orangefarbenen Öls erhalten.

R_f : 0.20 (DCM/MeOH 20:1).

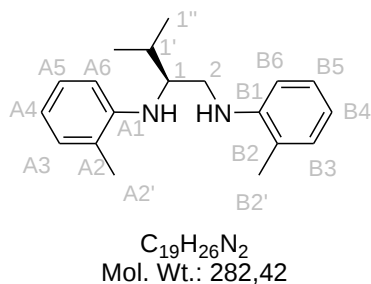
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.04 (s, 1H, H-Im), 7.40 (d, J = 6.6 Hz, 1H, H-A6), 7.29-7.20 (m, 3H, H-Ar), 4.70 (dd, J = 11.6 Hz, J = 7.9 Hz, 1H, H-1), 4.29 (dd, J = 12.1 Hz, 1H, H-2), 3.91 (dd, J = 12.1 Hz, J = 7.9 Hz, 1H, H-2), 3.85-3.62 (m, 4H, H-2', H-2''), 2.36 (s, 3H, H-A2'), 0.79 (s, 9H, H-1'').

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 158.7 (C_q , C-Im), 136.0 (C_q , C-Ar), 133.1 (C_q , C-Ar), 132.2 (C-H, C-Ar), 129.1 (CH, C-Ar), 127.5 (C-H, C-Ar), 125.9 (CH, C-A6), 71.6 (CH, C-1), 57.9 (CH_2 , C-4), 51.2 (CH_2 , C-2), 50.4 (CH_2 , C-3), 35.5 (C_q , C-1'), 25.6 (CH_3 , C-1''), 18.0 (CH_3 , C-A2').

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3540 (br s), 3375 (w), 3078 (w), 2965 (m), 2928 (m), 1647 (vs), 1604 (w), 1582 (w), 1504 (m), 1479 (m), 1372 (m), 1252 (s), 1216 (m), 1053 (vs), 1036 (vs), 901 (m), 867 (m), 768 (s), 721 (s), 658 (w).

MS (EI, 70 eV, 180°C): m/z (%) = 260 (5), 230 (9), 203 (100), 159 (8), 132 (31), 118 (17), 91 (11).

HRMS (EI, 70 eV, 180°C): ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}$ (M- BF_4^-): 260.1889, gef.: 260.1882.

(S)-N¹-(2-methylphenyl)-3-methyl-N²-ortho-tolylbutan-1,2-diamin (108)

155 mg **16** (0.61 mmol, 1 eq) wurden in 1.00 g *o*-Toluidin (9.33 mmol, 15 eq) vorgelegt. Die Reaktion erfolgte in der Mikrowelle (100°C, 150 W, 1.5 h). Anschließend wurde das *o*-Toluidin per Kugelrohrdestillation (Ölpumpenvakuum, 150°C) entfernt. Das Produktgemisch rührte 12 h in 3 ml 2 M Salzsäure und 2 ml EtOH. Dann wurde es mit 20 mL DCM

versetzt und mit K₂CO₃ in einen basischen pH-Bereich gebracht. Die wässrige Phase wurde zweimal mit je 20 mL DCM extrahiert, die vereinigten organischen Phasen einmal mit je 10 mL Wasser sowie ges. NaCl-Lsg. gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das LM wurde unter reduziertem Druck entfernt und man erhielt 175 mg Rohprodukt als braunes Öl. Nach Reinigung mittels Säulenchromatographie (SiO₂, cHex → cHex/EtOAc 20:1) erhielt man 102 mg (0.36 mmol, 59%) Produkt als orangefarbenes Öl.

R_f: 0.32 (DCM/MeOH 20:1).

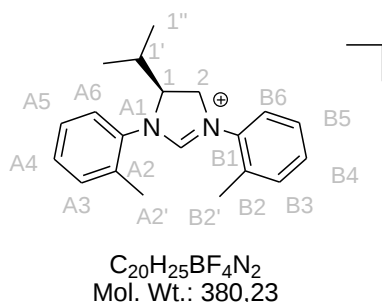
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.14-7.07 (m, 4H, H-Ar), 6.68-6.76 (m, 4H, H-Ar), 3.70 (pseudo *quin*, *J* = 4.0 Hz, 1H, H-1), 3.51 (*dd*, *J* = 12.5, 3.9 Hz, 1H, H-2), 3.14 (*dd*, *J* = 12.5, 8.8 Hz, 1H, H-2), 2.19 (s, 3H, Ar-CH₃), 2.11 (*sextett*, *J* = 6.8 Hz, 1H, H-1'), 2.03 (s, 3H, H-Ar-CH₃), 1.11 (*dd*, *J* = 6.8, 1.6 Hz, 3H, H-1''), 1.05 (*dd*, *J* = 6.8, 1.6 Hz, 3H, H-1''').

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 146.4, 146.1 (C_q, C-Ar), 130.5, 130.2, 127.3, 127.2 (CH, C-Ar), 122.6, 122.0 (C_q, C-Ar), 117.3, 117.1, 110.7, 110.0 (CH, C-Ar), 58.1 (CH, C-1), 45.6 (CH₂, C-2), 30.6 (CH, C-1'), 18.9 (CH₃, C-1''), 18.6 (CH₃, C-1'''), 17.7, 17.4 (CH₃, ArMe).

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3421 (br, m), 3054 (w), 3016 (w), 2959 (s), 2927 (m), 2871 (m), 1606 (s), 1585 (s), 1510 (vs), 1478 (s), 1446 (s), 1378 (w), 1304 (s), 1257 (s), 1162 (m), 1051 (m), 744 (vs), 715 (m).

MS (EI, 70 eV, 40°C): m/z (%) = 282 (4), 173 (12), 162 (100), 158 (28), 121 (19).

HRMS (EI, 70 eV, 40°C): ber. für C₁₉H₂₆N₂ (M⁺): 282.2096, gef. 282.2095.

(S)-5-Isopropyl-3-(2-methylphenyl)-1-*ortho*-tolyl-4,5-dihydro-1H-imidazolium-tetrafluoroborat (L5)

Die Reaktion wurde gemäß der allgemeinen Versuchsvorschrift C durchgeführt (333 μmol **108**; Reaktionsdauer 4 h).

Die Suspension wurde mit DCM über Celite filtriert. Man erhielt ein gelbes Öl als Rohprodukt. Nach zweimaligem Umkristallisieren in DCM/MTBE erhielt

man 65.8 mg (0.17 mmol, 52%) eines weißen Feststoffs.

Smp.: 140 °C.

R_f: 0.32 (DCM/ MeOH 20:1).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.94 (s, 1H, H-Im), 7.62 (d, J = 7.7 Hz, 1H, H-Ar), 7.52 (m, 1H, H-Ar), 7.31-7.37 (m, 6H, H-Ar), 5.23 (m, 1H, H-1), 4.76 (t, J = 11.6 Hz, 1H, H-2), 4.06 (dd, J = 11.6, 8.2 Hz, 1H, H-2), 2.45 (s, 3H, Ar-CH₃), 2.42 (s, 3H, Ar-CH₃), 2.03 (m, 1H, H-1'), 1.02 (d, J = 6.8 Hz, 3H, H-1''), 0.94 (d, J = 6.8 Hz, 3H, H-1''').

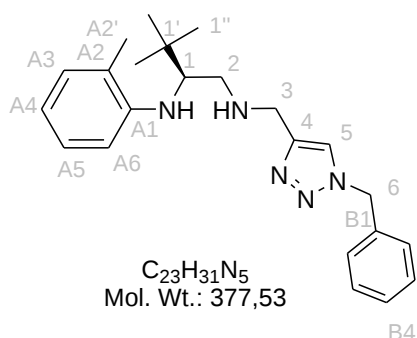
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 156.7 (CH, C-Im), 134.3, 133.2, 133.0, 132.8 (C_q, C-Ar), 132.3, 131.8, 130.4, 129.9, 128.3, 128.1 (CH, C-Ar), 126.8, 126.2, (CH, C-Ar), 68.3 (CH, C-1), 52.7 (CH₂, C-2), 28.1 (CH, C-1'), 18.4 (CH₃, C-1''), 18.2, 17.9 (CH₃, Ar-CH₃), 15.4 (CH₃, C-1''').

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3065 (w), 2967 (w), 2932 (w), 1627 (vs), 1602 (m), 1579 (m), 1495 (m), 1465 (m), 1377 (w), 1260 (s), 1193 (m), 1058 (vs), 866 (w), 766 (s), 717 (m).

MS (EI, 70 eV, 230°C): m/z (%) = 293 (21), 291 (28), 267 (29), 249 (100), 186 (14), 131 (32), 118 (32), 91 (30).

HRMS (EI, 70 eV, 230°C): ber. für C₂₀H₂₃N₂ (M⁺-2H-BF₄): 291.1861, gef. 291.1857.

***N*-((*S*)-1-((1-benzyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)methylamino)-3,3-dimethylbutan-2-yl)-2-methylbenzolamin (109)**



Unter Schutzgasatmosphäre wurden 349 mg **46** (1.43 mmol, 1.00 eq) in 4 ml einer 50%igen Lösung von THF in Wasser vorgelegt. 170 mg Benzylazid (1.50 mmol, 1.05 eq) wurden in 2 ml einer 50%igen Lösung von THF in Wasser gelöst hinzugegeben. Nach Zugabe von 35 mg CuSO₄•5H₂O (0.14 mmol, 0.10 eq) und 85 mg Na-Ascorbat (0.43 mmol, 0.30 eq) ließ man das Gemisch unter Lichtausschluss 20 h bei RT rühren. Anschließend wurde Wasser zugegeben und die wässrige Phase zweimal mit EtOAc extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Reinigung mittels Säulenchromatographie (SiO₂, EtOAc → EtOAc/MeOH 10:1) erhielt man 350 mg (0.93 mmol, 65%) Produkt als orangefarbenes Öl.

R_f: 0.18 (EtOAc/MeOH 10:1).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.38-7.30 (*m*, 3H, H-Ar), 7.28-7.20 (*m*, 3H, H-Ar), 7.03 (*t*, *J* = 8.5 Hz, 1H, H-A5), 7.00 (*d*, *J* = 7.9 Hz, 1H, H-A3), 6.74 (*d*, *J* = 8.1 Hz, 1H, H-A6), 6.56 (*t*, *J* = 7.3 Hz, 1H, H-A4), 5.46 (*s*, 2H, H-6), 3.87 (*s*, 2H, H-3), 3.52-3.39 (*m*, 1H, H-1), 2.96 (*dd*, *J* = 11.6, 3.0 Hz, 1H, H-2), 2.59 (*dd*, *J* = 9.5 Hz, *J* = 11.6 Hz, 1H, H-2), 2.12 (*s*, 3H, H-A2'), 0.92 (*s*, 9H, H-1'').

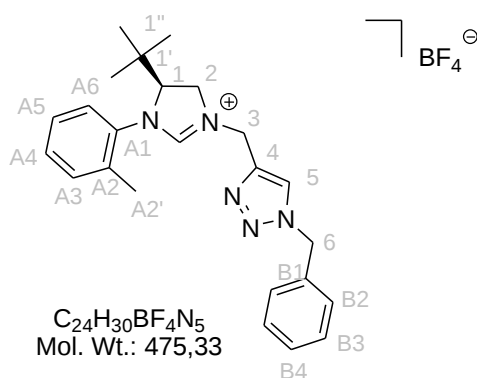
¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 147.4 (C_q, C-A1), 147.1 (C_q, C-4), 134.7 (C_q, C-B1), 130.3 (C-H, C-A3), 129.1 (C-H, C-Ar), 128.7 (C-H, C-B4), 127.5 (C-H, C-Ar), 125.5 (C-H, C-A5), 121.7 (C-H, C-5), 120.9 (C-H, C-A2), 116.2 (C-H, C-A4), 110.6 (C-H, C-A6), 61.5 (CH, C-1), 53.7 (CH₂, C-6), 47.7 (CH₂, C-2), 44.8 (CH₂, C-3), 35.6 (C_q, C-1'), 26.8 (CH₃, C-1''), 17.7 (CH₃, C-A2').

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3398 (*w*), 3031 (*m*), 2962 (*br, vs*), 2869 (*m*), 1701 (*w*), 1605 (*s*), 1586 (*s*), 1523 (*s*), 1497 (*m*), 1482 (*s*), 1455 (*s*), 1366 (*m*), 1314 (*m*), 1258 (*s*), 1237 (*s*), 1189 (*s*), 1139 (*m*), 1052 (*s*), 1039 (*s*), 820 (*w*), 747 (*s*), 721 (*s*), 698 (*m*), 662 (*w*).

MS (EI, 70 eV, 120°C): *m/z* (%) = 377 (2), 320 (2), 202 (2), 176 (100), 173 (12), 118 (7), 91 (14).

HRMS (EI, 70 eV, 120°C): ber. für C₂₃H₃₁N₅ (M⁺): 377.2580, gef. 377.2584.

1-(1-Benzyl-1H-[1,2,3]triazol-4-ylmethyl)-4-tert-butyl-3-o-tolyl-4,5-dihydro-3H-imidazol-1-iumtetrafluoroborat (L6)



Die Reaktion wurde gemäß der allgemeinen Versuchsvorschrift C durchgeführt (1.94 mmol **109**; Reaktionsdauer 17 h).

Es erfolgte eine Filtration der Rohlösung über Kieselgel (DCM $\rightarrow$ 1% MeOH $\rightarrow$ 10% MeOH). Nach erneuter Säulenchromatographie (SiO₂, DCM $\rightarrow$ 1% MeOH $\rightarrow$ 2% MeOH) erhielt man ein orangefarbenes Öl, welches nach mehrmaliger azeotroper Trocknung mit DCM in einen leicht gelben Schaum überführt werden konnte (348 mg, 0.73 mmol, 38%).

Sowohl R_f-Werte als auch die chemische Verschiebung einiger Signale im ¹H-NMR zeigen eine starke Konzentrationsabhängigkeit. Desweiteren ist die Substanz hygroskopisch.

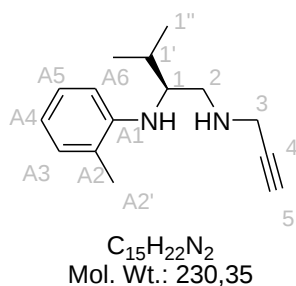
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.21 (s, 1H, H-Im), 8.01 (s, 1H, H-5), 7.38-7.28 (m, 6H, H-Ar), 7.18-7.08 (m, 3H, H-Ar), 5.49 (s, 2H, H-6), 4.88 (d, J = 15.3 Hz, 1H, H-3), 4.78 (d, J = 15.3 Hz, 1H, H-3), 4.58 (dd, J = 12.0, 7.4 Hz, 1H, H-1), 4.19 (t, J = 12.1 Hz, 1H, H-2), 3.92 (dd, J = 12.1, 7.5 Hz, 1H, H-2), 2.31 (s, 3H, H-A2'), 0.67 (s, 9H, H-1'').

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 158.4 (C-H, C-Im), 140.2 (C_q, C-4), 135.8 (C_q, C-Ar), 134.7 (C_q, C-B1), 133.1 (C_q, C-Ar), 132.1 (CH, C-Ar), 129.2 (C_q, C-Ar), 129.1, 128.7, 128.2 127.5, 126.1 (CH, C-Ar), 125.0 (CH, C-5), 71.8 (CH, C-1), 54.3 (CH₂, C-6), 50.9 (CH₂, C-2), 43.1 (CH₂, C-3), 35.5 (C_q, C-1'), 25.5 (CH₃, C-1''), 18.1 (CH₃, C-A2').

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3416 (w), 3085 (w), 2967 (m), 2875 (w), 1701 (w), 1647 (s), 1604 (w), 1582 (w), 1498 (w), 1456 (w), 1373 (m), 1255 (m), 1225 (m), 1166 (w), 1058 (vs), 905 (w), 767 (m), 727 (m).

MS (ESI): m/z (%) = 389 (25), 388 (100), 326 (7), 290 (5), 255 (14), 217 (7).

HRMS (ESI): ber. für C₂₄H₃₀N₅ (M⁺BF₄⁻): 388.2496, gef. 388.2493.

3-Methyl-N¹-prop-2-ynyl-N²-ortho-tolyl-butane-1,2-diamin (110)

272 mg des Sulfamidats **95** (1.07 mmol) wurden in 0.9 mL Propargylamin (14.1 mmol, 13 eq) gelöst, in einen Plastikschauch für Hochdruckreaktionen überführt und bei RT 24 h einem Druck von 7.5 kbar ausgesetzt. Der Schlauch wurde mit DCM nachgespült und das Lösungsmittel sowie Propargylaminreste unter vermindertem Druck entfernt. Es wurden 5 mL 2 M Salzsäure zugegeben und 2 h bei RT gerührt. Danach wurde die Suspension mit ges. K₂CO₃-Lösung auf einen basischen pH-Wert gebracht. Nach zweimaliger Extraktion mit DCM werden die organischen Phasen vereint, dreimal mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (SiO₂, cHexan/EtOAc 20:1 → 5:1) erhielt man 168 mg (0.73 mmol, 66%) eines gelben Öls.

R_f: 0.24 (cHexan/EtOAc 1:1).

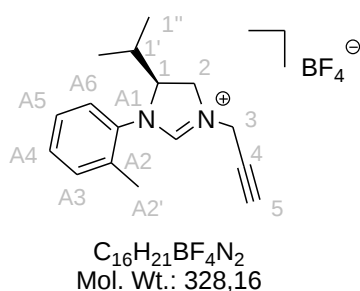
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.12 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H, H-A5), 7.07 (d, *J* = 7.3 Hz, 1H, H-A3), 6.67 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, H-A6), 6.62 (t, *J* = 7.3 Hz, 1H, H-A4), 3.53-3.43 (m, 3H, H-1, H-3), 2.88 (dd, *J* = 11.7, 3.9 Hz, 1H, H-2), 2.78 (dd, *J* = 11.7, 7.9 Hz, 1H, H-2), 2.23 (t, *J* = 2.3 Hz, 1H, H-5), 2.18 (s, 3H, H-A2'), 1.98 (sextett, *J* = 6.8 Hz, 1H, H-1'), 1.00 (d, *J* = 6.9 Hz 3H, H-1''), 0.92 (d, *J* = 6.8 Hz 3H, H-1'').

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 146.2 (C_q, C-A1), 130.3 (CH, C-A3), 127.2 (CH, C-A5), 121.8 (C_q, C-A2), 116.5 (CH, C-A4), 110.4 (CH, C-A6), 82.2 (C_q, C-4), 71.5 (CH, C-5), 58.2 (CH, C-1), 49.7 (CH₂, C-2), 38.4 (CH₂, C-3), 30.5 (C_q, C-1'), 18.9, 18.6 (CH₃, C-1''), 17.7 (CH₃, C-A2').

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3396 (m), 3306 (m), 3280 (m), 3059 (w), 3015 (w), 2959 (s), 2928 (s), 2872 (m), 2120 (w), 1671 (vs), 1605 (s), 1586 (s), 1519 (s), 1481 (s), 1451 (s), 1388 (m), 1320 (m), 1258 (m), 1220 (m), 1163 (m), 1052 (m), 987 (w), 745 (s), 715 (w).

HRMS (ESI): ber. für C₁₅H₂₂N₂ (M+H⁺): 231.1856, gef. 231.1854.

4-Isopropyl-1-prop-2-ynyl-3-o-tolyl-4,5-dihydro-3H-imidazol-1-iumtetrafluoroborat (111)



Die Reaktion wurde gemäß der allgemeinen Versuchsvorschrift C durchgeführt (391 μmol **110**; Reaktionsdauer 6 h).

Es erfolgte eine direkte Aufreinigung der Rohlösung mittels einer Filtersäule mit Kieselgur (DCM, dann einige Prozent MeOH) mit anschließender Säulenchromatographie nach vorheriger Entfernung des Lösungsmittels (SiO_2 , erst DCM, dann 0.5% gefolgt von 1% MeOH in DCM). Es wurden 93 mg (283 μmol , 72%) des Produkts erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.32 (s, 1H, H-Im), 7.35-7.25 (m, 4H, H-Ar), 4.84-4.78 (m, 1H, H-1), 4.60 (dd, $J = 7.8, 2.4$ Hz, 1H, H-3), 4.37 (dd, $J = 7.7, 2.3$ Hz, 1H, H-3), 4.22 (t, $J = 11.9$ Hz, 1H, H-2), 3.94 (dd, $J = 11.3, 7.9$ Hz, 1H, H-2), 2.51-2.49 (m, 1H, H-5), 2.36 (s, 3H, H-A2'), 1.96-1.86 (m, 1H, H-1'), 0.94-0.87 (m, 6H, H-1'').

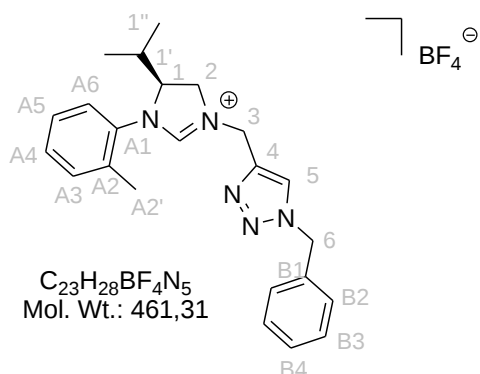
$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 157.4 (C_q , C-Im), 133.9, 132.9 (C_q , C-Ar), 132.3, 129.8, 127.7, 126.2 (CH, C-Ar), 74.5 (C_q , C-4), 74.5 (CH, C-5), 68.1 (CH, C-1), 48.6 (CH_2 , C-2), 38.3 (CH_2 , C-3), 28.2 (CH, C-1'), 18.3, 18.0 (CH_3), 14.8 (CH_3 , C-1'').

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3645 (w), 3568 (w), 3269 (m), 3083 (w), 2968 (m), 2130 (w), 1641 (vs), 1605 (w), 1582 (w), 1511 (m), 1485 (m), 1466 (m), 1439 (w), 1398 (w), 1364 (m), 1291 (w), 1259 (m), 1229 (s), 1770 (m), 1117 (s), 1058 (vs), 1039 (vs), 768 (m), 720 (m).

MS (EI, 70 eV, 250°C): m/z (%) = 289 (16), 241 (75), 203 (100), 159 (12).

HRMS (EI, 70 eV, 250°C): ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{N}_2$ (M- BF_4^-): 241.1705, gef. 241.1702.

1-(1-Benzyl-1H-[1,2,3]triazol-4-ylmethyl)-4-iso-propyl-3-o-tolyl-4,5-dihydro-3H-imidazol-1-iumtetrafluoroborat (112)



Synthese aus dem Tetrafluoroborat 111 mittels $CuSO_4$:

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 20 mg **111** (61 μ mol, 1 eq) in 4 ml MeCN sowie 2 mL Wasser vorgelegt. Nach Zugabe von 2.5 mg $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (10 μ mol, 0.2 eq), 9 mg Na-Ascorbat (45 μ mol, 0.7 eq) und 10 mg Benzylazid (87 μ mol, 1.4 eq) rührte das Gemisch 12 h bei RT. Anschließend wurde es mit DCM/MeCN (20:1) über Celite filtriert und über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter reduziertem Druck und Umkristallisation aus DCM/MTBE erhielt man 14 mg (30.5 μ mol, 50%) **112** als weißen Feststoff.

Synthese aus dem Tetrafluoroborat 111 mittels CuI:

Unter Schutzgasatmosphäre wurden 41 mg **111** (125 μ mol, 1 eq) in 2 ml MeCN vorgelegt. Nach Zugabe von 2.5 mg CuI (13 μ mol, 0.1 eq), und 14 mg Benzylazid (125 μ mol, 1 eq) rührte das Gemisch 12 h bei RT. Anschließend wurde mit MeCN über Celite filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter reduziertem Druck und zweimaliger Umkristallisation aus DCM/MTBE gefolgt von Filtration über Kieselgel (Eluent: DCM) erhielt man 38 mg (101 μ mol, 81%) eines weißen Feststoffs.

Synthese aus dem Diamin 110:

Die Reaktion wurde gemäß der allgemeinen Versuchsvorschrift C durchgeführt (157 μ mol **110**; Reaktionsdauer 14 h).

Anschließend wurde die Reaktionslösung mit einem Gemisch aus DCM und 1 % MeOH über Kieselgel filtriert. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (SiO_2 , DCM) und Umkristallisation aus MTBE/DCM erhielt man 30 mg (80 μ mol, 51%) eines weißen Schaums.

Das Produkt war sehr luftempfindlich bzw. hygroskopisch und veränderte sich beim Abwiegen an der Luft schnell zu einer grünen, amorphen Masse.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.55 (s, 1H, H-5), 8.36 (s, 1H, H-Im), 7.45-7.15 (m, 9H, H-Ar), 5.60 (s, 2H, H-6), 5.27 (d, $J = 6.8$ Hz, 1H, H-3), 5.03 (d, $J = 6.8$ Hz, 1H, H-3), 4.87-4.78 (m, 1H, H-1), 4.18-4.12 (m, 1H, H-2), 3.94-3.87 (m, 1H, H-2), 2.30 (s, 3H, H-A2'), 1.88-1.77 (m, 1H, H-1'), 0.77 (dd, $J = 6.7, 4.4$ Hz, 1H, H-1'').

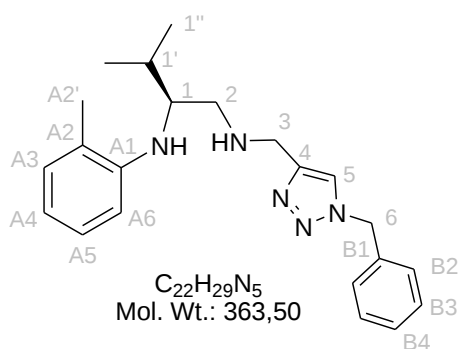
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 158.7 (CH, C-Im), 136.6, 134.0, 133.0, 132.2, 130.9, 130.6, 129.8, 129.7, 129.4, 129.4, 127.5, 126.3 (C-Ar), 68.5 (CH, C-1), 57.7 (CH_2 , C-6), 49.2 (CH_2 , C-2), 40.3 (CH_2 , C-3), 28.1 (CH, C-1'), 18.1 (CH_3 , C-1''), 17.8 (CH_3 , C-A2'), 14.7 (CH_3 , C-1'').

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3536 (w), 3121 (w), 3068 (w), 2966 (m), 2925 (m), 2854 (w), 1700 (w), 1638 (s), 1604 (w), 1582 (w), 1457 (m), 1376 (w), 1262 (m), 1229 (m), 1183 (m), 1050 (vs), 1033 (vs), 825 (w), 764 (m), 716 (m).

MS (EI, 70 eV, 300°C): m/z (%) = 374 (7), 312 (25), 304 (10), 252 (13), 201 (21), 159 (100), 132 (11), 118 (20), 91 (68).

HRMS (EI, 70 eV, 300°C): ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{N}_5$ (M-BF_4^-): 374.2345, gef. 374.2343.

***N*-((*S*)-1-((1-benzyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)methylamino)-3-methylbutan-2-yl)-2-methylbenzolamin (113)**



172 mg Diamin **110** (747 μmol , 1.0 eq) sowie 14 mg CuI (75 μmol , 0.1 eq) wurden in 2 mL MeCN vorgelegt und 85 mg Benzylazid (750 μmol , 1.0 eq) gelöst in 2 mL MeCN zugegeben. Die Farbe der Lösung änderte sich schlagartig von gelb nach grün und es wurde für 17 h bei RT und unter Lichtausschluss gerührt. Die nun orangefarbene Lösung wurde mit DCM über Celite

filtriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Das erhaltene, laut $^1\text{H-NMR}$ stark verunreinigte, rote Öl wurde säulenchromatographisch gereinigt (SiO_2 , $\text{DCM} \rightarrow 5\% \text{ MeOH}$). Es wurden 57 mg (157 μmol , 21%) eines braunen Öls erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.40-7.33 (*m*, 3H, H-B3, H-B4), 7.30 (*s*, 1H, H-5), 7.28-7.21 (*m*, 2H, H-B2), 7.06 (*t*, $J = 7.4$ Hz, 1H, H-A5), 7.02 (*d*, $J = 8.0$ Hz, 1H, H-A3), 6.63 (*d*, $J = 8.1$ Hz, 1H, H-A6), 6.59 (*t*, $J = 7.3$ Hz, 1H, H-A4), 5.46 (*d*, $J = 1.7$ Hz, 2H, H-6), 3.89 (*s*, 2H, H-3), 3.48-3.42 (*m*, 1H, H-1), 2.84 (*dd*, $J = 11.9, 4.0$ Hz, 1H, H-2), 2.68 (*dd*, $J = 11.9, 7.8$ Hz, 1H, H-2), 2.12 (*s*, 3H, H-A2'), 2.84 (*octett*, $J = 6.7$ Hz, 1H, H-1'), 0.95 (*d*, $J = 6.9$ Hz, 3H, H-1''), 0.89 (*d*, $J = 6.9$ Hz, 3H, H-1''').

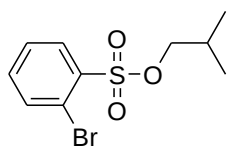
$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 147.1 (C_q , C-4), 146.2 (C_q , C-A1), 134.7 (C_q , C-B1), 130.3 (CH, C-A3), 129.1 (CH, C-B3), 128.7 (CH, C-B4), 128.1 (C_q , C-B2), 127.1 (CH, C-A5), 121.9 (C_q , C-A2), 121.6 (CH, C-A5), 116.5 (CH, C-A4), 110.5 (CH, C-A6), 58.0 (CH, C-1), 54.1 (CH_2 , C-6), 50.1 (CH_2 , C-2), 44.9 (CH_2 , C-3), 30.2 (CH, C-1'), 18.8, 18.5 (CH_3 , C-1''), 17.9 (CH_3 , C-A2').

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3387 (*br, m*), 3134 (*w*), 3063 (*w*), 3033 (*w*), 2957 (*s*), 2927 (*s*), 2870 (*m*), 1668 (*w*), 1604 (*vs*), 1585 (*s*), 1513 (*vs*), 1497 (*s*), 1479 (*s*), 1454 (*vs*), 1385 (*w*), 1367 (*w*), 1319 (*s*), 1256 (*m*), 1220 (*m*), 1161 (*w*), 1127 (*m*), 1049 (*s*), 1029 (*w*), 921 (*w*), 797 (*w*), 747 (*vs*), 723 (*s*), 719 (*s*), 658 (*w*).

MS (EI, 70 eV, 100°C): m/z (%) = 363 (1), 192 (4), 162 (100), 132 (9), 118 (19), 91 (19).

HRMS (EI, 70 eV, 100°C): ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{N}_5$ (M^+): 363.2423, gef. 363.2434.

Isobutyl-2-brombenzolsulfonat (114)



$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{BrO}_3\text{S}$
Mol. Wt.: 293,18

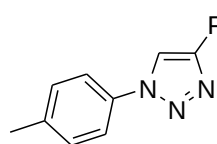
Unter Stickstoffatmosphäre wurde bei 0°C 1.06 g *i*BuOH (14.3 mmol, 1.1 eq) in 11.5 ml CHCl_3 vorgelegt. 2.26 g Pyridin (28.6 mmol, 2.2 eq) und ein Gemisch aus 11.5 ml CHCl_3 und 3.32 g Brombenzolsulfonylchlorid (13 mmol, 1.0 eq) wurden der Lösung gleichzeitig über 20 min zugetropft.^[114] Das Gemisch rührte 20 h, wobei sich die Reaktionslösung langsam auf RT aufwärmte. Anschließend wurde 0.1 M Salzsäure zugegeben und die organische Phase wurde mit 10 mL 0.1 M Salzsäure, zweimal 10 mL Wasser und 10 mL ges. NaCl-Lsg. gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Man erhielt 3.47 g Rohprodukt als gelbes Öl. Nach Säulenchromatographie (SiO_2 , *c*Hexan/MTBE 10:1) erhielt man 3.12 g (10.6 mmol, 82%) eines leicht gelblichen Öls.

R_f: 0.20 (cHexan/MTBE 10:1).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.18-8.08 (*m*, 1H, H-Ar), 7.82-7.74 (*m*, 1H, H-Ar), 7.53-7.43 (*m*, 2H, H-Ar), 3.88 (*d*, *J* = 6.5 Hz, 2H, CH₂), 2.01 (*septett*, *J* = 6.6 Hz, 1H, CH), 0.96 (*d*, *J* = 6.7 Hz, 6H, Me).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[114]

4-Phenyl-1-p-tolyl-1H-[1,2,3]triazol (117)



C₁₅H₁₃N₃
Mol. Wt.: 235,28

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift ^[122] wurden 17.0 mg 4-Bromtoluol (100 μmol, 1.00 eq), 6.8 mg NaN₃ (105 μmol, 1.05 eq), 1.9 mg CuI (10 μmol, 0.10 eq), 2.0 mg Natriumascorbat (10 μmol, 0.10 eq), 1.3 mg N,N'-Dimethyldiamin (15 μmol, 0.15 eq) sowie 10.2 mg Phenylacetylen (100 μmol, 1.00 eq) vorgelegt und 0.5 mL DMSO sowie 0.1 mL Wasser zugegeben und für 18 h auf 75°C erhitzt. Zugabe von Wasser führte zum Ausfallen des Triazols in Form weißer Kristalle (14 mg, 60 μmol, 60%).

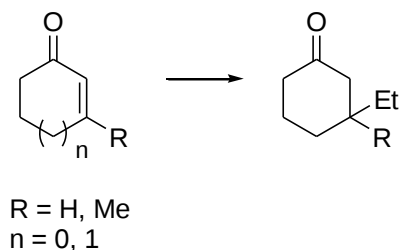
Ein analog hierzu durchgeführter Ansatz mit 2-Bromtoluol führte zu keiner Produktbildung (¹H-NMR, GC/MS).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.16 (*s*, 1H, H-Triazol), 7.90 (*d*, *J* = 7.3 Hz, 2H, H-Ar), 7.66 (*d*, *J* = 8.4 Hz, 2H, H-Ar), 7.46 (*t*, *J* = 7.3 Hz, 2H, H-Ar), 7.37 (*t*, *J* = 7.2 Hz, 1H, H-Ar), 7.35 (*d*, *J* = 7.9 Hz, 2H, H-Ar), 2.43 (*s*, 3H, Me).

Spektrum stimmt mit den Daten aus der Literatur überein.^[132]

5.2. Enantioselektive 1,4-Additionen

Allgemeine Katalysevorschrift:



1a) Reaktionstemperatur $T = -78\text{ }^{\circ}\text{C}$:

Unter Schutzgasatmosphäre wurden 30 μmol Imidazoliumsalz (3 mol%) und 7.6 mg $(\text{CuOTf})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ (15 μmol , 1.5 mol%) in 3 ml Et_2O vorgelegt und anschließend auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. 36 μl $n\text{-BuLi}$ (2.5 M in $n\text{-Hexan}$, 9 mol%) wurden zur Lösung gegeben. Nach 30 min bei -78°C erwärmte man auf RT und ließ die Lösung weitere 15 min bei RT rühren. Anschließend kühlte man auf -78°C und gab 1.5 ml Et_2Zn (1 M in $n\text{-Hexan}$, 1.5 eq) über 5 min hinzu. Nach weiteren 15 min erfolgte die Zugabe von 91 mmol (1 eq) des Substrates. Das Reaktionsgemisch rührte 5 h bei -78°C . Anschließend wurden 2 ml 1 M Salzsäure sowie MTBE zugegeben. Die organische Phase wurde mit MTBE über Celite filtriert. Nach Einengen der Lösung unter reduziertem Druck wurde die Probe mittels GC/MS und chiraler GC auf Umsatz und Enantiomerenreinheit hin überprüft.

Mittels eines definierten Gemischs aus dem Substrat und dem Produkt wurde zuvor festgestellt, dass die Integrale im MS die gleiche relative Größe haben und sich damit die Umsätze direkt aus dem Verhältnis der Integrale bestimmen lassen.

1b) Reaktionstemperatur $T = -20\text{ }^{\circ}\text{C}$:

Vorgehen analog 1a. Zugabe des Diethylzinks sowie des Substrates 15 min später bei jeweils -20°C . Reaktionsdauer 2 h.

1c) Reaktionstemperatur $T = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$:

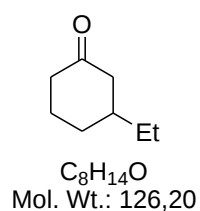
Vorgehen analog 1a. Zugabe des Diethylzinks bei -20°C . Nach 15 min Zugabe des Substrates bei 0°C . Reaktionsdauer 1 h.

1d) Reaktionstemperatur $T = \text{RT}$:

Vorgehen analog 1a. Zugabe des Diethylzinks bei -20°C . Nach 15 min Zugabe des Substrates bei RT. Reaktionsdauer 20 min.

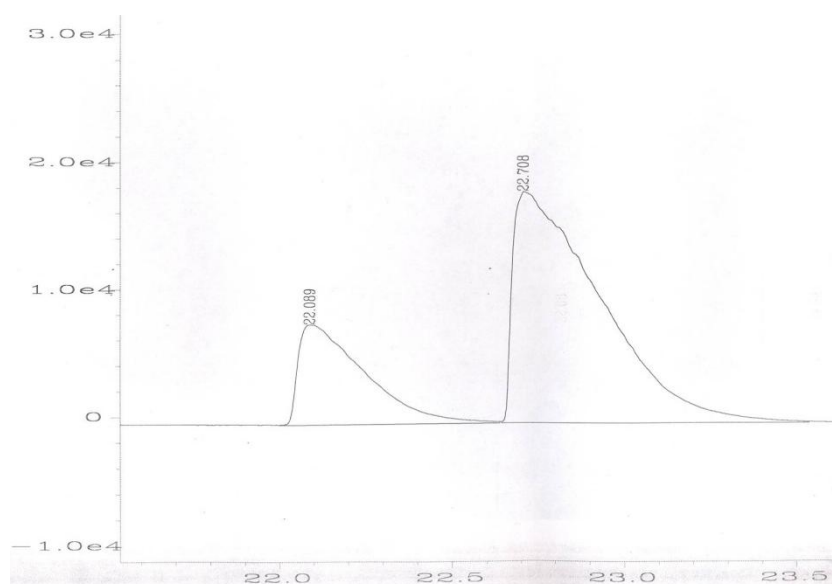
1e) Verwendung von Triethylaluminium:

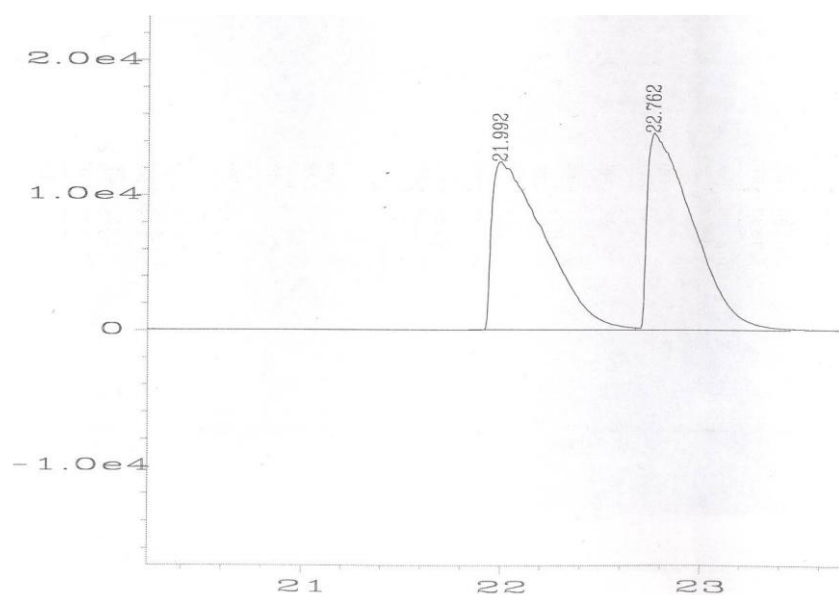
Es wurde eine 1.3 M Lösung in *n*-Heptan verwendet. Das Vorgehen entsprach dem bei Diethylzinkadditionen.



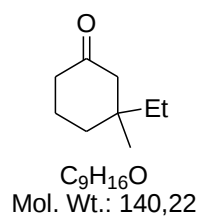
Die Spektroskopischen Daten entsprachen den Werten aus der Literatur. ^[133]

Die Herstellung des Racemats erfolgte unter der Verwendung von SIMes als racemischen NHC.



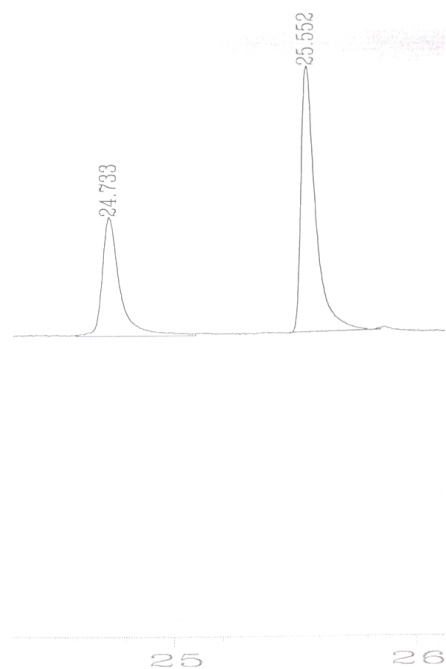


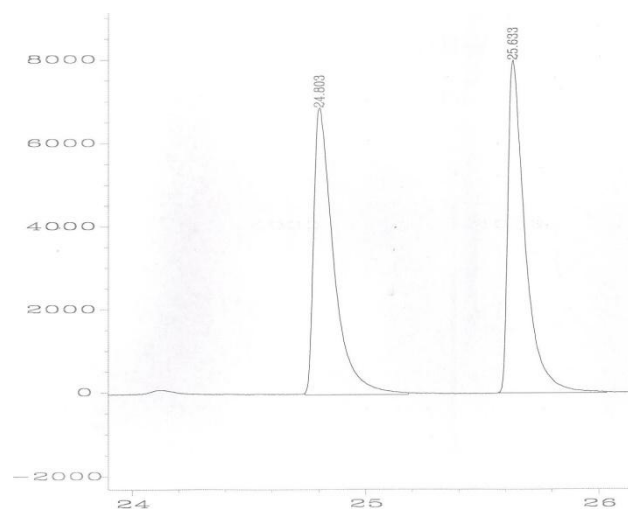
H6: Probe mit 52% *ee* versus racemische Probe. Bedingungen: 6 psi Wasserstoff; split: 19mL/min; Inlet-Temperatur: 230 °C, Detektor-Temperatur: 200 °C; Temperaturgradient (GC-Säule): 80°C für 1 min, dann +1°C/min bis 100°C gefolgt von 10 min 100 °C.



Die Spektroskopischen Daten entsprechnen den Werten aus der Literatur. ^[134]

Die Herstellung des Racemats erfolgte unter der Verwendung von SIMes als racemischen NHC.





M6: Probe mit 29% *ee* versus racemische Probe. Bedingungen: 6 psi Wasserstoff; split: 19mL/min; Inlet-Temperatur: 230 °C, Detektor-Temperatur: 200 °C; Temperaturgradient (GC-Säule): 75°C +1°C/min bis 100°C gefolgt von 10 min 100 °C.

III. Anhang

1. Abkürzungsverzeichnis

Ac	Acetyl
ACM	Asymmetrische Kreuzmetathese
Alloc	Allyloxycarbonyl
Ar	Aromat
ARCM	Asymmetrische Ringschlussmetathese
AROCM	Asymmetrische Ringöffnungskreuzmetathese
ATR	Attenuated Total Reflectance
ber.	berechnet
BINAP	1,1'-binaphthyl 2,2'-Bis(diphenylphosphin)
Bn	Benzyl
Boc	<i>tert</i> -Butyloxycarbonyl
br	breit
c	Konzentration; cyclo
CI	Chemische Ionisation
CM	Kreuzmetathese
COE	(<i>Z</i>)-Cycloocten
CSA	Camphersulfonsäure

Cy	Cyclohexyl
d	Dublett; Tage
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
<i>ee</i>	Enantiomerenüberschuss
EI	Elektronenstoß-Ionisation
eq	Äquivalente
ESI	Elektrospray Ionisation
EWG	Electron Withdrawing Group
g	Gramm
GC	Gaschromatographie
gef.	gefunden
ges.	gesättigt
h	Stunde
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Coherence
HPLC	High Performance Liquid Chromatography

HR	high-resolution
HSAB	Hard and Soft Acids and Bases
Hz	Hertz
<i>i</i>	iso
IR	Infrarot
<i>J</i>	Kopplungskonstante
Kat.	Katalysator
KHMDS	Kaliumhexamethyldisilazan
konz.	Konzentriert
LM	Lösungsmittel
Lsg.	Lösung
M	Metall; Molmasse; Molarität
m	Multiplett
Me	Methyl
Mes	Mesityl
min	Minuten
mL	Milliliter
Mol. Wt.	Molekulargewicht (in g/mol)
MS	Massenspektrometrie
Ms	Mesyl
MTBE	<i>tert</i> -Butylmethylether
MW	Mikrowelle

m/z	Masse-Ladungs-Verhältnis
NBE	2,5-Norbornadien
NHC	<i>N</i> -Heterocyclisches Carben
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
Nu	Nucleophil
<i>p</i>	<i>para</i>
PG	Schutzgruppe
Ph	Phenyl
Piv	Pivaloyl
ppm	parts per million
Pr	Propyl
Py	Pyridin
q	Quartett, quartär
quant.	Quantitativ
R	Rest
RCM	Ringschlussmetathese
ROCM	Ringöffnungskreuzmetathese
ROMP	Ringöffnungsmetathesepolymerisation
[Ru]	nicht näher definierte Ru-Benzylidenspezies
RT	Raumtemperatur
s	Singulett; stark
sept	Septett

SIMes	1,3-Dimesitylimidazolin-2-yliden
Smp.	Schmelzpunkt
<i>t, tert</i>	tertiär
t	Triplett
TBS	<i>tert</i> -Butyldimethylsilyl
Tf	Triflat
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
TIPS	Tri- <i>iso</i> -propylsilyl
TON	turn over number
v	sehr
w	schwach

2. Kristallographische Daten

Die aufgeführten Molekülstrukturen wurden mit einem Oxford Diffraction Xcalibur Sapphire Diffraktometer aufgenommen. Die Datenerfassung erfolgte mit dem Programm CrysAlis. Nach semiempirischer Absorptionskorrektur durch Angleichung symmetriegleicher Reflexe (CrysAlis RED) wurden Strukturlösungen und Verfeinerungen mit SHELXL ^[135] vorgenommen. Es wurden die Positionen der Wasserstoffatome für idealisierte Positionen berechnet und die Koordination aller anderer Atome mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert.

2.1 Daten zur Kristallstrukturanalyse von Verbindung 10

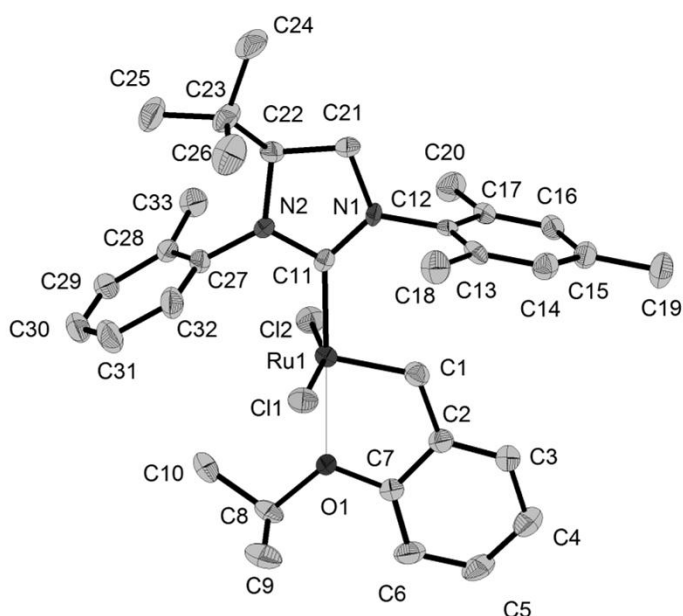


Abbildung 30: Kristallstruktur von **10**.

Crystal data and structure refinement for **10**

Identification code	Tiede6 / ST563
Empirical formula	C ₄₂ H ₅₁ Cl ₂ N ₂ O Ru
Formula weight	771.82
Temperature	150(2) K
Wavelength	0.71073 Å

Crystal system	Triclinic
Space group	P1
Unit cell dimensions	$a = 11.0642(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 97.798(3)^\circ$ $b = 12.9554(4) \text{ \AA}$ $\beta = 111.043(3)^\circ$ $c = 14.9417(5) \text{ \AA}$ $\gamma = 94.892(3)^\circ$
Volume	$1959.55(10) \text{ \AA}^3$
Z	2
Density (calculated)	1.308 Mg/m^3
Absorption coefficient	0.570 mm^{-1}
F(000)	806
Crystal size	$0.30 \times 0.29 \times 0.14 \text{ mm}^3$
Theta range for data collection	2.97 to 25.00° .
Index ranges	$-13 \leq h \leq 13$, $-15 \leq k \leq 15$, $-17 \leq l \leq 17$
Reflections collected	19015
Independent reflections	12015 [$R(\text{int}) = 0.0255$]
Completeness to $\theta = 25.00^\circ$	99.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9245 and 0.8477
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	12015 / 1098 / 993
Goodness-of-fit on F^2	0.954
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0296$, $wR2 = 0.0627$
R indices (all data)	$R1 = 0.0406$, $wR2 = 0.0652$
Absolute structure parameter	0.02(2)
Largest diff. peak and hole	0.652 and $-0.342 \text{ e.\AA}^{-3}$

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

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Ru(1)	931(1)	2278(1)	3145(1)	22(1)
Cl(1)	-442(2)	1937(1)	1496(1)	31(1)
Cl(2)	1794(2)	2165(1)	4805(1)	30(1)
O(1)	-587(4)	3168(3)	3461(3)	26(1)
N(1)	3465(5)	1788(4)	2928(4)	23(1)
C(1)	1610(6)	3624(5)	3224(5)	25(1)
C(2)	928(6)	4497(5)	3435(5)	26(1)
C(3)	1368(6)	5529(5)	3501(5)	28(1)
C(4)	686(7)	6318(5)	3701(5)	36(1)
C(5)	-472(7)	6028(5)	3802(5)	37(1)
C(6)	-972(7)	4993(5)	3729(5)	34(1)
C(7)	-274(6)	4237(5)	3537(5)	26(1)
C(8)	-1882(6)	2754(5)	3414(5)	33(1)
C(9)	-2882(6)	2802(5)	2455(4)	43(2)
C(10)	-1802(6)	1641(5)	3632(5)	46(2)
C(11)	2281(6)	1482(5)	2929(4)	18(1)
C(12)	4019(6)	2859(5)	2943(4)	19(1)
C(13)	3692(6)	3240(5)	2077(4)	24(1)
C(14)	4210(6)	4270(5)	2131(5)	28(1)
C(15)	5042(6)	4907(5)	3010(4)	27(1)
C(16)	5360(6)	4450(5)	3835(4)	24(1)
C(17)	4878(6)	3449(5)	3840(4)	23(1)
C(18)	2777(6)	2598(5)	1111(4)	36(2)
C(19)	5591(7)	6026(5)	3015(5)	42(2)
C(20)	5195(6)	3003(5)	4752(4)	35(2)
C(21)	4159(6)	902(4)	2784(5)	30(1)

C(22)	3349(5)	-33(4)	2893(3)	26(1)
C(23)	3187(4)	-1052(3)	2186(3)	34(1)
C(24)	4557(4)	-1257(4)	2266(4)	48(1)
C(25)	2563(6)	-1994(4)	2477(4)	43(1)
C(26)	2363(5)	-966(4)	1150(3)	50(1)
N(2)	2125(5)	424(4)	2841(4)	22(1)
C(27)	998(5)	-152(4)	2935(3)	24(1)
C(28)	1081(4)	-464(3)	3808(3)	26(1)
C(29)	-57(4)	-992(4)	3847(4)	35(1)
C(30)	-1200(5)	-1235(4)	3031(4)	48(1)
C(31)	-1264(4)	-942(4)	2165(4)	50(1)
C(32)	-142(4)	-388(3)	2121(4)	40(1)
C(33)	2324(4)	-287(3)	4693(3)	34(1)
Ru(2)	9063(1)	7714(1)	6860(1)	21(1)
Cl(3)	10522(2)	8165(1)	8483(1)	28(1)
Cl(4)	8104(2)	7795(1)	5200(1)	29(1)
O(2)	10560(4)	6800(3)	6502(3)	26(1)
N(3)	6598(5)	8183(4)	7205(4)	23(1)
C(34)	8401(6)	6357(5)	6809(5)	23(1)
C(35)	9014(6)	5505(5)	6548(5)	21(1)
C(36)	8491(6)	4419(5)	6427(5)	31(1)
C(37)	9134(6)	3651(5)	6168(5)	35(1)
C(38)	10282(7)	3893(5)	6004(5)	38(1)
C(39)	10802(6)	4937(5)	6123(4)	30(1)
C(40)	10154(6)	5745(5)	6382(4)	21(1)
C(41)	11922(6)	7173(5)	6643(5)	31(1)
C(42)	11969(6)	8325(5)	6617(5)	47(2)
C(43)	12852(6)	6929(5)	7601(5)	40(2)
C(44)	7765(6)	8495(5)	7145(4)	20(1)
C(45)	7400(6)	7331(5)	8940(4)	33(1)
C(46)	4300(7)	4028(5)	7047(5)	45(2)

C(47)	4755(6)	7045(5)	5352(4)	32(1)
C(48)	6374(6)	6718(5)	8009(4)	23(1)
C(49)	5814(6)	5705(5)	7950(5)	25(1)
C(50)	4906(6)	5117(5)	7088(5)	28(1)
C(51)	4571(6)	5555(5)	6264(5)	30(1)
C(52)	5122(6)	6587(5)	6266(4)	24(1)
C(53)	6032(6)	7146(5)	7161(4)	22(1)
C(54)	5919(6)	9055(4)	7387(5)	25(1)
C(55)	6872(5)	10056(3)	7493(3)	24(1)
C(56)	6236(4)	10836(3)	6829(3)	31(1)
C(57)	4992(4)	11075(3)	7007(4)	39(1)
C(58)	7160(5)	11885(4)	7102(4)	47(1)
C(59)	5901(4)	10369(3)	5764(3)	40(1)
N(4)	7939(5)	9577(4)	7296(4)	23(1)
C(60)	9116(5)	10196(4)	7372(3)	23(1)
C(61)	9958(4)	10776(3)	8280(3)	30(1)
C(62)	11010(4)	11449(3)	8276(3)	37(1)
C(63)	11259(5)	11529(4)	7450(4)	44(1)
C(64)	10445(5)	10924(4)	6569(4)	37(1)
C(65)	9364(4)	10258(3)	6528(4)	30(1)
C(66)	9772(4)	10678(3)	9205(3)	37(1)
C(67)	317(11)	6030(8)	29(7)	70(2)
C(68)	150(12)	5428(9)	-829(7)	79(2)
C(69)	-136(13)	4350(9)	-990(6)	80(2)
C(70)	-196(13)	3872(8)	-213(7)	74(2)
C(71)	-10(12)	4474(8)	673(8)	72(2)
C(72)	202(11)	5560(8)	765(7)	72(2)
C(67A)	620(50)	6080(40)	410(30)	73(3)
C(68A)	470(60)	5810(30)	-550(30)	75(3)
C(69A)	440(50)	4770(40)	-900(30)	76(3)
C(70A)	10(60)	3970(40)	-530(40)	74(3)

C(71A)	-220(60)	4200(40)	310(40)	72(3)
C(72A)	420(50)	5200(40)	770(30)	73(3)
C(73)	6433(5)	10194(5)	10131(4)	58(2)
C(74)	5606(5)	9277(4)	9997(4)	57(1)
C(75)	4274(5)	9262(4)	9583(4)	53(1)
C(76)	3780(5)	10136(5)	9317(5)	65(2)
C(77)	4596(6)	11045(5)	9441(5)	71(2)
C(78)	5930(5)	11072(4)	9860(4)	57(1)
C(79)	6580(20)	5720(20)	802(17)	98(4)
C(80)	5580(30)	6342(18)	610(30)	101(5)
C(81)	4310(30)	5840(20)	20(20)	100(5)
C(82)	4030(20)	4780(20)	-417(17)	98(5)
C(83)	5060(30)	4179(16)	-180(20)	94(5)
C(84)	6320(30)	4640(20)	380(20)	98(5)
C(79A)	6510(20)	5240(20)	680(20)	100(5)
C(80A)	5930(30)	6150(20)	680(20)	94(4)
C(81A)	4620(30)	6193(19)	160(20)	100(5)
C(82A)	3860(20)	5230(20)	-382(19)	90(4)
C(83A)	4370(30)	4285(16)	-360(16)	85(4)
C(84A)	5670(30)	4310(20)	200(20)	94(5)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for **10**.

Ru(1)-C(1)	1.810(6)
Ru(1)-C(11)	1.979(6)
Ru(1)-O(1)	2.265(4)
Ru(1)-Cl(1)	2.3401(17)
Ru(1)-Cl(2)	2.3463(17)
O(1)-C(7)	1.378(7)
O(1)-C(8)	1.460(7)

N(1)-C(11)	1.337(7)
N(1)-C(12)	1.463(7)
N(1)-C(21)	1.468(7)
C(1)-C(2)	1.473(8)
C(2)-C(3)	1.361(8)
C(2)-C(7)	1.410(9)
C(3)-C(4)	1.384(8)
C(4)-C(5)	1.371(9)
C(5)-C(6)	1.380(9)
C(6)-C(7)	1.360(8)
C(8)-C(9)	1.477(8)
C(8)-C(10)	1.524(8)
C(11)-N(2)	1.349(7)
C(12)-C(13)	1.384(8)
C(12)-C(17)	1.403(8)
C(13)-C(14)	1.387(8)
C(13)-C(18)	1.510(7)
C(14)-C(15)	1.400(8)
C(15)-C(16)	1.386(8)
C(15)-C(19)	1.521(8)
C(16)-C(17)	1.361(8)
C(17)-C(20)	1.490(8)
C(21)-C(22)	1.507(7)
C(22)-N(2)	1.505(6)
C(22)-C(23)	1.528(6)
C(23)-C(26)	1.513(6)
C(23)-C(24)	1.527(6)
C(23)-C(25)	1.540(7)
N(2)-C(27)	1.459(7)
C(27)-C(32)	1.377(6)
C(27)-C(28)	1.390(6)

C(28)-C(29)	1.406(6)
C(28)-C(33)	1.500(5)
C(29)-C(30)	1.380(7)
C(30)-C(31)	1.376(7)
C(31)-C(32)	1.407(6)
Ru(2)-C(34)	1.827(6)
Ru(2)-C(44)	1.959(6)
Ru(2)-O(2)	2.287(4)
Ru(2)-Cl(3)	2.3386(16)
Ru(2)-Cl(4)	2.3432(17)
O(2)-C(40)	1.369(7)
O(2)-C(41)	1.473(7)
N(3)-C(44)	1.358(7)
N(3)-C(53)	1.415(8)
N(3)-C(54)	1.457(7)
C(34)-C(35)	1.426(8)
C(35)-C(40)	1.389(9)
C(35)-C(36)	1.436(8)
C(36)-C(37)	1.364(8)
C(37)-C(38)	1.395(9)
C(38)-C(39)	1.386(9)
C(39)-C(40)	1.406(8)
C(41)-C(42)	1.495(8)
C(41)-C(43)	1.526(8)
C(44)-N(4)	1.375(7)
C(45)-C(48)	1.505(8)
C(46)-C(50)	1.493(8)
C(47)-C(52)	1.499(8)
C(48)-C(49)	1.380(8)
C(48)-C(53)	1.391(8)
C(49)-C(50)	1.387(8)

C(50)-C(51)	1.369(8)
C(51)-C(52)	1.421(9)
C(52)-C(53)	1.405(8)
C(54)-C(55)	1.553(8)
C(55)-N(4)	1.481(6)
C(55)-C(56)	1.546(6)
C(56)-C(59)	1.521(6)
C(56)-C(58)	1.540(6)
C(56)-C(57)	1.541(5)
N(4)-C(60)	1.429(6)
C(60)-C(65)	1.394(6)
C(60)-C(61)	1.403(6)
C(61)-C(62)	1.395(6)
C(61)-C(66)	1.489(6)
C(62)-C(63)	1.374(7)
C(63)-C(64)	1.381(7)
C(64)-C(65)	1.391(6)
C(67)-C(68)	1.349(9)
C(67)-C(72)	1.365(9)
C(68)-C(69)	1.375(9)
C(69)-C(70)	1.408(9)
C(70)-C(71)	1.378(9)
C(71)-C(72)	1.386(9)
C(67A)-C(72A)	1.365(15)
C(67A)-C(68A)	1.372(15)
C(68A)-C(69A)	1.375(15)
C(69A)-C(70A)	1.368(15)
C(70A)-C(71A)	1.377(15)
C(71A)-C(72A)	1.376(15)
C(73)-C(78)	1.357(7)
C(73)-C(74)	1.381(7)

C(74)-C(75)	1.376(7)
C(75)-C(76)	1.345(7)
C(76)-C(77)	1.370(8)
C(77)-C(78)	1.376(7)
C(79)-C(80)	1.400(13)
C(79)-C(84)	1.412(13)
C(80)-C(81)	1.401(13)
C(81)-C(82)	1.397(13)
C(82)-C(83)	1.404(13)
C(83)-C(84)	1.373(13)
C(79A)-C(80A)	1.389(13)
C(79A)-C(84A)	1.392(13)
C(80A)-C(81A)	1.390(13)
C(81A)-C(82A)	1.400(12)
C(82A)-C(83A)	1.390(12)
C(83A)-C(84A)	1.384(13)
C(1)-Ru(1)-C(11)	102.2(3)
C(1)-Ru(1)-O(1)	78.8(2)
C(11)-Ru(1)-O(1)	177.4(2)
C(1)-Ru(1)-Cl(1)	98.5(2)
C(11)-Ru(1)-Cl(1)	93.91(16)
O(1)-Ru(1)-Cl(1)	88.33(12)
C(1)-Ru(1)-Cl(2)	99.1(2)
C(11)-Ru(1)-Cl(2)	90.01(17)
O(1)-Ru(1)-Cl(2)	87.44(12)
Cl(1)-Ru(1)-Cl(2)	160.70(7)
C(7)-O(1)-C(8)	119.0(5)
C(7)-O(1)-Ru(1)	111.4(4)
C(8)-O(1)-Ru(1)	128.7(4)
C(11)-N(1)-C(12)	126.6(5)
C(11)-N(1)-C(21)	113.0(5)

C(12)-N(1)-C(21)	120.0(5)
C(2)-C(1)-Ru(1)	120.1(5)
C(3)-C(2)-C(7)	118.7(6)
C(3)-C(2)-C(1)	123.7(6)
C(7)-C(2)-C(1)	117.5(6)
C(2)-C(3)-C(4)	121.3(7)
C(5)-C(4)-C(3)	117.9(6)
C(4)-C(5)-C(6)	123.1(6)
C(7)-C(6)-C(5)	117.5(7)
C(6)-C(7)-O(1)	126.4(6)
C(6)-C(7)-C(2)	121.5(6)
O(1)-C(7)-C(2)	112.1(5)
O(1)-C(8)-C(9)	110.1(6)
O(1)-C(8)-C(10)	106.5(5)
C(9)-C(8)-C(10)	113.5(6)
N(1)-C(11)-N(2)	107.5(5)
N(1)-C(11)-Ru(1)	132.4(4)
N(2)-C(11)-Ru(1)	119.9(5)
C(13)-C(12)-C(17)	123.0(6)
C(13)-C(12)-N(1)	119.0(5)
C(17)-C(12)-N(1)	118.0(6)
C(12)-C(13)-C(14)	117.0(5)
C(12)-C(13)-C(18)	122.8(6)
C(14)-C(13)-C(18)	120.2(6)
C(13)-C(14)-C(15)	122.6(6)
C(16)-C(15)-C(14)	116.7(6)
C(16)-C(15)-C(19)	123.4(6)
C(14)-C(15)-C(19)	119.9(6)
C(17)-C(16)-C(15)	124.0(6)
C(16)-C(17)-C(12)	116.8(6)
C(16)-C(17)-C(20)	122.3(6)

C(12)-C(17)-C(20)	120.9(6)
N(1)-C(21)-C(22)	104.0(5)
N(2)-C(22)-C(21)	100.6(4)
N(2)-C(22)-C(23)	117.1(4)
C(21)-C(22)-C(23)	115.6(4)
C(26)-C(23)-C(24)	110.5(4)
C(26)-C(23)-C(22)	111.4(3)
C(24)-C(23)-C(22)	107.1(3)
C(26)-C(23)-C(25)	109.3(4)
C(24)-C(23)-C(25)	107.3(4)
C(22)-C(23)-C(25)	111.1(4)
C(11)-N(2)-C(27)	121.4(5)
C(11)-N(2)-C(22)	112.9(5)
C(27)-N(2)-C(22)	123.9(5)
C(32)-C(27)-C(28)	121.5(5)
C(32)-C(27)-N(2)	117.2(5)
C(28)-C(27)-N(2)	121.3(4)
C(27)-C(28)-C(29)	117.8(4)
C(27)-C(28)-C(33)	123.4(4)
C(29)-C(28)-C(33)	118.9(4)
C(30)-C(29)-C(28)	120.8(5)
C(31)-C(30)-C(29)	120.9(5)
C(30)-C(31)-C(32)	119.0(4)
C(27)-C(32)-C(31)	119.9(5)
C(34)-Ru(2)-C(44)	101.7(3)
C(34)-Ru(2)-O(2)	78.3(2)
C(44)-Ru(2)-O(2)	179.1(2)
C(34)-Ru(2)-Cl(3)	101.5(2)
C(44)-Ru(2)-Cl(3)	91.56(18)
O(2)-Ru(2)-Cl(3)	89.30(11)
C(34)-Ru(2)-Cl(4)	98.6(2)

C(44)-Ru(2)-Cl(4)	91.33(19)
O(2)-Ru(2)-Cl(4)	87.80(12)
Cl(3)-Ru(2)-Cl(4)	158.66(7)
C(40)-O(2)-C(41)	119.7(5)
C(40)-O(2)-Ru(2)	108.9(4)
C(41)-O(2)-Ru(2)	129.2(4)
C(44)-N(3)-C(53)	127.9(5)
C(44)-N(3)-C(54)	113.4(5)
C(53)-N(3)-C(54)	118.6(5)
C(35)-C(34)-Ru(2)	120.4(5)
C(40)-C(35)-C(34)	117.9(6)
C(40)-C(35)-C(36)	118.9(5)
C(34)-C(35)-C(36)	123.1(6)
C(37)-C(36)-C(35)	119.5(7)
C(36)-C(37)-C(38)	121.6(6)
C(39)-C(38)-C(37)	119.7(6)
C(38)-C(39)-C(40)	120.0(6)
O(2)-C(40)-C(35)	114.4(5)
O(2)-C(40)-C(39)	125.2(6)
C(35)-C(40)-C(39)	120.4(6)
O(2)-C(41)-C(42)	105.1(5)
O(2)-C(41)-C(43)	109.8(5)
C(42)-C(41)-C(43)	113.5(6)
N(3)-C(44)-N(4)	106.9(5)
N(3)-C(44)-Ru(2)	132.6(4)
N(4)-C(44)-Ru(2)	120.5(4)
C(49)-C(48)-C(53)	118.2(6)
C(49)-C(48)-C(45)	121.8(6)
C(53)-C(48)-C(45)	119.8(6)
C(48)-C(49)-C(50)	122.5(6)
C(51)-C(50)-C(49)	118.5(6)

C(51)-C(50)-C(46)	120.1(6)
C(49)-C(50)-C(46)	121.4(6)
C(50)-C(51)-C(52)	122.2(6)
C(53)-C(52)-C(51)	116.7(6)
C(53)-C(52)-C(47)	122.0(6)
C(51)-C(52)-C(47)	121.3(6)
C(48)-C(53)-C(52)	121.9(6)
C(48)-C(53)-N(3)	119.1(5)
C(52)-C(53)-N(3)	118.9(6)
N(3)-C(54)-C(55)	104.5(5)
N(4)-C(55)-C(56)	115.9(4)
N(4)-C(55)-C(54)	100.7(4)
C(56)-C(55)-C(54)	113.8(4)
C(59)-C(56)-C(58)	109.7(4)
C(59)-C(56)-C(57)	110.6(3)
C(58)-C(56)-C(57)	107.3(4)
C(59)-C(56)-C(55)	110.6(3)
C(58)-C(56)-C(55)	110.6(3)
C(57)-C(56)-C(55)	108.0(4)
C(44)-N(4)-C(60)	123.1(5)
C(44)-N(4)-C(55)	114.4(5)
C(60)-N(4)-C(55)	122.2(5)
C(65)-C(60)-C(61)	121.3(4)
C(65)-C(60)-N(4)	119.0(4)
C(61)-C(60)-N(4)	119.6(4)
C(62)-C(61)-C(60)	116.1(4)
C(62)-C(61)-C(66)	121.0(4)
C(60)-C(61)-C(66)	122.8(4)
C(63)-C(62)-C(61)	123.2(4)
C(62)-C(63)-C(64)	119.7(5)
C(63)-C(64)-C(65)	119.4(5)

C(64)-C(65)-C(60)	120.2(4)
C(68)-C(67)-C(72)	119.4(10)
C(67)-C(68)-C(69)	122.0(9)
C(68)-C(69)-C(70)	118.0(8)
C(71)-C(70)-C(69)	120.7(9)
C(70)-C(71)-C(72)	118.0(9)
C(67)-C(72)-C(71)	121.7(9)
C(72A)-C(67A)-C(68A)	110(4)
C(67A)-C(68A)-C(69A)	118(4)
C(70A)-C(69A)-C(68A)	122(4)
C(69A)-C(70A)-C(71A)	119(4)
C(72A)-C(71A)-C(70A)	108(4)
C(67A)-C(72A)-C(71A)	131(5)
C(78)-C(73)-C(74)	120.0(5)
C(75)-C(74)-C(73)	119.5(5)
C(76)-C(75)-C(74)	120.3(5)
C(75)-C(76)-C(77)	120.5(5)
C(76)-C(77)-C(78)	119.8(5)
C(73)-C(78)-C(77)	120.0(5)
C(80)-C(79)-C(84)	121(2)
C(79)-C(80)-C(81)	117(2)
C(82)-C(81)-C(80)	123(2)
C(81)-C(82)-C(83)	117.6(19)
C(84)-C(83)-C(82)	121.2(19)
C(83)-C(84)-C(79)	120(2)
C(80A)-C(79A)-C(84A)	117(2)
C(79A)-C(80A)-C(81A)	124(2)
C(80A)-C(81A)-C(82A)	116(2)
C(83A)-C(82A)-C(81A)	122.7(19)
C(84A)-C(83A)-C(82A)	118.1(17)
C(83A)-C(84A)-C(79A)	122(2)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Ru(1)	19(1)	21(1)	28(1)	5(1)	10(1)	3(1)
Cl(1)	27(1)	36(1)	27(1)	7(1)	7(1)	8(1)
Cl(2)	32(1)	32(1)	28(1)	5(1)	14(1)	7(1)
O(1)	22(2)	17(2)	45(2)	7(2)	18(2)	5(1)
N(1)	23(2)	11(2)	37(3)	3(2)	15(2)	0(2)
C(1)	23(3)	27(2)	28(3)	2(2)	12(2)	3(2)
C(2)	25(3)	24(1)	29(4)	7(3)	12(3)	6(2)
C(3)	27(3)	26(1)	31(3)	6(3)	11(2)	3(2)
C(4)	46(3)	25(2)	40(3)	5(3)	18(3)	10(2)
C(5)	49(3)	29(2)	42(3)	4(3)	26(3)	19(2)
C(6)	34(3)	35(2)	41(3)	14(3)	20(2)	18(2)
C(7)	23(3)	23(2)	34(4)	7(3)	12(2)	6(2)
C(8)	21(3)	40(3)	48(3)	10(3)	22(2)	8(2)
C(9)	28(3)	57(4)	47(3)	5(3)	19(2)	14(3)
C(10)	28(3)	42(3)	77(4)	20(3)	27(3)	0(2)
C(11)	20(2)	15(1)	13(2)	4(2)	0(2)	1(1)
C(12)	14(3)	17(2)	29(2)	3(1)	11(2)	6(2)
C(13)	17(3)	30(2)	26(2)	3(2)	12(2)	1(2)
C(14)	30(4)	28(3)	26(2)	9(2)	9(2)	5(2)
C(15)	30(3)	22(2)	31(2)	4(2)	14(2)	2(2)
C(16)	21(3)	24(2)	25(2)	1(2)	9(2)	0(2)
C(17)	16(3)	24(2)	28(2)	7(2)	7(2)	3(2)
C(18)	39(4)	36(3)	29(2)	1(2)	9(2)	-1(2)

C(19)	49(4)	26(3)	53(4)	10(2)	20(3)	-3(2)
C(20)	38(4)	34(3)	32(2)	13(2)	9(2)	8(3)
C(21)	25(2)	22(2)	51(4)	7(2)	22(3)	10(2)
C(22)	20(2)	22(1)	35(2)	1(2)	12(2)	5(1)
C(23)	51(2)	20(1)	42(2)	5(1)	28(2)	12(2)
C(24)	62(2)	27(2)	74(3)	8(3)	46(2)	19(2)
C(25)	58(3)	21(2)	57(3)	5(2)	29(3)	4(2)
C(26)	73(3)	39(3)	35(2)	-2(2)	22(2)	4(2)
N(2)	21(1)	16(1)	31(2)	6(2)	12(2)	5(1)
C(27)	22(1)	17(2)	34(2)	1(2)	14(1)	1(1)
C(28)	26(2)	19(2)	41(2)	9(2)	18(1)	6(2)
C(29)	30(2)	32(3)	56(2)	19(2)	25(2)	8(2)
C(30)	26(2)	41(3)	79(3)	31(3)	16(2)	1(2)
C(31)	23(2)	49(3)	68(3)	28(3)	1(2)	-5(2)
C(32)	28(2)	33(3)	52(2)	22(2)	3(1)	-4(2)
C(33)	34(2)	33(2)	37(2)	8(2)	15(1)	5(2)
Ru(2)	18(1)	21(1)	25(1)	3(1)	10(1)	2(1)
Cl(3)	24(1)	31(1)	27(1)	4(1)	6(1)	2(1)
Cl(4)	29(1)	38(1)	22(1)	2(1)	11(1)	9(1)
O(2)	20(1)	30(1)	35(2)	7(2)	16(1)	4(1)
N(3)	22(2)	21(1)	31(2)	6(2)	16(2)	4(1)
C(34)	14(2)	22(1)	34(2)	3(1)	10(2)	4(1)
C(35)	21(3)	20(1)	22(3)	-2(3)	11(3)	2(2)
C(36)	29(3)	21(1)	39(4)	-2(3)	13(3)	-1(2)
C(37)	45(3)	21(1)	39(3)	0(2)	17(3)	6(2)
C(38)	50(3)	31(1)	38(3)	2(3)	24(3)	16(2)
C(39)	29(3)	36(2)	32(3)	2(2)	18(2)	12(2)
C(40)	24(2)	27(1)	17(3)	5(2)	12(2)	7(1)
C(41)	21(2)	42(2)	37(3)	8(3)	18(2)	3(2)
C(42)	26(3)	49(3)	75(4)	29(3)	25(3)	1(2)
C(43)	23(2)	49(3)	48(3)	9(2)	10(2)	11(2)

C(44)	20(1)	18(1)	23(2)	3(2)	11(1)	0(1)
C(45)	36(3)	37(3)	31(2)	4(2)	19(2)	1(2)
C(46)	52(4)	21(3)	61(4)	5(2)	24(3)	2(2)
C(47)	24(4)	37(3)	34(2)	5(2)	10(2)	2(3)
C(48)	24(3)	20(2)	33(2)	6(2)	19(2)	10(2)
C(49)	28(3)	22(2)	37(2)	10(2)	23(2)	10(2)
C(50)	26(3)	21(2)	45(2)	3(2)	23(2)	9(2)
C(51)	20(3)	30(2)	39(2)	1(2)	12(2)	-3(2)
C(52)	18(3)	25(2)	34(2)	2(2)	14(2)	5(2)
C(53)	21(3)	20(1)	31(2)	4(1)	19(2)	2(1)
C(54)	26(2)	22(2)	35(3)	9(2)	17(2)	7(1)
C(55)	21(2)	21(1)	29(2)	4(2)	8(2)	5(1)
C(56)	28(2)	23(2)	43(2)	12(1)	10(2)	6(1)
C(57)	30(2)	28(2)	57(3)	10(2)	12(2)	12(2)
C(58)	32(2)	25(2)	77(4)	20(2)	8(3)	5(2)
C(59)	33(2)	50(3)	37(2)	20(2)	9(2)	9(2)
N(4)	19(1)	18(1)	30(2)	0(2)	8(1)	1(1)
C(60)	20(2)	18(2)	30(2)	8(2)	7(2)	2(1)
C(61)	24(2)	26(2)	33(1)	2(2)	4(1)	-2(1)
C(62)	25(2)	30(2)	47(2)	-1(2)	7(2)	-4(1)
C(63)	32(2)	36(3)	61(3)	12(2)	18(2)	-6(2)
C(64)	38(3)	35(3)	48(2)	15(2)	25(2)	4(2)
C(65)	30(2)	28(2)	35(2)	5(2)	15(2)	3(2)
C(66)	37(2)	37(2)	29(2)	5(2)	3(2)	2(2)
C(67)	96(4)	47(3)	39(4)	18(3)	-9(4)	-7(3)
C(68)	109(5)	64(4)	34(3)	16(3)	-7(4)	-15(4)
C(69)	112(5)	61(4)	38(3)	7(3)	1(4)	-8(4)
C(70)	102(5)	47(3)	41(4)	9(3)	-8(4)	-5(3)
C(71)	102(4)	46(4)	41(3)	12(3)	2(4)	-20(4)
C(72)	109(5)	45(3)	40(3)	14(3)	4(3)	-3(4)
C(67A)	106(6)	47(4)	39(5)	17(4)	-4(5)	-8(5)

C(68A)	106(6)	53(5)	38(5)	17(5)	-6(5)	-10(5)
C(69A)	108(6)	56(5)	38(5)	14(5)	-1(5)	-10(5)
C(70A)	105(6)	51(4)	39(5)	14(4)	-2(5)	-7(5)
C(71A)	103(6)	47(5)	39(6)	14(5)	-3(5)	-9(5)
C(72A)	106(5)	46(5)	39(4)	15(4)	-2(5)	-8(5)
C(73)	36(3)	72(4)	57(4)	13(3)	8(3)	-2(3)
C(74)	46(3)	51(3)	70(4)	18(3)	15(3)	7(3)
C(75)	46(3)	56(3)	50(3)	-5(3)	18(3)	-11(3)
C(76)	29(3)	78(4)	88(5)	24(4)	19(3)	12(3)
C(77)	68(4)	61(4)	95(5)	29(4)	34(4)	23(3)
C(78)	49(3)	47(3)	63(4)	-4(3)	17(3)	-8(3)
C(79)	169(8)	88(10)	89(8)	33(9)	96(7)	45(7)
C(80)	165(10)	87(8)	93(9)	39(8)	85(9)	40(6)
C(81)	169(8)	82(9)	92(9)	35(8)	87(8)	39(7)
C(82)	168(9)	79(10)	93(8)	39(10)	88(8)	39(7)
C(83)	169(11)	80(8)	82(10)	48(7)	88(10)	41(7)
C(84)	172(9)	82(9)	83(9)	45(8)	82(8)	37(8)
C(79A)	172(8)	75(10)	89(9)	38(10)	79(7)	40(7)
C(80A)	165(9)	76(8)	86(8)	32(8)	90(8)	37(7)
C(81A)	167(10)	74(8)	94(9)	28(8)	81(8)	37(7)
C(82A)	155(8)	67(10)	97(9)	30(9)	95(7)	45(7)
C(83A)	156(10)	69(8)	82(8)	47(7)	89(8)	46(7)
C(84A)	164(11)	71(7)	83(10)	44(8)	72(9)	45(8)

2.2 Daten zur Kristallstrukturanalyse von Verbindung 16

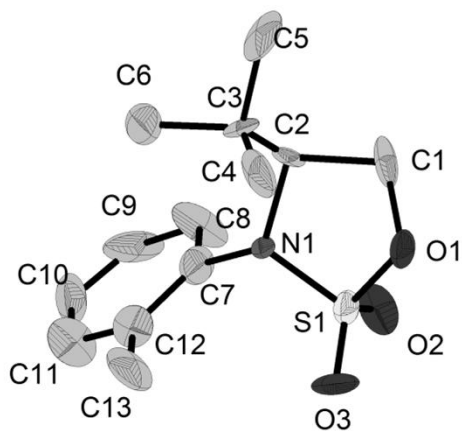


Abbildung 31: Kristallstruktur von 16.

Crystal data and structure refinement for 16

Identification code	tie3	
Empirical formula	C ₁₃ H ₁₉ N O ₃ S	
Formula weight	269.35	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Trigonal	
Space group	P31	
Unit cell dimensions	a = 14.1271(3) Å	∠ = 90°.
	b = 14.1271(3) Å	∠ = 90°.
	c = 17.9640(4) Å	∠ = 120°.
Volume	3104.84(12) Å ³	
Z	9	
Density (calculated)	1.297 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.235 mm ⁻¹	
F(000)	1296	
Crystal size	0.26 x 0.23 x 0.17 mm ³	
Theta range for data collection	2.88 to 32.47°.	
Index ranges	-21 ≤ h ≤ 21, -21 ≤ k ≤ 21, -25 ≤ l ≤ 27	

Reflections collected	42760
Independent reflections	13743 [R(int) = 0.0460]
Completeness to theta = 32.47°	94.9 %
Absorption correction	None
Max. and min. transmission	0.9612 and 0.9414
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	13743 / 19 / 494
Goodness-of-fit on F ²	2.961
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.2270, wR2 = 0.4619
R indices (all data)	R1 = 0.2433, wR2 = 0.4665
Absolute structure parameter	0.19(19)
Extinction coefficient	1.02(7)
Largest diff. peak and hole	2.033 and -1.205 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **16**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
S(1)	673(2)	781(2)	2936(1)	31(1)
S(2)	-2608(4)	3352(3)	-2701(2)	72(1)
S(3)	3492(2)	-2513(3)	513(2)	59(1)
N(1)	104(4)	1544(4)	2913(3)	15(1)
N(2)	-2866(8)	2111(7)	-2640(6)	53(2)
N(3)	4879(6)	-1855(8)	595(4)	46(2)
O(1)	320(6)	429(5)	3780(3)	37(1)
O(2)	1790(6)	1353(7)	2863(4)	53(2)
O(3)	73(7)	-159(6)	2505(4)	49(2)
O(4)	-2846(8)	3368(6)	-3542(5)	57(2)
O(5)	-3263(13)	3547(9)	-2293(6)	100(5)
O(6)	-1374(18)	4063(14)	-2635(9)	146(7)

O(7)	3463(7)	-2790(9)	-356(5)	69(2)
O(8)	3015(9)	-3423(10)	902(8)	107(4)
O(9)	3075(9)	-1867(11)	633(6)	90(4)
C(1)	536(7)	1399(10)	4187(5)	44(3)
C(2)	80(9)	1969(6)	3684(4)	40(2)
C(3)	-990(14)	1778(11)	3822(6)	66(4)
C(4)	-1869(11)	585(15)	3855(6)	70(4)
C(5)	-1044(14)	2221(15)	4581(7)	79(5)
C(6)	-1396(15)	2380(17)	3295(7)	83(5)
C(7)	433(10)	2276(9)	2276(5)	46(2)
C(8)	1441(16)	3341(7)	2314(6)	85(6)
C(9)	1686(17)	3978(9)	1668(7)	87(6)
C(10)	1064(10)	3672(10)	1063(6)	53(3)
C(11)	127(9)	2608(9)	1010(7)	55(3)
C(12)	-254(9)	1865(9)	1615(6)	47(2)
C(13)	-1150(12)	875(14)	1529(5)	68(4)
C(14)	-2534(12)	2660(9)	-3898(7)	62(3)
C(15)	-2905(10)	1675(9)	-3383(9)	70(4)
C(16)	-4180(18)	520(14)	-3624(14)	120(9)
C(17)	-4982(17)	946(19)	-3540(20)	181(15)
C(18)	-4063(15)	217(13)	-4301(15)	113(8)
C(19)	-4390(30)	-313(12)	-3078(10)	155(13)
C(20)	-2433(14)	1808(11)	-2090(7)	68(4)
C(21)	-1260(20)	1954(15)	-2078(8)	106(7)
C(22)	-862(10)	1771(11)	-1492(7)	67(4)
C(23)	-1335(15)	1484(15)	-846(11)	88(4)
C(24)	-2460(30)	1330(30)	-754(10)	210(20)
C(25)	-3000(20)	1505(14)	-1375(7)	109(8)
C(26)	-4190(30)	1390(20)	-1288(14)	157(13)
C(27)	4399(11)	-1895(12)	-723(7)	79(5)
C(28)	5363(12)	-1509(10)	-172(6)	56(3)

C(29)	6163(11)	-1957(10)	-374(7)	76(5)
C(30)	6631(11)	-1476(11)	-1140(7)	71(4)
C(31)	5550(20)	-3178(11)	-439(13)	124(8)
C(32)	7200(30)	-1554(17)	253(12)	195(19)
C(33)	5229(7)	-1191(8)	1206(6)	42(2)
C(34)	5508(11)	-73(12)	1186(6)	60(3)
C(35)	5813(11)	596(14)	1697(8)	71(4)
C(36)	6001(11)	213(13)	2387(10)	77(4)
C(37)	5846(10)	-806(15)	2500(7)	74(5)
C(38)	5449(9)	-1535(11)	1876(8)	61(3)
C(39)	5226(12)	-2716(11)	1949(7)	69(4)

Table 3. Bond lengths [$\text{\AA}$] and angles [$^\circ$] for **16**.

S(1)-O(2)	1.374(8)
S(1)-O(3)	1.398(7)
S(1)-O(1)	1.597(6)
S(1)-N(1)	1.636(5)
S(2)-O(5)	1.313(10)
S(2)-O(6)	1.52(2)
S(2)-O(4)	1.551(10)
S(2)-N(2)	1.607(9)
S(3)-O(8)	1.315(12)
S(3)-O(9)	1.329(12)
S(3)-O(7)	1.604(10)
S(3)-N(3)	1.704(8)
N(1)-C(7)	1.454(10)
N(1)-C(2)	1.516(9)
N(2)-C(20)	1.340(16)
N(2)-C(15)	1.459(19)

N(3)-C(33)	1.365(14)
N(3)-C(28)	1.506(14)
O(1)-C(1)	1.444(14)
O(4)-C(14)	1.431(16)
O(7)-C(27)	1.452(15)
C(1)-C(2)	1.550(11)
C(2)-C(3)	1.417(19)
C(3)-C(4)	1.51(2)
C(3)-C(5)	1.517(16)
C(3)-C(6)	1.562(16)
C(7)-C(12)	1.457(15)
C(7)-C(8)	1.468(18)
C(8)-C(9)	1.403(15)
C(9)-C(10)	1.327(19)
C(10)-C(11)	1.424(16)
C(11)-C(12)	1.418(15)
C(12)-C(13)	1.346(19)
C(14)-C(15)	1.529(13)
C(15)-C(16)	1.78(3)
C(16)-C(18)	1.33(3)
C(16)-C(19)	1.444(18)
C(16)-C(17)	1.53(2)
C(20)-C(25)	1.461(17)
C(20)-C(21)	1.57(3)
C(21)-C(22)	1.28(2)
C(22)-C(23)	1.30(2)
C(23)-C(24)	1.50(4)
C(24)-C(25)	1.44(3)
C(25)-C(26)	1.61(3)
C(27)-C(28)	1.546(17)
C(28)-C(29)	1.59(2)

C(29)-C(31)	1.497(19)
C(29)-C(30)	1.530(18)
C(29)-C(32)	1.70(4)
C(33)-C(38)	1.391(17)
C(33)-C(34)	1.425(17)
C(34)-C(35)	1.230(19)
C(35)-C(36)	1.43(2)
C(36)-C(37)	1.36(2)
C(37)-C(38)	1.43(2)
C(38)-C(39)	1.54(2)
O(2)-S(1)-O(3)	118.6(5)
O(2)-S(1)-O(1)	111.2(4)
O(3)-S(1)-O(1)	106.5(4)
O(2)-S(1)-N(1)	114.2(4)
O(3)-S(1)-N(1)	110.4(4)
O(1)-S(1)-N(1)	92.8(3)
O(5)-S(2)-O(6)	120.9(11)
O(5)-S(2)-O(4)	111.2(7)
O(6)-S(2)-O(4)	104.6(7)
O(5)-S(2)-N(2)	113.0(6)
O(6)-S(2)-N(2)	105.9(9)
O(4)-S(2)-N(2)	98.6(5)
O(8)-S(3)-O(9)	113.5(9)
O(8)-S(3)-O(7)	109.9(8)
O(9)-S(3)-O(7)	111.1(6)
O(8)-S(3)-N(3)	112.0(7)
O(9)-S(3)-N(3)	113.3(7)
O(7)-S(3)-N(3)	95.7(4)
C(7)-N(1)-C(2)	120.0(6)
C(7)-N(1)-S(1)	113.6(5)
C(2)-N(1)-S(1)	110.7(4)

C(20)-N(2)-C(15)	117.8(9)
C(20)-N(2)-S(2)	120.6(10)
C(15)-N(2)-S(2)	109.8(7)
C(33)-N(3)-C(28)	124.2(9)
C(33)-N(3)-S(3)	111.5(6)
C(28)-N(3)-S(3)	108.0(7)
C(1)-O(1)-S(1)	107.5(5)
C(14)-O(4)-S(2)	106.3(7)
C(27)-O(7)-S(3)	109.2(9)
O(1)-C(1)-C(2)	104.6(6)
C(3)-C(2)-N(1)	108.5(7)
C(3)-C(2)-C(1)	118.7(8)
N(1)-C(2)-C(1)	103.2(7)
C(2)-C(3)-C(4)	115.0(7)
C(2)-C(3)-C(5)	110.4(11)
C(4)-C(3)-C(5)	104.0(12)
C(2)-C(3)-C(6)	115.9(12)
C(4)-C(3)-C(6)	108.0(12)
C(5)-C(3)-C(6)	102.2(8)
N(1)-C(7)-C(12)	116.4(10)
N(1)-C(7)-C(8)	119.5(9)
C(12)-C(7)-C(8)	124.0(8)
C(9)-C(8)-C(7)	114.9(12)
C(10)-C(9)-C(8)	123.9(14)
C(9)-C(10)-C(11)	120.8(10)
C(12)-C(11)-C(10)	122.6(10)
C(13)-C(12)-C(11)	119.5(10)
C(13)-C(12)-C(7)	127.0(10)
C(11)-C(12)-C(7)	113.5(10)
O(4)-C(14)-C(15)	106.3(10)
N(2)-C(15)-C(14)	104.3(10)

N(2)-C(15)-C(16)	114.7(9)
C(14)-C(15)-C(16)	114.6(13)
C(18)-C(16)-C(19)	111.6(14)
C(18)-C(16)-C(17)	117(2)
C(19)-C(16)-C(17)	111.3(19)
C(18)-C(16)-C(15)	106.7(13)
C(19)-C(16)-C(15)	106(2)
C(17)-C(16)-C(15)	103.0(15)
N(2)-C(20)-C(25)	118.0(13)
N(2)-C(20)-C(21)	126.2(11)
C(25)-C(20)-C(21)	114.7(13)
C(22)-C(21)-C(20)	121.6(16)
C(21)-C(22)-C(23)	126.4(18)
C(22)-C(23)-C(24)	119.1(16)
C(25)-C(24)-C(23)	120.2(14)
C(24)-C(25)-C(20)	117.9(18)
C(24)-C(25)-C(26)	121.6(14)
C(20)-C(25)-C(26)	120.5(15)
O(7)-C(27)-C(28)	105.9(8)
N(3)-C(28)-C(27)	107.2(11)
N(3)-C(28)-C(29)	112.1(9)
C(27)-C(28)-C(29)	112.9(11)
C(31)-C(29)-C(30)	108.3(12)
C(31)-C(29)-C(28)	111.2(14)
C(30)-C(29)-C(28)	105.2(13)
C(31)-C(29)-C(32)	110.0(18)
C(30)-C(29)-C(32)	109.8(11)
C(28)-C(29)-C(32)	112.2(13)
N(3)-C(33)-C(38)	121.6(10)
N(3)-C(33)-C(34)	123.1(9)
C(38)-C(33)-C(34)	115.0(10)

C(35)-C(34)-C(33)	129.1(12)
C(34)-C(35)-C(36)	114.6(16)
C(37)-C(36)-C(35)	124.7(14)
C(36)-C(37)-C(38)	116.2(14)
C(33)-C(38)-C(37)	120.2(13)
C(33)-C(38)-C(39)	119.5(11)
C(37)-C(38)-C(39)	120.4(12)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
S(1)	45(1)	35(1)	24(1)	7(1)	1(1)	29(1)
S(2)	113(3)	55(2)	68(2)	18(2)	20(2)	57(2)
S(3)	43(1)	62(2)	70(2)	-3(1)	0(1)	25(1)
N(1)	18(2)	17(2)	15(2)	-1(1)	2(1)	11(1)
N(2)	48(5)	33(4)	74(6)	19(4)	41(4)	18(4)
N(3)	30(4)	80(6)	41(4)	8(4)	-6(3)	37(4)
O(1)	56(4)	44(3)	28(3)	11(2)	1(3)	38(3)
O(2)	45(4)	66(5)	41(4)	11(3)	-2(3)	24(4)
O(3)	78(5)	42(4)	37(3)	-19(3)	1(3)	38(4)
O(4)	80(6)	43(4)	53(4)	3(3)	14(4)	34(4)
O(5)	205(14)	85(7)	62(6)	17(5)	45(7)	113(9)
O(6)	174(17)	117(12)	91(9)	27(8)	0(10)	33(12)
O(7)	62(5)	100(7)	68(6)	-7(5)	1(4)	57(5)
O(8)	47(5)	80(7)	128(10)	22(7)	20(6)	-17(5)
O(9)	91(7)	122(9)	71(6)	-57(6)	-13(5)	63(7)
C(1)	34(4)	101(8)	22(4)	25(4)	13(3)	52(5)

C(2)	91(7)	16(3)	16(3)	-12(3)	-21(4)	30(4)
C(3)	142(12)	82(9)	32(5)	-26(5)	-19(6)	100(10)
C(4)	69(8)	152(14)	36(5)	-18(7)	-22(5)	90(10)
C(5)	114(11)	132(13)	64(7)	9(8)	17(7)	117(11)
C(6)	124(12)	153(15)	46(6)	-28(8)	-24(7)	125(13)
C(7)	77(7)	57(6)	26(4)	13(4)	12(4)	50(6)
C(8)	175(15)	9(4)	33(5)	4(3)	-27(7)	18(6)
C(9)	196(18)	30(5)	42(6)	2(4)	16(8)	62(8)
C(10)	67(7)	52(6)	47(6)	14(5)	-11(5)	35(5)
C(11)	49(6)	50(6)	47(6)	7(5)	2(5)	10(5)
C(12)	50(3)	47(3)	48(3)	1(2)	-1(2)	27(2)
C(13)	85(9)	127(12)	17(4)	-7(5)	1(5)	72(9)
C(14)	87(9)	47(6)	62(7)	34(5)	1(6)	41(6)
C(15)	59(7)	38(5)	130(12)	46(6)	60(7)	37(5)
C(16)	133(15)	77(10)	200(20)	100(13)	112(15)	90(11)
C(17)	68(11)	98(14)	420(50)	20(20)	-1(18)	76(12)
C(18)	89(11)	55(8)	230(20)	45(11)	53(13)	64(9)
C(19)	340(40)	61(9)	89(11)	67(9)	152(18)	119(16)
C(20)	116(11)	68(8)	59(7)	20(6)	20(7)	76(9)
C(21)	230(20)	103(12)	49(7)	13(7)	-3(10)	134(16)
C(22)	43(6)	66(7)	53(7)	-20(6)	-19(5)	-3(5)
C(23)	88(5)	88(5)	88(5)	0(1)	0(1)	44(2)
C(24)	500(50)	280(30)	73(10)	120(16)	160(20)	360(40)
C(25)	270(20)	110(11)	35(5)	37(6)	66(10)	158(16)
C(26)	270(30)	154(18)	162(19)	114(16)	170(20)	190(20)
C(27)	65(8)	81(9)	53(7)	53(7)	-6(6)	9(7)
C(28)	88(8)	48(6)	36(5)	-6(4)	-15(5)	38(6)
C(29)	69(8)	51(6)	57(7)	-29(5)	29(6)	-8(6)
C(30)	61(8)	56(7)	58(7)	-1(5)	-1(6)	1(6)
C(31)	156(19)	23(6)	160(20)	23(8)	45(16)	20(8)
C(32)	230(30)	78(12)	89(13)	-31(10)	99(17)	-67(15)

C(33)	24(4)	50(5)	52(5)	0(4)	-8(4)	19(4)
C(34)	85(8)	97(9)	33(5)	21(6)	3(5)	71(8)
C(35)	55(7)	83(9)	68(8)	-25(7)	-13(6)	30(7)
C(36)	55(7)	77(10)	105(12)	-29(8)	16(7)	37(7)
C(37)	36(6)	120(13)	46(6)	-10(7)	-3(4)	22(7)
C(38)	32(5)	74(8)	81(8)	-5(6)	-13(5)	30(5)
C(39)	73(8)	61(7)	52(6)	15(5)	-33(6)	16(6)

2.3 Daten zur Kristallstrukturanalyse von Verbindung rac-58

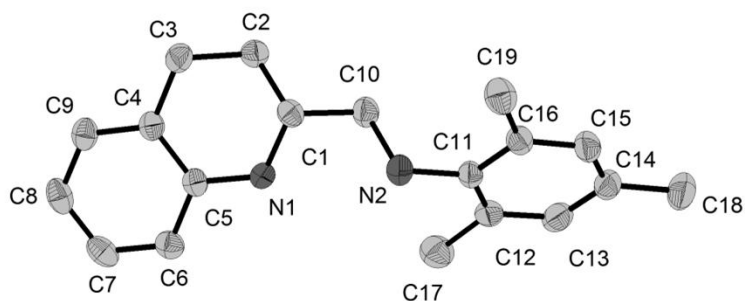


Abbildung 32: Kristallstruktur von rac-58.

Crystal data and structure refinement for rac-58

Identification code	tie1e1 / ST61	
Empirical formula	C ₁₉ H ₂₄ N ₂	
Formula weight	280.40	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 12.8007(4) Å	α = 90°.
	b = 8.2472(3) Å	β = 101.275(4)°.
	c = 15.6435(6) Å	γ = 90°.
Volume	1619.61(10) Å ³	

Z	4
Density (calculated)	1.150 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.067 mm ⁻¹
F(000)	608
Crystal size	0.46 x 0.33 x 0.21 mm ³
Theta range for data collection	2.96 to 25.00°.
Index ranges	-15<= <i>h</i> <=15, -9<= <i>k</i> <=8, -14<= <i>l</i> <=18
Reflections collected	8499
Independent reflections	2838 [R(int) = 0.0279]
Completeness to theta = 25.00°	99.7 %
Absorption correction	None
Max. and min. transmission	0.988 and 0.977
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2838 / 0 / 199
Goodness-of-fit on F ²	0.874
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0374, wR2 = 0.0837
R indices (all data)	R1 = 0.0681, wR2 = 0.0888
Largest diff. peak and hole	0.163 and -0.171 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **rac-58**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
N(1)	537(1)	427(2)	1344(1)	34(1)
N(2)	2325(1)	-1706(2)	1834(1)	33(1)
C(1)	386(1)	-1312(2)	1440(1)	30(1)
C(2)	-680(1)	-1582(2)	1699(1)	32(1)
C(3)	-1572(1)	-858(2)	1022(1)	35(1)
C(4)	-1351(1)	892(2)	851(1)	29(1)

C(5)	-292(1)	1451(2)	1011(1)	27(1)
C(6)	-94(1)	3085(2)	863(1)	32(1)
C(7)	-924(1)	4147(2)	572(1)	37(1)
C(8)	-1965(1)	3609(2)	423(1)	38(1)
C(9)	-2167(1)	1989(2)	569(1)	34(1)
C(10)	1298(1)	-1967(2)	2106(1)	34(1)
C(11)	3224(1)	-2172(2)	2488(1)	29(1)
C(12)	3692(1)	-991(2)	3082(1)	33(1)
C(13)	4555(1)	-1434(2)	3731(1)	40(1)
C(14)	4972(1)	-2987(2)	3800(1)	40(1)
C(15)	4492(1)	-4130(2)	3199(1)	39(1)
C(16)	3616(1)	-3755(2)	2548(1)	33(1)
C(17)	3292(1)	724(2)	3014(1)	46(1)
C(18)	5924(1)	-3426(2)	4491(1)	59(1)
C(19)	3104(1)	-5057(2)	1930(1)	46(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for **rac-58**.

N(1)-C(5)	1.3764(19)
N(1)-C(1)	1.4586(18)
N(2)-C(11)	1.435(2)
N(2)-C(10)	1.4761(18)
C(1)-C(10)	1.504(2)
C(1)-C(2)	1.5146(19)
C(2)-C(3)	1.520(2)
C(3)-C(4)	1.504(2)
C(4)-C(9)	1.387(2)
C(4)-C(5)	1.408(2)
C(5)-C(6)	1.3983(19)
C(6)-C(7)	1.384(2)
C(7)-C(8)	1.380(2)

C(8)-C(9)	1.389(2)
C(11)-C(16)	1.396(2)
C(11)-C(12)	1.397(2)
C(12)-C(13)	1.394(2)
C(12)-C(17)	1.501(2)
C(13)-C(14)	1.383(2)
C(14)-C(15)	1.387(2)
C(14)-C(18)	1.507(2)
C(15)-C(16)	1.394(2)
C(16)-C(19)	1.506(2)
C(5)-N(1)-C(1)	122.33(13)
C(11)-N(2)-C(10)	112.98(12)
N(1)-C(1)-C(10)	108.93(13)
N(1)-C(1)-C(2)	108.44(12)
C(10)-C(1)-C(2)	112.28(12)
C(1)-C(2)-C(3)	110.43(12)
C(4)-C(3)-C(2)	111.04(13)
C(9)-C(4)-C(5)	118.83(14)
C(9)-C(4)-C(3)	121.72(14)
C(5)-C(4)-C(3)	119.41(14)
N(1)-C(5)-C(6)	120.20(14)
N(1)-C(5)-C(4)	120.69(14)
C(6)-C(5)-C(4)	119.06(14)
C(7)-C(6)-C(5)	120.80(15)
C(8)-C(7)-C(6)	120.41(15)
C(7)-C(8)-C(9)	119.08(15)
C(4)-C(9)-C(8)	121.81(15)
N(2)-C(10)-C(1)	111.21(12)
C(16)-C(11)-C(12)	120.39(15)
C(16)-C(11)-N(2)	121.72(15)
C(12)-C(11)-N(2)	117.88(14)

C(13)-C(12)-C(11)	118.48(15)
C(13)-C(12)-C(17)	120.62(16)
C(11)-C(12)-C(17)	120.89(15)
C(14)-C(13)-C(12)	122.54(17)
C(13)-C(14)-C(15)	117.60(16)
C(13)-C(14)-C(18)	121.60(18)
C(15)-C(14)-C(18)	120.79(17)
C(14)-C(15)-C(16)	122.07(16)
C(15)-C(16)-C(11)	118.91(15)
C(15)-C(16)-C(19)	119.84(15)
C(11)-C(16)-C(19)	121.25(15)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **rac-58**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
N(1)	24(1)	33(1)	44(1)	7(1)	3(1)	0(1)
N(2)	32(1)	41(1)	27(1)	2(1)	8(1)	6(1)
C(1)	34(1)	29(1)	26(1)	1(1)	5(1)	1(1)
C(2)	33(1)	30(1)	33(1)	0(1)	5(1)	-1(1)
C(3)	31(1)	35(1)	35(1)	-2(1)	0(1)	-2(1)
C(4)	31(1)	31(1)	22(1)	-2(1)	2(1)	2(1)
C(5)	31(1)	31(1)	20(1)	-1(1)	5(1)	3(1)
C(6)	37(1)	35(1)	25(1)	1(1)	7(1)	-1(1)
C(7)	53(1)	33(1)	26(1)	5(1)	13(1)	4(1)
C(8)	46(1)	41(1)	26(1)	5(1)	8(1)	15(1)
C(9)	32(1)	43(1)	25(1)	-1(1)	3(1)	5(1)
C(10)	31(1)	39(1)	32(1)	5(1)	8(1)	6(1)

C(11)	26(1)	36(1)	26(1)	7(1)	9(1)	5(1)
C(12)	30(1)	35(1)	36(1)	5(1)	11(1)	-1(1)
C(13)	32(1)	50(1)	38(1)	3(1)	6(1)	-6(1)
C(14)	29(1)	52(1)	39(1)	12(1)	7(1)	2(1)
C(15)	33(1)	41(1)	44(1)	11(1)	10(1)	9(1)
C(16)	31(1)	36(1)	34(1)	5(1)	10(1)	5(1)
C(17)	49(1)	38(1)	52(1)	-1(1)	10(1)	0(1)
C(18)	37(1)	79(2)	55(1)	19(1)	-3(1)	3(1)
C(19)	52(1)	40(1)	47(1)	-3(1)	7(1)	8(1)

2.4 Daten zur Kristallstrukturanalyse von Verbindung rac-64

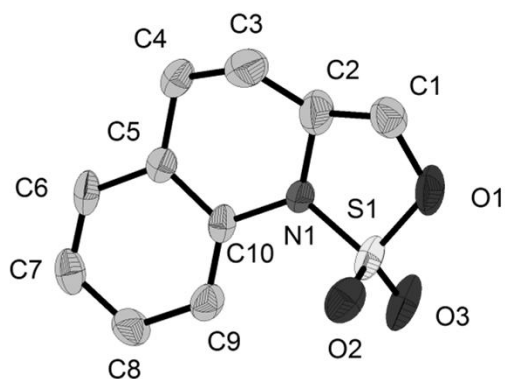


Abbildung 33: Kristallstruktur von rac-64.

Crystal data and structure refinement for rac-64

Identification code	tie5/ST278	
Empirical formula	C ₁₀ H ₁₁ N O ₃ S	
Formula weight	225.26	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	I2/a (Nr. 15)	
Unit cell dimensions	a = 13.9587(8) Å	□ = 90°.

	$b = 9.1809(3) \text{ \AA}$	$\beta = 98.341(5)^\circ$.
	$c = 15.8070(7) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$.
Volume	$2004.29(16) \text{ \AA}^3$	
Z	8	
Density (calculated)	1.493 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.308 mm^{-1}	
F(000)	944	
Crystal size	$0.21 \times 0.17 \times 0.03 \text{ mm}^3$	
Theta range for data collection	2.95 to 24.99° .	
Index ranges	$-16 \leq h \leq 16$, $-10 \leq k \leq 9$, $-18 \leq l \leq 16$	
Reflections collected	6916	
Independent reflections	1765 [$R(\text{int}) = 0.0750$]	
Completeness to $\theta = 24.99^\circ$	99.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9908 and 0.9382	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	1765 / 0 / 136	
Goodness-of-fit on F^2	1.663	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.1084$, $wR2 = 0.2220$	
R indices (all data)	$R1 = 0.1526$, $wR2 = 0.2673$	
Largest diff. peak and hole	0.795 and $-0.595 \text{ e.\AA}^{-3}$	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **rac-64**. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
S(1)	1735(1)	4112(2)	1299(1)	41(1)
N(1)	2325(4)	5604(5)	1141(4)	35(1)
O(1)	2660(4)	3126(4)	1437(3)	57(2)

O(2)	1316(4)	4190(5)	2064(3)	51(1)
O(3)	1139(4)	3627(5)	553(3)	61(2)
C(1)	3502(5)	3974(7)	1728(5)	46(2)
C(2)	3381(6)	5448(7)	1342(6)	60(2)
C(3)	3860(6)	6711(8)	1758(6)	66(2)
C(4)	3554(5)	8107(6)	1324(4)	37(2)
C(5)	2473(5)	8237(6)	1159(4)	30(1)
C(6)	2001(5)	9578(6)	1057(4)	38(2)
C(7)	1017(5)	9728(7)	918(4)	41(2)
C(8)	442(5)	8498(7)	829(4)	44(2)
C(9)	879(5)	7127(6)	920(4)	38(2)
C(10)	1860(5)	7000(6)	1063(4)	30(2)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for **rac-64**.

S(1)-O(3)	1.412(5)
S(1)-O(2)	1.419(5)
S(1)-O(1)	1.567(5)
S(1)-N(1)	1.637(5)
N(1)-C(10)	1.433(7)
N(1)-C(2)	1.469(9)
O(1)-C(1)	1.429(8)
C(1)-C(2)	1.484(9)
C(2)-C(3)	1.447(11)
C(3)-C(4)	1.487(10)
C(4)-C(5)	1.499(9)
C(5)-C(6)	1.395(8)
C(5)-C(10)	1.417(8)
C(6)-C(7)	1.366(10)
C(7)-C(8)	1.381(9)
C(8)-C(9)	1.397(8)

C(9)-C(10)	1.359(9)
O(3)-S(1)-O(2)	117.5(3)
O(3)-S(1)-O(1)	107.9(3)
O(2)-S(1)-O(1)	110.1(3)
O(3)-S(1)-N(1)	112.6(3)
O(2)-S(1)-N(1)	111.5(3)
O(1)-S(1)-N(1)	94.7(3)
C(10)-N(1)-C(2)	122.3(5)
C(10)-N(1)-S(1)	122.0(4)
C(2)-N(1)-S(1)	113.4(4)
C(1)-O(1)-S(1)	110.7(4)
O(1)-C(1)-C(2)	109.0(6)
C(3)-C(2)-N(1)	113.7(6)
C(3)-C(2)-C(1)	121.7(8)
N(1)-C(2)-C(1)	103.3(6)
C(2)-C(3)-C(4)	113.5(8)
C(3)-C(4)-C(5)	111.3(5)
C(6)-C(5)-C(10)	115.3(6)
C(6)-C(5)-C(4)	122.4(5)
C(10)-C(5)-C(4)	122.2(5)
C(7)-C(6)-C(5)	123.7(6)
C(6)-C(7)-C(8)	119.3(6)
C(7)-C(8)-C(9)	119.2(7)
C(10)-C(9)-C(8)	120.6(6)
C(9)-C(10)-C(5)	121.8(5)
C(9)-C(10)-N(1)	121.6(5)
C(5)-C(10)-N(1)	116.6(6)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **rac-64**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
S(1)	59(1)	21(1)	42(1)	3(1)	-1(1)	-10(1)
N(1)	31(3)	22(3)	51(3)	0(2)	1(3)	-1(2)
O(1)	71(4)	22(2)	73(4)	1(2)	-8(3)	5(2)
O(2)	63(3)	42(3)	45(3)	11(2)	-2(3)	-9(2)
O(3)	95(4)	29(2)	51(3)	0(2)	-9(3)	-18(3)
C(1)	50(4)	38(4)	54(4)	9(3)	16(4)	6(3)
C(2)	53(5)	35(4)	84(6)	-6(4)	-15(5)	6(3)
C(3)	44(5)	49(5)	103(7)	12(4)	8(5)	-4(4)
C(4)	49(4)	33(3)	30(3)	-5(3)	13(3)	-11(3)
C(5)	40(4)	29(3)	22(3)	-3(2)	13(3)	-4(3)
C(6)	65(5)	19(3)	35(4)	-1(2)	21(4)	-2(3)
C(7)	62(5)	27(3)	35(4)	6(3)	11(4)	10(3)
C(8)	38(4)	41(4)	51(4)	10(3)	3(4)	9(3)
C(9)	45(4)	30(3)	42(4)	5(3)	12(3)	-6(3)
C(10)	48(4)	21(3)	25(3)	2(2)	17(3)	-3(3)

2.5 Daten zur Kristallstrukturanalyse von Verbindung 70-OTf

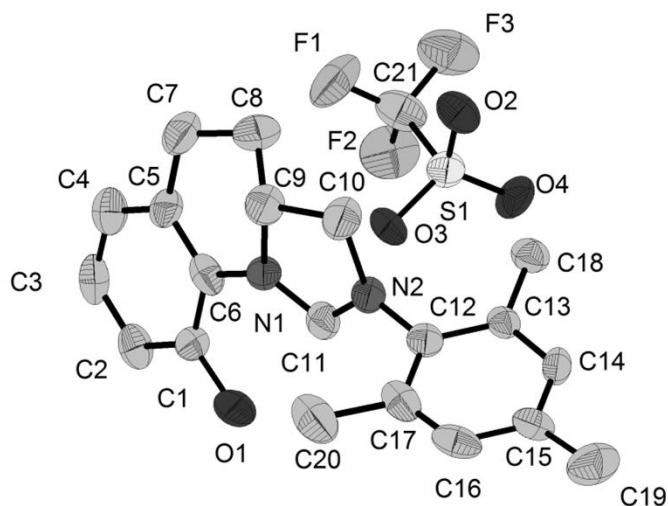


Abbildung 34: Kristallstruktur von 70-OTf.

Crystal data and structure refinement for 70-OTf

Identification code	tie2	
Empirical formula	C ₂₁ H ₂₃ F ₃ N ₂ O ₄ S	
Formula weight	456.47	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /n	
Unit cell dimensions	a = 8.6350(8) Å	□ = 90°.
	b = 17.7462(12) Å	□ = 103.254(9)°.
	c = 14.0137(12) Å	□ = 90°.
Volume	2090.2(3) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.451 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.213 mm ⁻¹	
F(000)	952	

Crystal size	0.28 x 0.12 x 0.08 mm ³
Theta range for data collection	3.12 to 25.00°.
Index ranges	-8<=h<=10, -19<=k<=21, -15<=l<=16
Reflections collected	10657
Independent reflections	3680 [R(int) = 0.1075]
Completeness to theta = 25.00°	99.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.986 and 0.959
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3680 / 0 / 284
Goodness-of-fit on F ²	0.650
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0463, wR2 = 0.0369
R indices (all data)	R1 = 0.2136, wR2 = 0.0496
Largest diff. peak and hole	0.169 and -0.164 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å²x 10³) for **70-OTf**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
N(1)	4741(4)	2967(2)	2311(3)	44(1)
N(2)	5133(4)	3493(2)	3775(3)	44(1)
O(1)	6303(4)	1590(1)	2573(2)	57(1)
C(1)	5708(5)	1835(3)	1623(3)	43(1)
C(2)	5860(5)	1399(2)	828(3)	48(1)
C(3)	5218(5)	1675(3)	-108(3)	53(1)
C(4)	4481(5)	2369(2)	-244(3)	50(1)
C(5)	4333(5)	2803(2)	544(4)	43(1)
C(6)	4939(5)	2533(2)	1477(4)	44(1)
C(7)	3501(5)	3555(2)	377(3)	58(1)

C(8)	3775(5)	4052(2)	1279(3)	64(2)
C(9)	3593(5)	3610(2)	2130(3)	56(1)
C(10)	3980(5)	4003(2)	3150(3)	65(2)
C(11)	5516(5)	2941(2)	3253(4)	43(1)
C(12)	5490(5)	3517(2)	4821(3)	39(1)
C(13)	6510(5)	4070(2)	5331(3)	34(1)
C(14)	6784(5)	4091(2)	6350(3)	39(1)
C(15)	6034(6)	3598(2)	6859(3)	48(1)
C(16)	5058(5)	3055(2)	6356(4)	50(2)
C(17)	4773(5)	2996(2)	5340(4)	47(1)
C(18)	7264(4)	4648(2)	4783(2)	43(1)
C(19)	6244(5)	3699(2)	7955(3)	73(2)
C(20)	3641(5)	2402(2)	4771(3)	73(2)
S(1)	8653(2)	4507(1)	2316(1)	45(1)
O(2)	7586(3)	5140(1)	2364(2)	54(1)
O(3)	7940(3)	3782(1)	2343(2)	56(1)
O(4)	10241(3)	4593(2)	2903(2)	61(1)
F(1)	7559(4)	4507(2)	419(2)	90(1)
F(2)	9942(3)	4079(1)	905(2)	87(1)
F(3)	9504(3)	5268(1)	943(2)	90(1)
C(21)	8898(6)	4588(3)	1076(4)	64(2)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for **70-OTf**.

N(1)-C(11)	1.337(5)
N(1)-C(6)	1.442(4)
N(1)-C(9)	1.495(4)
N(2)-C(11)	1.309(4)
N(2)-C(12)	1.429(4)
N(2)-C(10)	1.475(4)
O(1)-C(1)	1.384(4)

C(1)-C(2)	1.387(4)
C(1)-C(6)	1.398(5)
C(2)-C(3)	1.391(5)
C(3)-C(4)	1.380(5)
C(4)-C(5)	1.375(5)
C(5)-C(6)	1.378(5)
C(5)-C(7)	1.509(5)
C(7)-C(8)	1.515(4)
C(8)-C(9)	1.465(4)
C(9)-C(10)	1.557(5)
C(12)-C(13)	1.401(5)
C(12)-C(17)	1.404(4)
C(13)-C(14)	1.393(4)
C(13)-C(18)	1.514(4)
C(14)-C(15)	1.380(4)
C(15)-C(16)	1.364(5)
C(15)-C(19)	1.516(5)
C(16)-C(17)	1.393(5)
C(17)-C(20)	1.532(5)
S(1)-O(3)	1.432(2)
S(1)-O(4)	1.436(3)
S(1)-O(2)	1.463(2)
S(1)-C(21)	1.804(5)
F(1)-C(21)	1.310(5)
F(2)-C(21)	1.336(5)
F(3)-C(21)	1.346(5)
C(11)-N(1)-C(6)	131.0(4)
C(11)-N(1)-C(9)	110.9(4)
C(6)-N(1)-C(9)	117.8(4)
C(11)-N(2)-C(12)	125.0(4)
C(11)-N(2)-C(10)	110.5(3)

C(12)-N(2)-C(10)	123.2(3)
O(1)-C(1)-C(2)	121.0(4)
O(1)-C(1)-C(6)	118.6(4)
C(2)-C(1)-C(6)	120.4(4)
C(1)-C(2)-C(3)	118.1(4)
C(4)-C(3)-C(2)	121.0(4)
C(5)-C(4)-C(3)	120.9(4)
C(4)-C(5)-C(6)	118.9(4)
C(4)-C(5)-C(7)	119.9(5)
C(6)-C(5)-C(7)	121.2(4)
C(5)-C(6)-C(1)	120.7(4)
C(5)-C(6)-N(1)	119.6(4)
C(1)-C(6)-N(1)	119.7(5)
C(5)-C(7)-C(8)	114.1(4)
C(9)-C(8)-C(7)	110.0(3)
C(8)-C(9)-N(1)	110.9(4)
C(8)-C(9)-C(10)	117.9(4)
N(1)-C(9)-C(10)	101.0(4)
N(2)-C(10)-C(9)	104.1(3)
N(2)-C(11)-N(1)	113.1(4)
C(13)-C(12)-C(17)	119.9(4)
C(13)-C(12)-N(2)	120.5(4)
C(17)-C(12)-N(2)	119.7(4)
C(14)-C(13)-C(12)	118.7(4)
C(14)-C(13)-C(18)	120.7(4)
C(12)-C(13)-C(18)	120.6(4)
C(15)-C(14)-C(13)	121.5(4)
C(16)-C(15)-C(14)	119.2(4)
C(16)-C(15)-C(19)	121.6(4)
C(14)-C(15)-C(19)	119.1(4)
C(15)-C(16)-C(17)	121.6(4)

C(16)-C(17)-C(12)	119.0(4)
C(16)-C(17)-C(20)	121.7(4)
C(12)-C(17)-C(20)	119.3(4)
O(3)-S(1)-O(4)	116.15(18)
O(3)-S(1)-O(2)	114.13(15)
O(4)-S(1)-O(2)	114.93(17)
O(3)-S(1)-C(21)	104.1(2)
O(4)-S(1)-C(21)	103.6(2)
O(2)-S(1)-C(21)	101.4(2)
F(1)-C(21)-F(2)	108.9(4)
F(1)-C(21)-F(3)	108.0(5)
F(2)-C(21)-F(3)	106.4(4)
F(1)-C(21)-S(1)	112.9(3)
F(2)-C(21)-S(1)	110.6(4)
F(3)-C(21)-S(1)	109.9(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **70-OTf**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
N(1)	41(3)	33(2)	51(3)	-2(2)	-4(2)	10(2)
N(2)	42(3)	32(2)	50(3)	-10(2)	-2(2)	15(2)
O(1)	74(3)	30(2)	64(2)	-6(2)	10(2)	13(2)
C(1)	45(3)	42(3)	39(3)	5(3)	2(3)	-6(3)
C(2)	55(4)	44(3)	49(3)	-19(3)	19(3)	-5(3)
C(3)	46(4)	64(4)	47(4)	-21(3)	11(3)	-20(3)
C(4)	33(3)	63(3)	54(4)	-11(3)	13(3)	-9(3)
C(5)	29(3)	51(3)	45(4)	0(3)	-1(3)	-3(3)

C(6)	37(3)	34(3)	61(4)	-12(3)	14(3)	-3(3)
C(7)	49(3)	70(4)	47(4)	-1(3)	-6(3)	4(3)
C(8)	65(4)	54(3)	68(4)	15(3)	3(3)	15(3)
C(9)	60(4)	41(3)	60(4)	-14(3)	-1(3)	23(3)
C(10)	70(4)	47(3)	65(4)	-17(3)	-15(3)	27(3)
C(11)	30(3)	39(3)	56(4)	-2(3)	2(3)	-2(2)
C(12)	37(4)	32(3)	46(4)	-2(3)	8(3)	10(3)
C(13)	33(3)	28(3)	42(3)	-1(3)	7(3)	4(2)
C(14)	35(3)	38(3)	39(3)	-9(3)	-2(3)	1(2)
C(15)	60(4)	31(3)	54(4)	7(3)	18(3)	2(3)
C(16)	49(4)	37(3)	74(4)	16(3)	35(4)	6(3)
C(17)	29(3)	35(3)	78(4)	-7(3)	16(4)	4(2)
C(18)	44(3)	34(3)	52(3)	2(3)	10(3)	4(2)
C(19)	92(4)	81(3)	47(4)	14(3)	20(4)	11(3)
C(20)	59(4)	51(3)	108(5)	-7(3)	20(4)	-5(3)
S(1)	50(1)	47(1)	39(1)	7(1)	11(1)	-7(1)
O(2)	61(2)	40(2)	67(2)	-8(2)	27(2)	3(2)
O(3)	66(2)	36(2)	63(2)	4(2)	8(2)	-19(2)
O(4)	37(2)	78(2)	58(2)	15(2)	-12(2)	-12(2)
F(1)	92(2)	120(2)	46(2)	0(2)	-11(2)	21(2)
F(2)	98(2)	93(2)	81(2)	-4(2)	42(2)	27(2)
F(3)	119(3)	78(2)	85(2)	22(2)	49(2)	-1(2)
C(21)	69(4)	43(4)	85(5)	4(4)	31(4)	11(4)

3. Literaturverzeichnis

- [1] S. Díez-González, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612-3676.
- [2] F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122-3172.
- [3] V. César, S. Bellemin-Laponnaz, L. H. Gade, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 619-636.
- [4] M. C. Perry, K. Burgess, *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, *14*, 951-961.
- [5] A. H. Hoveyda, A. R. Zhugralin, *Nature* **2007**, *450*, 243-251.
- [6] K. C. Nicolaou, G. B. Paul, S. David, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4490-4527.
- [7] R. H. Grubbs, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 7117-7140.
- [8] S. J. Connon, S. Blechert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1900-1923.
- [9] S. T. Nguyen, L. K. Johnson, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3974-3975.
- [10] G. C. Vougioukalakis, R. H. Grubbs, *Chem. Rev.* **2009**, *110*, 1746-1787.
- [11] C. Samojłowicz, M. Bieniek, K. Grela, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3708-3742.
- [12] R. R. Schrock, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3211-3226.
- [13] F. T. K. Hendrik, O. Martin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2085-2089.
- [14] R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4592-4633.
- [15] D. Burtcher, K. Grela, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 442-454.
- [16] Y. Schrodi, R. L. Pederson, *Aldrichimica Acta* **2007**, *40*, 45-52.
- [17] H. Wakamatsu, S. Blechert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 794-796.
- [18] P. Deshmukh, S. Blechert, *Dalton Trans.* **2007**, 2479-2491.
- [19] A. K. Chatterjee, T.-L. Choi, D. P. Sanders, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11360-11370.
- [20] T. H. Lowry, K. S. Richardson, *Mechanism and Theory in Organic Chemistry 3rd Edition*, Kapitel 2, Harper Collins Publishers, New York, 1987.
- [21] A. H. Hoveyda, in *Handbook of Metathesis* (Ed.: R. H. Grubbs), Wiley VCH, Weinheim, 2003.
- [22] J. J. Van Veldhuizen, D. G. Gillingham, S. B. Garber, O. Kataoka, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12502-12508.
- [23] A. H. Hoveyda, R. R. Schrock, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 945-950.

- [24] S. J. Meek, S. J. Malcolmson, B. Li, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16407-16409.
- [25] S. J. Malcolmson, S. J. Meek, E. S. Sattely, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *Nature* **2008**, *456*, 933-937.
- [26] T. J. Seiders, D. W. Ward, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3225-3228.
- [27] T. W. Funk, J. M. Berlin, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1840-1846.
- [28] J. M. Berlin, S. D. Goldberg, R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7591-7595.
- [29] J. Savoie, B. Stenne, S. K. Collins, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 1826-1832.
- [30] P.-A. Fournier, S. K. Collins, *Organometallics* **2007**, *26*, 2945-2949.
- [31] P.-A. Fournier, J. Savoie, B. Stenne, M. Bédard, A. Grandbois, S. K. Collins, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 8690-8695.
- [32] A. Grandbois, S. K. Collins, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 9323-9329.
- [33] B. Stenne, J. Timperio, J. Savoie, T. Dudding, S. K. Collins, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2032-2035.
- [34] B. K. Keitz, R. H. Grubbs, *Organometallics* **2010**, *29*, 403-408.
- [35] J. M. Blacquiere, R. McDonald, D. E. Fogg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3807-3810.
- [36] F. Grisi, C. Costabile, E. Gallo, A. Mariconda, C. Tedesco, P. Longo, *Organometallics* **2008**, *27*, 4649-4656.
- [37] J. J. Van Veldhuizen, S. B. Garber, J. S. Kingsbury, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4954-4955.
- [38] D. G. Gillingham, O. Kataoka, S. B. Garber, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12288-12290.
- [39] J. J. Van Veldhuizen, J. E. Campbell, R. E. Giudici, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6877-6882.
- [40] R. E. Giudici, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3824-3825.
- [41] D. G. Gillingham, A. H. Hoveyda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3860-3864.
- [42] G. A. Cortez, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4534-4538.
- [43] G. A. Cortez, C. A. Baxter, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2871-2874.
- [44] G. Occhipinti, H.-R. Bjørsvik, V. R. Jensen, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6952-6964.

- [45] K. M. Kuhn, J.-B. Bourg, C. K. Chung, S. C. Virgil, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5313-5320.
- [46] I. C. Stewart, D. Benitez, D. J. O'Leary, E. Tkatchouk, W. W. Day, W. A. Goddard III, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1931-1938.
- [47] F. Grisi, A. Mariconda, C. Costabile, V. Bertolasi, P. Longo, *Organometallics* **2009**, *28*, 4988-4995.
- [48] F. Ragone, A. Poater, L. Cavallo, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4249-4258.
- [49] C. K. Chung, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2693-2696.
- [50] K. Vehlouw, S. Gessler, S. Blechert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8082-8085.
- [51] S. H. Hong, A. Chlenov, M. W. Day, R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 148-5151.
- [52] J. Mathew, N. Koga, C. H. Suresh, *Organometallics* **2008**, *27*, 4666-4670.
- [53] T. M. Trnka, J. P. Morgan, M. S. Sanford, T. E. Wilhelm, M. Scholl, T.-L. Choi, S. Ding, M. W. Day, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2546-2558.
- [54] S. Tiede, A. Berger, D. Schlesiger, D. Rost, A. Lühl, S. Blechert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3972-3975.
- [55] D. Rost, *Entwicklung neuer chiraler und achiraler Ruthenium(prä)katalysatoren für die Olefinmetathese*, Dissertation TU Berlin, **2009**.
- [56] A. Lühl, *Synthese enantiomerenreiner Ruthenium-Komplexe*, FU Berlin, **2008**.
- [57] D. Schlesiger, unveröffentlichte Arbeiten.
- [58] A. Berger, unveröffentlichte Arbeiten.
- [59] D. Ma, Y. Zhang, J. Yao, S. Wu, F. Tao, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12459-12467.
- [60] A. Ghosh, J. E. Sieser, S. Caron, M. Couturier, K. Dupont-Gaudet, M. Girardin, *J. Org. Chem.* **2005**, *71*, 1258-1261.
- [61] T. L. May, K. M. Brown, A. H. Hoveyda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7358-7362.
- [62] S. Eibauer, *Beiträge zur Entwicklung und Anwendung von Metathesekatalysatoren*, Dissertation TU Berlin, **2008**.
- [63] J. S. Kingsbury, J. P. A. Harrity, P. J. Bonitatebus, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 791-799.
- [64] D. Rost, M. Porta, S. Gessler, S. Blechert, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 5968-5971.
- [65] C. Samojłowicz, M. Bieniek, A. Zarecki, R. Kadyrov, K. Grela, *Chem. Commun.* **2008**, *47*, 6282-6284.

- [66] Z. Li, X. Cao, G. Lai, J. Liu, Y. Ni, J. Wu, H. Qiu, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 4740-4746.
- [67] T. W. Funk, *Org. Lett.* **2009**, 11, 4998-5001.
- [68] A. Pérez Luna, M.-A. Ceschi, M. Bonin, L. Micouin, H.-P. Husson, S. Gougeon, G. Estenne-Bouhtou, B. Marabout, M. Sevrin, G. P., *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 3522-3524.
- [69] M. Oda, T. Kawase, T. Okada, T. Enomoto, K. Kajita, A. B. Smith III, *Org. Synth. Coll. Vol.* **1998**, 9, 186.
- [70] J. Carreras, A. Avenoza, J. H. Busto, J. M. Peregrina, *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 1736-1739.
- [71] K. Vehlouw, D. Wang, M. R. Buchmeiser, S. Blechert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 2615-2618.
- [72] M. Lichtenheldt, D. Wang, K. Vehlouw, I. Reinhardt, C. Kühnel, U. Decker, S. Blechert, M. R. Buchmeiser, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 9451-9457.
- [73] M. R. Buchmeiser, *Chem. Rev.* **2008**, 109, 303-321.
- [74] G. W. Nyce, S. Csihony, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 4073-4079.
- [75] A. P. Blum, T. Ritter, R. H. Grubbs, *Organometallics* **2007**, 26, 2122-2124.
- [76] G. C. Vougioukalakis, R. H. Grubbs, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 7545-7556.
- [77] X.-C. He, C.-Y. Qi, *Chin. J. Chem.* **2007**, 25, 583-586.
- [78] J. Eames, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 885-888.
- [79] J. Cosby, *Tetrahedron* **1991**, 47, 4789-4846.
- [80] S. H. Wilen, A. Collet, J. Jaques, *Tetrahedron* **1977**, 33, 2725-2736.
- [81] M. Ratajczak-Sitarz, A. Katrusiak, K. Gawrońska, J. Gawroński, *Tetrahedron: Asymmetry* **2007**, 18, 765-773.
- [82] M. Kawashima, A. Hirayama, *Chem. Lett.* **1990**, 2299-2300.
- [83] W. A. Herrmann, D. Baskakov, E. Herdtweck, S. D. Hoffmann, T. Bunlaksananusorn, F. Rampf, L. Rodefeld, *Organometallics* **2006**, 25, 2449-2456.
- [84] C. Metallinos, X. Du, *Organometallics* **2009**, 28, 1233-1242.
- [85] C. Metallinos, F. A. Barrett, Y. Wang, S. Xu, N. J. Taylor, *Tetrahedron* **2006**, 62, 11145-11157.
- [86] J. A. Weitgenant, J. D. Mortison, P. Helquist, *Org. Lett.* **2005**, 7, 3609-3612.
- [87] A. Kannenberg, unveröffentlichte Arbeiten.

- [88] C. Caris, P. Baret, J.-L. Pierre, G. Serratrice, *Tetrahedron* **1996**, 52, 4659-4672.
- [89] Z. Haifeng, L. Zhiwei, W. Zhijian, W. Tianli, X. Lijin, H. Yanmei, F. Qing-Hua, P. Jie, G. Lianquan, S. C. C. Albert *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 8464-8467.
- [90] W.-B. Wang, S.-M. Lu, P.-Y. Yang, X.-W. Han, Y.-G. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 10536-10537.
- [91] Q.-S. Guo, D.-M. Du, J. Xu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 759-762.
- [92] A. Alexakis, J. E. Bäckvall, N. Krause, O. Pamies, M. Dieguez, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 2796-2823.
- [93] T. Jerphagnon, M. G. Pizzuti, A. J. Minnaard, B. L. Feringa, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1039-1075.
- [94] A. Alexakis, J. Vastra, P. Mangeney, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 7745-7748.
- [95] J. F. Teichert, B. L. Feringa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 2486-2528.
- [96] P. K. Fraser, S. Woodward, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 2747-2749.
- [97] A. Alexakis, C. L. Winn, F. Guillen, J. Pytkowicz, S. Roland, P. Mangeney, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 345-348.
- [98] D. Martin, S. Kehrli, M. d'Augustin, H. Clavier, M. Mauduit, A. Alexakis, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 8416-8417.
- [99] D. Martin, S. Kehrli, M. d'Augustin, H. Clavier, M. Mauduit, A. Alexakis, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 8416-8417.
- [100] H. Clavier, L. Coutable, J.-C. Guillemin, M. Mauduit, *Tetrahedron: Asymmetry* **2005**, 16, 921-924.
- [101] H. Clavier, J.-C. Guillemin, M. Mauduit, *Chirality* **2007**, 19, 471-476.
- [102] Y. Matsumoto, K. Yamada, K. Tomioka, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 4578-4581.
- [103] T. Moore, M. Merzouk, N. Williams, *Synlett.* **2008**, 21-24.
- [104] T. Uchida, T. Katsuki, *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 4741-4743.
- [105] P. L. Arnold, M. Rodden, K. M. A. C. Scarisbrick, A. J. Blake, C. Wilson, *Chem. Commun.* **2004**, 1612-1613.
- [106] I. J. B. Lin, C. S. Vasam, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 642-670.
- [107] J. C. Y. Lin, R. T. W. Huang, C. S. Lee, A. Bhattacharyya, W. S. Hwang, I. J. B. Lin, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3561-3598.
- [108] J. C. Garrison, W. J. Youngs, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 3978-4008.

- [109] P. de Fremont, N. M. Scott, E. D. Stevens, T. Ramnial, O. C. Lightbody, C. L. B. Macdonald, J. A. C. Clyburne, C. D. Abernethy, S. P. Nolan, *Organometallics* **2005**, *24*, 6301-6309.
- [110] P. L. Arnold, *Heteroatom Chemistry* **2002**, *13*, 534-539.
- [111] C. L. Winn, F. Guillen, J. Pytkowicz, S. Roland, P. Mangeney, A. Alexakis, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5672-5695.
- [112] J. J. Van Veldhuizen, J. E. Campbell, R. E. Giudici, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6877-6882.
- [113] K.-S. Lee, M. K. Brown, A. W. Hird, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7182-7184.
- [114] K. M. Brown, T. L. May, C. A. Baxter, A. H. Hoveyda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1097-1100.
- [115] A. O. Larsen, W. Leu, C. N. Oberhuber, J. E. Campbell, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11130-11131.
- [116] Y. Lee, K. Akiyama, D. G. Gillingham, M. K. Brown, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *130*, 446-447.
- [117] H. Clavier, L. Boulanger, N. Audic, L. Toupet, M. Mauduit, J.-C. Guillemin, *Chem. Commun.* **2004**, 1224-1225.
- [118] Die Synthesen der Valin-basierten NHC-Liganden wurden von Kristin Weiss im Rahmen ihres OCIII-Vertiefungspraktikums unter meiner Aufsicht durchgeführt.
- [119] C. Hongfa, H.-L. Su, H. S. Bazzi, D. E. Bergbreiter, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 665-667.
- [120] V. D. Bock, H. Hiemstra, J. H. van Maarseveen, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 51-68.
- [121] J. Andersen, U. Madsen, F. Björkling, X. Liang, *Synlett* **2005**, 2209-2213.
- [122] X. Liang, J. Andersen, S. Bolvig, *Synlett* **2005**, *19*, 2941-2947.
- [123] L. McElwee-White, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3466-3474.
- [124] Y. H. Park, H. R. Ahn, B. Canturk, S. I. Jeon, S. Lee, H. Kang, G. A. Molander, J. Ham, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 1215-1218.
- [125] J. Artacho, P. Nilsson, K. E. Bergquist, O. F. Wendt, K. Wärnmark, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2692-2701.
- [126] F. Leroux, E. Castagnetti, M. Schlosser, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 4693-4699.
- [127] J. Ko, J. Ham, I. Yang, J. Chin, S. J. Nam, H. Kang, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 7101-7106.
- [128] D. J. Upadhyaya, A. Barge, R. Stefania, G. Cravotto, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 8318-8322.

- [129] I. N. Tarabara, A. O. Kas'yan, M. Y. Yarovoi, S. V. Shishkina, O. V. Shishkin, L. I. Kas'yan, *Russ. J. Org. Chem.* **2004**, *40*, 992-998.
- [130] H. Konno, K. Ogasawara, *Synthesis* **1999**, 1135-1140.
- [131] T. Guo, H. Gu, D. W. Hobbs, L. L. Rokosz, T. M. Stauffer, B. Jacob, J. W. Clader, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2007**, *17*, 3010-3013.
- [132] Z.-X. Wang, H.-L. Qin, *Chem. Commun.* **2003**, 2450-2451.
- [133] E. Gomez-Bengoa, N. M. Heron, M. T. Didiuk, C. A. Luchaco, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7649-7650.
- [134] A. W. Hird, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14988-14989.
- [135] G. M. Sheldrick, SHELX-97, Universität Göttingen.