

**BEITRÄGE ZUR WEITERENTWICKLUNG DER OLEFINMETATHESE:
NATURSTOFFSYNTHESE UND NEUE KATALYSATOREN**

vorgelegt von
Dipl. Chem. Nicole Buschmann
aus Kaiserslautern

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

Doktor der Naturwissenschaften
-Dr. rer. nat.-

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

| | |
|------------------|-------------------------|
| Vorsitzender: | Prof. Dr. J. Müller |
| Erster Bericht: | Prof. Dr. S. Blechert |
| Zweiter Bericht: | Prof. Dr. K. Rück-Braun |

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Oktober 2002

Berlin 2002

D 83

ABSTRACT

Ruthenium-katalysierte Dominoprozesse unterschiedlicher Metathesereaktionen, insbesondere die Kombination aus Ringschluss-/Ringöffnungsmetathese, können als Schlüsselschritt zur flexiblen Darstellung heterocyclischer Ringsysteme genutzt werden. Durch Anwendung einer solchen Ringumlagerungsmetathese (RCM/ROM) wurde eine neue enantioselektive Synthese des polyhydroxylierten Indolizidinalkaloids (-)-Swainsonin, ausgehend von einem enantiomerenreinen Oxazolidinon, in einer Gesamtausbeute von 40 % über zwölf Stufen entwickelt. Das besondere Potential dieser atomökonomischen Umlagerung besteht in der Möglichkeit, stereochemische Information aus dem Carbocyclus in den neu gebildeten Heterocyclus bzw. dessen Seitenkette zu transformieren. Durch Variation eines von Trost *et al.* beschriebenen Protokolls konnte das enantiomerenreine Oxazolidinon, das als wichtiges Ausgangsmaterial der Synthese diente, im Grammmaßstab zugänglich gemacht werden. Die Totalsynthese wurde durch Funktionalisierung der terminalen Doppelbindung, Umschätzung auf die unter besonders milden Bedingungen abspaltbare Alloc-Schutzgruppe, Cyclisierung des zweiten Rings und diastereoselektive Dihydroxylierung vervollständigt.

Ruthenium-Komplexe mit N-heterocyclischen (NHC) Liganden haben in letzter Zeit in der Olefinmetathese große Beachtung erfahren. Die vorliegende Arbeit beschreibt die Darstellung neuer Ruthenium-Katalysatoren, die permanent über ihren NHC-Liganden immobilisiert sind. Solche metatheseaktive Komplexe konnten ausgehend von einem geträgerten 1,3-Dimesityl-4,5-dihydroimidazoliumsalz innerhalb weniger Stufen dargestellt werden. Anhand detaillierter Aktivitätsstudien wurde die generelle synthetische Anwendbarkeit dieser Katalysatoren demonstriert. Besondere Beachtung verdient hierbei deren einfache Handhabung. Die Metatheseprodukte können in hoher Reinheit nach einfacher Filtration als dem einzig nötigen Reinigungsschritt isoliert werden. Die hohe Effizienz und Wiederverwendbarkeit der dargestellten Komplexe macht sie besonders als ökonomische Alternativen ihrer homogenen Analoga attraktiv.

Die Einführung einer chelatisierenden *ortho*-Isopropoxy-benzylideneinheit in Ruthenium-Katalysatoren eröffnet die Möglichkeit, Olefinmetathese-Katalysatoren nach beendeter Reaktion durch chromatographische Aufreinigung des Reaktionsgemisches in reiner Form wiederzugewinnen. Diese Stabilisierung geht allerdings mit verlängerten Reaktionszeiten einher. In der vorliegenden Arbeit gelang es, einen neuen, ähnlich stabilen, jedoch wesentlich aktiveren Ruthenium-Initiator in nur drei Syntheseschritten und einer Gesamtausbeute von 53 % darzustellen. Anhand detaillierter Aktivitätsstudien in RCM- und ROM/CM-Reaktionen wurde außerdem die hohe Toleranz dieses Katalysators gegenüber unterschiedlich funktionalisierten Substraten und somit seine generelle synthetische Anwendbarkeit demonstriert. Besondere Beachtung verdienen hierbei die niedrigen Katalysatormengen und kurzen Reaktionszeiten, die zum Umsatz der beschriebenen Substrate bei Raumtemperatur erforderlich sind.

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Siegfried Blechert in der Zeit von Juli 1999 bis Juni 2002 am Institut für Chemie der Fakultät II der Technischen Universität Berlin angefertigt.

DANKSAGUNG

Herrn Prof. Dr. Siegfried Blechert danke ich für die Möglichkeit zur Promotion in seinem Arbeitskreis und die Unterbringung in hervorragend ausgestatteten, modernsten Laboratorien. Insbesondere bedanke ich mich für zahlreiche wertvolle Diskussionen, die sehr große Freiheit und das in mich gesetzte Vertrauen bei der Erstellung dieser Arbeit.

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

Meinen Arbeitskollegen danke ich für ihre Unterstützung und die gute Zusammenarbeit im Labor. Besonders möchte ich in diesem Zusammenhang Michael Grenz, Jan Jiricek, Stefan Mix, Stefan Randl und Dr. Stephan Schürer hervorheben. Für das Korrekturlesen dieser Arbeit bedanke ich mich bei Stefan Randl und Dr. Stephan Schürer.

Ich danke meinen Kooperationspartnern Dr. Stephen Connon, Dr. Simon Gessler, Stefan Randl, Dr. Anke Rückert, Dr. Stephan Schürer und Dr. Hideaki Wakamatsu.

Herrn Dr. Zeisberg danke ich für zahlreiche Diskussionen zu NMR-spektroskopischen Problemen, Herrn Hahn für schnellstmögliche Reparaturen aller Art, Herrn Dr. Höhne für die Aufnahme von Massenspektren, Frau Klose für die IR-Spektren und Frau Becker für die Anfertigung der Elementaranalysen.

Dem Graduiertenkolleg „Synthetische, mechanistische und reaktionstechnische Aspekte von Metallkatalysatoren“ danke ich für mein Doktorandenstipendium.

Mein außerordentlicher Dank gilt meinen Eltern, meinen Freunden und besonders meinen Mitbewohnern „den Hempels“, ohne deren Unterstützung diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

INHALTSVERZEICHNIS

| | | |
|----------|---|-----------|
| I | THEORETISCHER TEIL | 1 |
| 1 | Einleitung | 2 |
| 1.1 | Moderne organischen Synthesechemie | 2 |
| 1.2 | Die Olefinmetathese | 2 |
| 1.2.1 | Stellung in der Organischen Chemie | 2 |
| 1.2.2 | Mechanismus und Katalysatoren | 3 |
| 1.2.3 | Metathesetypen | 4 |
| 1.2.4 | Dominoprozesse verschiedener Metathesearten | 8 |
| 1.2.5 | Metathesereaktionen unter Beteiligung von Dreifachbindungen | 10 |
| 1.2.6 | Jüngste Fortschritte in der Entwicklung von Metathesekatalysatoren auf Ruthenium-Basis | 11 |
| 1.2.7 | Abtrennung und Wiedergewinnung von Metathesekatalysatoren | 13 |
| 1.3 | Aufgabenstellung | 17 |
| 2 | Enantioselektive Synthese des Indolizidinalkaloids (-)-Swainsonin mittels Ruthenium-katalysierter Ringumlagerung | 19 |
| 2.1 | Motivation und Synthesekonzept | 19 |
| 2.2 | Synthese des enantiomerenreinen Metathesevorläufers | 20 |
| 2.3 | Ruthenium-katalysierte Ringumlagerungsmetathese | 21 |
| 2.4 | Funktionalisierung und Cyclisierung zum Indolizidingerüst | 22 |
| 2.5 | Diastereoselektive Bishydroxylierung und Vervollständigung der Synthese | 26 |
| 2.6 | Fazit und Ausblick | 28 |
| 3 | Synthese und Anwendung neuer permanent immobilisierter Olefinmetathese-Katalysatoren | 29 |
| 3.1 | Motivation und Konzept | 29 |
| 3.2 | Synthese eines immobilisierten 4,5-Dihydroimidazoliumsalzes als Ligandenvorstufe | 30 |
| 3.3 | Synthese des immobilisierten Olefinmetathese-Katalysators 39 vom Typ $(PCy_3)(IHMe)Cl_2Ru=CHPh$ (23) | 31 |
| 3.4 | Aktivitätsstudien des immobilisierten Ru-Katalysators 39 in verschiedenen Metathesereaktionen | 31 |
| 3.5 | Synthese des immobilisierten Olefinmetathese-Katalysators 40 vom Typ $(IHMe)Cl_2Ru(=CH-o-O-iPrC_6H_4)$ (26) | 34 |

| | | |
|------------|--|------------|
| 3.6 | Aktivitätsstudien des immobilisierten Ru-Katalysators 40 in Ringschlussmetathesen und Kreuzmetathesen mit elektronenarmen Alkenen | 36 |
| 3.7 | Synthese und Aktivität des immobilisierten Ru-Katalysators 93 | 40 |
| 3.8 | Fazit und Ausblick | 43 |
| 4 | Synthese und Anwendung eines einfach zugänglichen, phosphanfreien Ruthenium-Initiators für die Olefinmetathese | 45 |
| 4.1 | Motivation und Konzept | 45 |
| 4.2 | Synthese des phosphanfreien Olefinmetathese-Katalysators 41 | 46 |
| 4.3 | Aktivitätsstudien des Ru-Katalysators 41 in Ringschlussmetathesen und Ringöffnungs-/Kreuzmetathesen | 47 |
| 4.4 | Fazit und Ausblick | 52 |
| II | EXPERIMENTELLER TEIL | 54 |
| 1 | Allgemeine Bemerkungen | 55 |
| 2 | Versuchsvorschriften und spektroskopische Daten | 58 |
| | zu Kapitel 2.2 | 58 |
| | zu Kapitel 2.3 | 62 |
| | zu Kapitel 2.4 | 63 |
| | zu Kapitel 2.5 | 70 |
| | zu Kapitel 3.2 | 72 |
| | zu Kapitel 3.4 | 74 |
| | zu Kapitel 3.5 | 80 |
| | zu Kapitel 3.6 | 82 |
| | zu Kapitel 3.7 | 85 |
| | zu Kapitel 4.2 | 87 |
| | zu Kapitel 4.3 | 89 |
| III | ANHANG | 105 |
| 1 | Abkürzungsverzeichnis | 106 |
| 2 | Literaturverzeichnis | 108 |

I THEORETISCHER TEIL

1 Einleitung

1.1 Moderne organische Synthesechemie

Eng mit der rasanten Entwicklung diverser Naturwissenschaften verknüpft stieg der Lebensstandard in den industrialisierten Ländern während des letzten Jahrhunderts in hohem Maße. Die organische Chemie ist in diesem Zusammenhang von wesentlichem Einfluss. Die Fähigkeit des organischen Chemikers, funktionale molekulare Einheiten wie z.B. Wirkstoffe, Farbstoffe, Geschmacksstoffe etc. zu synthetisieren, hat erheblich zu dem hohen Standard unseres täglichen Lebens beigetragen. Die moderne organische Synthesechemie trägt erheblich zur Entwicklung der Materialwissenschaften und insbesondere dem Gebiet der „life sciences“ bei. Durch gezielte Synthese definierter oft hochkomplexer Verbindungen können Zusammenhänge zwischen Struktur und Eigenschaften auf molekularer Ebene aufgeklärt werden. Während die organische Synthesechemie bisweilen bemerkenswerte Leistungen erbracht hat, unterliegt sie dennoch dem stetigen Wandel und der ständigen Weiterentwicklung, da viele Probleme wie z.B. die Effizienz und Atomökonomie von Synthesen immer noch nicht gelöst sind.

1.2 Die Olefinmetathese

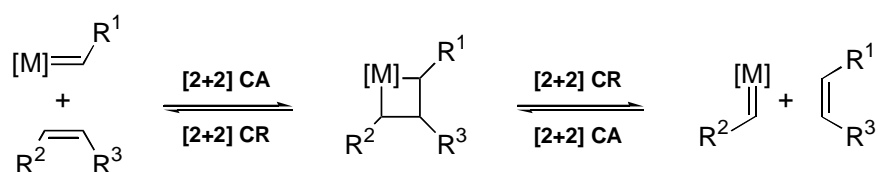
1.2.1 Stellung in der Organischen Chemie

Innerhalb der organischen Synthesechemie kommt der Entwicklung effizienter Methoden zur Knüpfung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen eine besondere Bedeutung zu. Metallkatalysierte Kreuzkupplungsreaktionen sind insbesondere Gegenstand intensiver Forschung. Im Idealfall nimmt eine solche metallorganische Methode einen atomökonomischen, effizienten, hochselektiven und falls möglich, asymmetrischen Verlauf, der durch den Einsatz einer katalytischen Menge eines definierten Metallkomplexes gewährleistet werden kann. Eine der wichtigsten Reaktionen dieser Art ist die Olefinmetathese. Ihre Ursprünge reichen bis auf die Entdeckung zurück, dass Katalysatoren vom Ziegler-Typ nicht nur die Polymerisation von Olefinen unter sehr milden Reaktionsbedingungen ermöglichen, sondern ebenfalls einen mechanistisch vollkommen anderen Prozess, den wechselseitigen Austausch von Alkyliden-Einheiten, katalysieren. Da ein solcher Prozess eine Doppelbindungsspaltung sowie eine Doppelbindungsknüpfung beinhaltet, wird er heute im allgemeinen als Olefinmetathese bezeichnet. Der Ausdruck „Metathese“ wurde von Calderon geprägt und geht auf das griechische μεταπιδημι

(metatithemi = dazwischen bringen) zurück.¹ Die Olefinmetathese war zu Beginn auf wenige, unfunktionalisierte Alkene beschränkt und fand nur industrielle Anwendung. Nach den Erfolgen der Entwicklung maßgeschneiderter Katalysatoren emanzipierte sie sich von ihren Ursprüngen der Polyolefinchemie zu einem eigenen Forschungsgebiet.

1.2.2 Mechanismus und Katalysatoren

Die Olefinmetathese ist eine C-C-Verknüpfungsreaktion, in der formal die Alkylidenreste zweier Olefine ausgetauscht werden.² Der allgemein akzeptierte Verlauf dieser Reaktion besteht aus einer Abfolge formaler [2+2]-Cycloadditions- und Cycloreversionssequenzen zwischen einer nicht aktivierten C-C-Doppelbindung und einem Metallcarbenkomplex, wobei Metallcarben- und Metallacyclobutan-Zwischenstufen durchlaufen werden (Schema 1).³ Mit Ausnahme von intramolekularen Reaktionen verläuft die Reaktion im allgemeinen nicht stereoselektiv, d.h. es werden *E/Z*-Gemische gebildet. Durch die Reversibilität aller Einzelschritte ergibt sich für die Olefinmetathese eine thermodynamisch kontrollierte Gleichgewichtseinstellung, die sich in der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches von Substraten und Produkten widerspiegelt. Um Metathesereaktionen effektiv zu gestalten, ist es notwendig, dieses Gleichgewicht zu stören und in die gewünschte Richtung zu verschieben. Dies kann je nach Metatheseart auf verschiedene Weisen erfolgen.



Schema 1. Das Prinzip der Olefinmetathese (CA = Cycloaddition, CR = Cycloreversion).

Im Unterschied zu den meisten klassischen metallorganischen C-C-Verknüpfungsmethoden, die auf polarisierte Heteroatom-Kohlenstoffbindungen angewiesen sind, verwendet die Olefinmetathese nichtaktivierte, ungesättigte C-C-Bindungen, die unter einer Vielzahl von Reaktionsbedingungen inert sind. Sie können somit als latente Reaktanden dienen, die an einer ganz bestimmten Stelle einer Synthese katalytisch aktiviert werden, ohne dass Schutzgruppenmanipulationen notwendig sind, und im Verlauf der Synthese weiter funktionalisiert werden.

Die erste Generation von Katalysatoren waren für Anwendungen in der organischen Synthesechemie kaum geeignet. Bei den verwendeten heterogenen (z.B. MoO₃/CoO/Al₂O₃) bzw. homogenen (z.B. WCl₆/Bu₄Sn; WOCl₄EtAlCl₂) Multikomponentensystemen war die genaue Struktur der aktiven Spezies meist unbekannt. Aufgrund ihrer stark Lewis-sauren und

alkylierenden Eigenschaften zeichneten sie sich zwar durch hohe Aktivität, allerdings auch durch schlechte Kontrollierbarkeit ihrer Reaktivität und geringe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen aus. Anwendungen blieben im wesentlichen auf industrielle Produktion wenig funktionalisierter Polymere beschränkt.

Erst die Entdeckung von Metallalkyidenkomplexen⁴, die erstmals hohe Aktivität und gute Toleranz gegenüber einigen funktionellen Gruppen in sich vereinigten, leitete die Entwicklung einer neuen Generation von Katalysatoren ein. Insbesondere seit der kommerziellen Verfügbarkeit der von Grubbs *et al.* entwickelten Rutheniumkatalysatoren⁵ **1** (Fluka Reagenz des Jahres 1998) und **2**, sowie der von Schrock *et al.* dargestellten Molybdänkomplexe⁶ **3** und **4** (Abbildung 1) begann sich die Olefinmetathese in der organischen Synthese als milde C-C-Verknüpfungsreaktion zu etablieren.

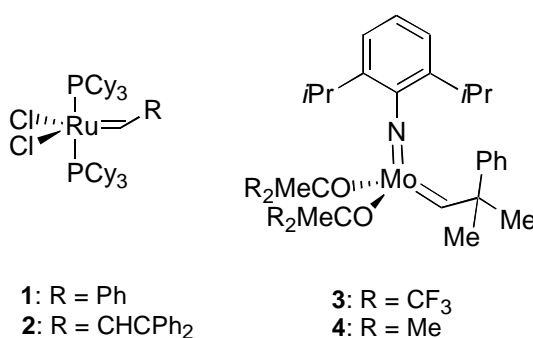


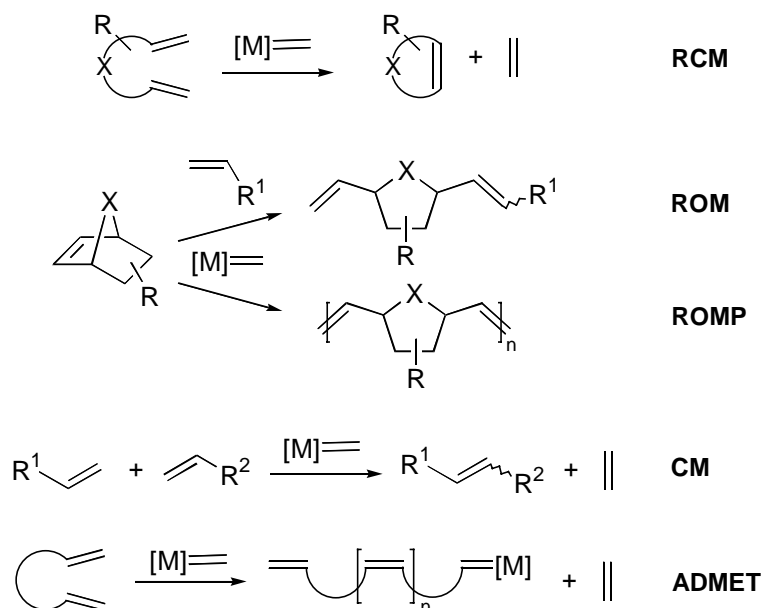
Abbildung 1. Klassische Metathesekatalysatoren für die Olefinmetathese.

Die in Abbildung 1. gezeigten Katalysatoren **1** und **3** ergänzen sich in ihrer Reaktivität und Stabilität. Der Schrock-Komplex **3** zeichnet sich durch eine deutlich höhere Aktivität verglichen mit dem Grubbs-Komplex **1** aus und ermöglicht auch die Umsetzung substituierter, sterisch gehinderter Substrate. Die mit der Verwendung von **3** einhergehenden Nachteile sind seine extreme Empfindlichkeit gegenüber Luft und Feuchtigkeit und seine geringe Toleranz gegenüber polaren funktionellen Gruppen. Der Grubbs-Komplex **1** ist in Gegenwart vieler funktioneller Gruppen (Ketone, Ether, Ester, Amide) einsetzbar und besitzt eine bemerkenswert gute Stabilität gegenüber Luft und Feuchtigkeit. Es sind nicht zuletzt diese Eigenschaften, die ihm und der Olefinmetathese große Popularität in der organischen Synthesechemie verschafften.²

1.2.3 Metathesetypen

Man unterscheidet in der Olefinmetathese diverse Metathesetypen. Sie kann eingeteilt werden in die ringschließende Metathese (*ring closing metathesis*, RCM), die Ringöffnungsmetathese (*ring opening metathesis*, ROM) bzw. die Ringöffnungsmetathesepolymerisation (*ring*

opening metathesis polymerization, ROMP), die Kreuzmetathese (*cross metathesis*, CM), sowie die acyclische Dien-Metathesepolymerisation (*acyclic diene metathesis polymerization*, ADMET) (Schema 2).



Schema 2. Olefinmetathese: RCM, ROM, ROP, CM und ADMET.

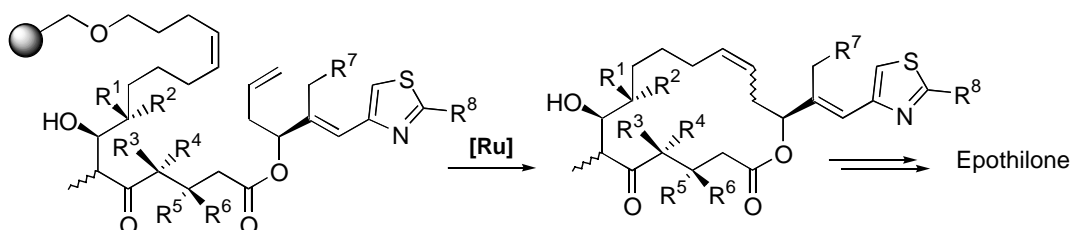
ring closing metathesis

Die in der organischen Synthesechemie am häufigsten angewandte Metathesereaktion ist die Ringschlussmetathese, in der ein acyclisches α,ω -Dien intramolekular cyclisiert wird. In diesem Fall ist die Reaktion entropisch getrieben, da aus einem Substrat zwei Produktmoleküle entstehen. Ist eines der Produkte Ethylen oder ein anderes flüchtiges Olefin wie z.B. Propylen, wird das Gleichgewicht zusätzlich durch das Entweichen dieser leicht flüchtigen Komponente zur Produktseite verschoben.

Das synthetische Potential der RCM ist in einer Vielzahl von Anwendungen zur Konstruktion kleiner, mittlerer und großer Ringe, die in den angegebenen Reviewartikeln zusammengefasst sind, demonstriert worden.²

Ein besonders hervorzuhebendes Beispiel, das das enorme synthetische Potential der RCM verdeutlicht, ist die Anwendung einer „Cyclisierungs-Abspaltungs-Strategie“ in der Festphasensynthese von Epithilongrundkörpern (Schema 3).⁷ Der Aufbau eines Substrates mittels Synthese an fester Phase beinhaltet generell einen zusätzlichen Schritt, die Abspaltung vom polymeren Träger. In dem hier vorgestellten Beispiel wird dieses Problem auf elegante Weise gelöst, da durch RCM der Epithilongrundkörper cyclisiert und gleichzeitig von der festen Phase abgespalten wird. Die weitere Derivatisierung zu den entsprechenden

Epothilone erfolgte in Lösung. Die dazu entwickelte Methodologie wurde zur Herstellung einer Bibliothek von Epothilonanaloga verwendet, durch die es gelang, die Pharmakophore dieses vielversprechenden Antitumorwirkstoffes durch chemische Synthese im Detail zu charakterisieren. Das Prinzip der RCM wurde in einer Reihe weiterer Synthesen an fester Phase demonstriert.⁸

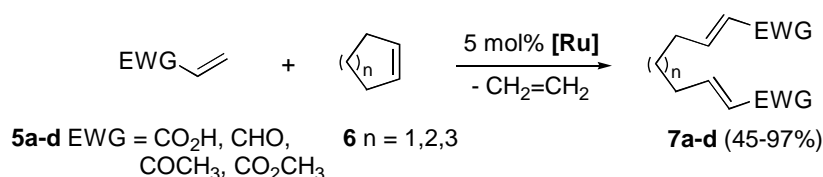


Schema 3. Anwendungen der RCM zur Synthese einer Epothilonbibliothek.

ring opening metathesis and ring opening metathesis polymerization

Der umgekehrte Prozess der Ringschlussmetathese wird als Ringöffnungsmetathese bezeichnet. Je nach Variation der Reaktionsbedingungen können gespannte Cycloalkene geöffnet und durch Abfangreaktion mit einem Kreuzmetathesepartner zu monomeren Diolefinen umgesetzt werden (ROM)⁹ oder durch Reaktion mit weiteren Substratmolekülen polymerisiert werden (ROMP).¹⁰ In beiden Fällen werden in der Regel gespannte Cycloalkene umgesetzt, so dass die frei werdende Ringspannung eine starke Triebkraft für die Reaktion liefert. Da die ROMP jedoch oftmals eine Nebenreaktion der ROM darstellt und sie zudem mit der RCM konkurriert, findet man die meisten synthetischen Anwendungen in Kombination mit Folgereaktionen, die das Ringöffnungsprodukt dem Gleichgewicht entziehen. Eine elegante Kombination aus ROM und [3, 3]-sigmatroper Umlagerung gelang in der Synthese von (+)-Asteriscanolid.¹¹

Erst in jüngster Zeit wurde gefunden, dass ungespannte Cycloolefine von Typ **6** (z.B. Cyclohexen) mittels besonders reaktiver β -Carbonyl-Rutheniumcarben-Intermediate, zugänglich aus Metathese von Ruthenium-Präkatalysatoren mit α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen vom Typ **5** (z.B. Acrylsäure), zu acyclischen Dienen vom Typ **7** geöffnet werden können (Schema 4).¹²



Schema 4. ROM/CM ungespannter Cycloalkene, $[\text{Ru}] = (\text{IHMe})\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{=CH-}o\text{-O-}i\text{PrC}_6\text{H}_4)$.

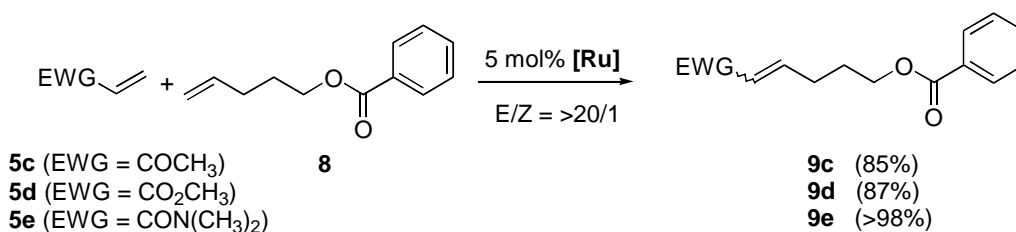
Dieses Reaktionsprinzip konnte ebenso erfolgreich auf diverse Heterocyclen angewendet werden.

Die ROMP gehört nach wie vor zu den industriell wichtigsten Anwendungen der Olefinmetathese. Das *Hüls-Vestenamer-Verfahren*¹³ zur Polymerisation von Cycloocten und der *Norsornex-Prozess*¹⁴ zur Polymerisation von Norbornen seien hier beispielhaft erwähnt.

cross metathesis and acyclic diene metathesis polymerization

Die intermolekulare Variante der Olefinmetathese, die sich besonders für terminale Alkene eignet, wird als Kreuzmetathese (CM) bezeichnet. Über denselben Prozess sind durch Kreuzmetathese zwischen acyclischen terminalen Dienen lineare Polymere darstellbar (ADMET).¹⁵ Die Konkurrenz zwischen RCM und ADMET ist in gewissem Maße durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen, wie Konzentrationsverhältnisse als auch durch konformative Zwänge im Substrat beeinflussbar. Eine klassische industrielle Anwendung stellt in diesem Zusammenhang der *Phillips-Triolefin-Prozess*¹⁶ dar, nach dem bereits in den 60er Jahren Propylen zu Ethylen und 2-Buten umgesetzt wurde. Im *Shell-Higher-Olefin-Prozess*¹⁷ (SHOP) werden kurzkettige mit langkettigen Olefinen zum Aufbau von C11- bis C14-Bausteinen umgesetzt.

Einige der Haupthinderungsgründe für den breiten Einsatz der CM in der organischen Synthesechemie sind die bis jetzt noch ungelösten Probleme oftmals unbefriedigender Produkt- und geringer Stereoselektivitäten. Generell können in der CM zweier unterschiedlicher Alkene ebenfalls Homodimere entstehen. Erst in jüngster Zeit führte ein erneutes Interesse auf diesem Gebiet zur Entwicklung neuer selektiver Kreuzmetathesen.¹⁸ Kreuzmetathesen zwischen stark elektronenarmen Olefinen vom Typ **5** mit elektronisch neutralen Olefinen wie 4-Pentenylbenzoat (**8**) zeigten bemerkenswerte *E*-Selektivitäten bei gleichzeitig hoher Produktselektivität (Schema 5).^{18k, l}



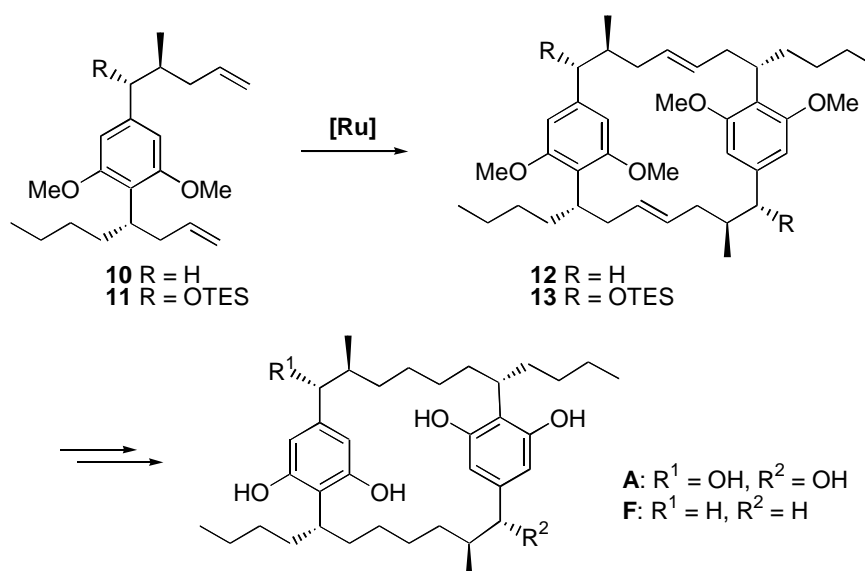
Schema 5. Selektive Kreuzmetathesen, **[Ru]** = (IHMe)₂Ru(=CH-*o*-O-*i*PrC₆H₄).

Der Einsatz polymergebundener Ruthenium-Alkylidenkomplexe in CM mit elektronenarmen Alkenen ist ein Aspekt der vorliegenden Arbeit. Da für diese Umsetzungen mittels

polymergebundener Katalysatoren eine lange Lebensdauer der reaktiven Spezies erforderlich ist, gelten sie als besonders anspruchsvoll und wurden bisher nicht beschrieben.

Ein beeindruckendes Beispiel der Anwendung der CM in der Naturstoffsynthese, das ebenso die reversible Natur dieses Prozesses widerspiegelt, wurde von Smith, III *et al.* in der Synthese der (-)-Cylindrocyclophane **A** und **F** demonstriert (Schema 6).¹⁹

Von sieben möglichen dimeren Produkten, ausgehend von **10** und **11**, wurden selektiv **12** und **13**, durch „Kopf-Schwanz-Verknüpfung“ gebildet. Es wurden weder „Kopf-Kopf-Verknüpfungen“ noch die Bildung von *Z*-Alkenen beobachtet. Durch die Reversibilität der CM ist es möglich, das thermodynamisch stabilste Kreuzungsprodukt, wie im vorliegenden Falle **12** bzw. **13**, zu erhalten.



Schema 6. CM in der Synthese der Cylindrocyclophane **A** und **F**.

Generell sind die elektronischen, sterischen und chelatisierenden Einflüsse auf das Zustandekommen des gebildeten *E/Z*-Isomerengemisches jedoch nur unbefriedigend geklärt und das Problem der *E/Z*-Selektivität ist immer noch weitgehend ungelöst.

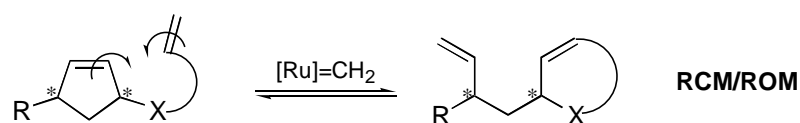
1.2.4 Dominoprozesse verschiedener Metathesearten

Da bei Metathesereaktionen Doppelbindungen zur Reaktion gebracht werden und notwendigerweise wieder Doppelbindungen generiert werden, eignen sich die verschiedenen Metathesetypen prinzipiell, in Dominoprozessen hintereinandergeschaltet zu werden. Die ROM bezieht ihre Triebkraft wie schon erwähnt im allgemeinen durch die freiwerdende Ringspannung und wird meist zur Herstellung von Polymeren durch ROMP genutzt. Durch

geschickte Kombination dieser Reaktion mit einem Prozess wie der CM bzw. der RCM kann die Polymerisation jedoch zurückgedrängt bzw. unterdrückt werden.

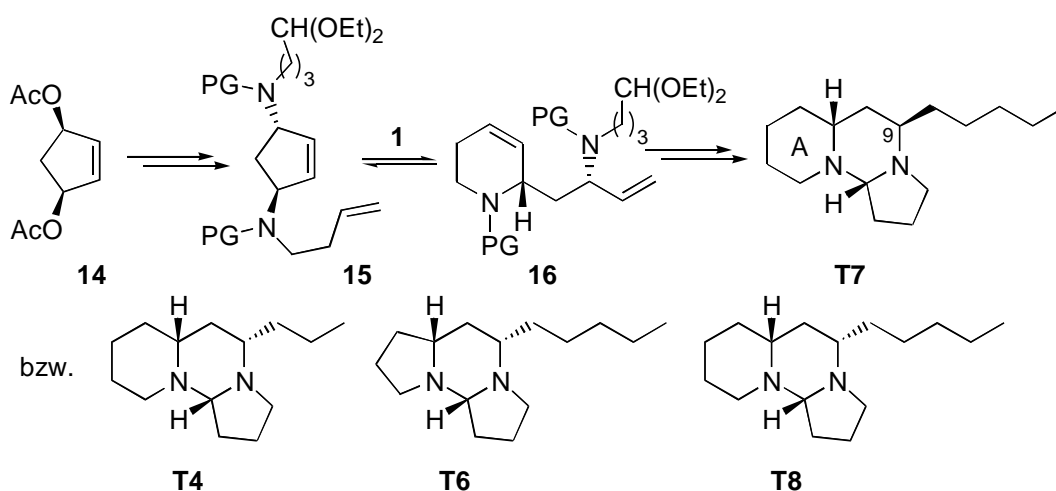
Besonders attraktiv erscheinen hierbei die Verknüpfungen aus RCM/ROM, RCM/ROM/CM und RCM/ROM/RCM, da man bei diesen Tandemprozessen einen hohen Zuwachs an Komplexität innerhalb eines Schrittes erzielen kann.

Ein weiterer besonders attraktiver Aspekt der RCM/ROM, der als eleganter Lösungsweg für komplizierte synthetische Fragestellungen in der Syntheseplanung genutzt werden kann, ist die Möglichkeit, stereochemische Information von einem Ring in den neu gebildeten bzw. dessen Seitenkette zu verschieben (Schema 7).



Schema 7. Ringumlagerung: Kombination aus RCM/ROM.

Derzeit existieren einige wenige Anwendungen des Prinzips der atomökonomischen Ringumlagerungsmetathese (RCM/ROM) in Naturstoffsynthesen.²⁰ Die Synthese der Tetraonerine **T4**, **T6**, **T7** und **T8** (Schema 8: dargestellt für **T7**) stellt dieses Konzept als strategischen Schlüsselschritt beispielhaft unter Beweis.^{20a} Die Alkaloide vom Typ der Tetraonerine (**T1-T8**) unterscheiden sich in der Stereochemie am Kohlenstoffzentrum C-9, der Länge der Seitenkette, die sich an diesem Zentrum befindet, und in der Größe des Ringes A.



Schema 8. RCM/ROM als Schlüsselschritt in der Synthese der Tetraonerine **T4**, **T6**, **T7** und **T8**.

Durch eine Sequenz aus enantioselektiver Palladium-vermittelter allylischer mono-Aminierung und Mitsunobureaktion (**T7**), bzw. doppelt Palladium vermittelter

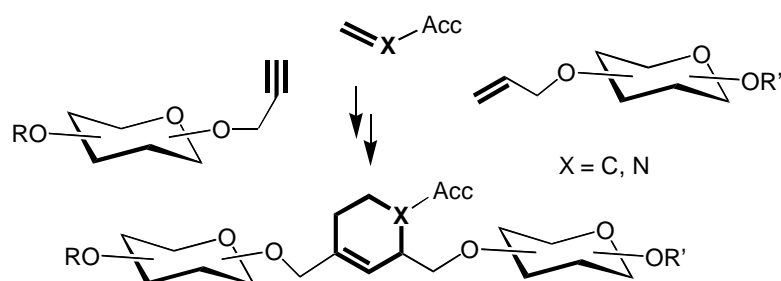
Aminierung (**T4**, **T6**, **T8**) konnten die entsprechenden Metathesevorläufer vom Typ **15** mit unterschiedlicher Stereochemie ausgehend von **14** aufgebaut werden. Mittels Ringumlagerungsmetathese konnten die Heterocyclen vom Typ **16** in hohen Ausbeuten dargestellt werden. Durch Vervollständigung der Synthese zu **T4**, **T6**, **T7** und **T8** gelang es, die hohe Flexibilität des vorgestellten Synthesekonzeptes zu demonstrieren.

Die Untersuchung des großen Potentials dieses Prinzips (RCM/ROM) ist ein Teilbereich der vorliegenden Arbeit. Sie diente als Schlüsselschritt zur Totalsynthese des Indolizidin Alkaloids (-)-Swainsonin.

Des Weiteren wurden Tandemmetathesen aus der Kombination mehrerer ringschließender²¹ und aus ringschließender, ringöffnender und gekreuzter Metathese²² beschrieben.

1.2.5 Metathesereaktionen unter Beteiligung von Dreifachbindungen

Neben C-C-Doppelbindungen können in der Olefinmetathese auch C-C-Dreifachbindungen zur Reaktion gebracht werden. In der sogenannten In-En-Metathese wird aus einem Alkin und einem Alken atomökonomisch ein 1,3-Dien aufgebaut. Eine äußerst elegante Anwendung fand dieses Prinzip beispielhaft in der kurzen Synthese von (\pm)-Differolid.²³ Neben intramolekularen ringschließenden Reaktionen wurden auch gekreuzte Metathesen unter Beteiligung von Dreifachbindungen beschrieben. Im Zuge systematischer Untersuchungen zu Kreuzmetathesen wurde von Blechert *et al.* erstmals über eine neue flexible Kreuzkupplung berichtet, in der mittels Kupplung von monosubstituierten Alkinen und terminalen Alkenen 1,3-disubstituierte Butadiene aufgebaut werden können.²⁴ Als Triebkraft dieser Reaktion wird die Ausbildung eines konjugierten Diens angenommen. Die erhaltenen 1,3-Diene lassen sich nachträglich z.B. durch Diels-Alder Reaktion modifizieren. So konnten z.B. in nur zwei Syntheseschritten komplexe Pseudooligosaccharide aus drei Bausteinen in kombinatorischer Weise aufgebaut werden (Schema 9).^{24d}

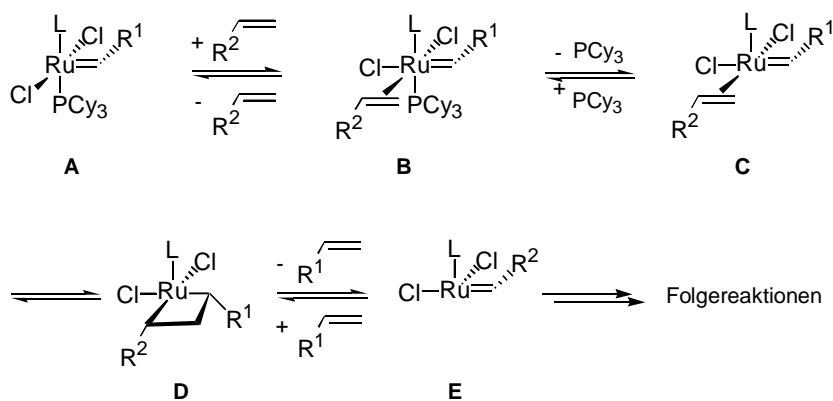


Schema 9. Anwendung der In-En Kreuzmetathese zum kombinatorischen Aufbau von Pseudooligosacchariden.

Die Flexibilität der gekreuzten In-En-Metathese wurde ebenfalls an fester Phase demonstriert.^{24b, c, e}

1.2.6 Jüngste Fortschritte in der Entwicklung von Metathesekatalysatoren auf Ruthenium-Basis

Auf die zahlreichen Anwendungen der von Grubbs *et al.* entwickelten Rutheniumcarbenkomplexe **1** bzw. **2**, die als Präkatalysatoren ein lawinenartiges Interesse an der Transformation der Metathese auslösten, folgte eine Vielzahl von Weiterentwicklungen von Metathesekatalysatoren auf Ruthenium-Basis.²⁵ Eine Reihe systematischer Studien, die in den aktuellen Reviewartikeln der Metathese zusammengefasst sind,² verdeutlichen den Einfluss der Ligandensphäre auf die katalytische Aktivität des fünffach koordinierten 16-Elektronenkomplexes.



Schema 10. Vorgeschlagener dissoziativer Mechanismus für Katalysatoren vom „Grubbs-Typ“ (L = NHC bzw. PCy₃).

Anhand dieser Studien konnte der Effekt der Phosphanliganden auf die katalytische Aktivität verdeutlicht werden. Es konnte gezeigt werden, dass ein dissoziativer Mechanismus (die Dissoziation einer der beiden Phosphan-Liganden, Schema 10, **B** → **C**) für den dominierenden Reaktionsweg der Katalyse von **A** verantwortlich ist.²⁶ Nicht eindeutig geklärt ist jedoch die Frage, ob diese Dissoziation vor oder nach der Bindung des Alkens erfolgt. Da der substituierte Carbenkomplex **E** (R²≠H) über einen bimolekularen Mechanismus (Dimerisierung) zerfällt und die sterischen und elektronischen Eigenschaften des verbleibenden Liganden (L) einen entscheidenden Einfluss auf die Eigenschaften dieser reaktiven Zwischenstufen ausüben, war die Entwicklung von Rutheniumkatalysatoren, in denen einer der Phosphanliganden durch einen sterisch anspruchsvolleren und Lewis-basischeren Liganden ausgetauscht ist, vorgezeichnet.

Die Einführung *N*-heterocyclischer Carbene

N-Heterocyclische Carbene (NHCs) erfüllten diese Voraussetzungen.²⁷ Sie sind in der Homogenkatalyse als Ergänzung und Alternative zu den weitverbreiteten Phosphanliganden etabliert.²⁸ Die Arbeitsgruppe von Herrmann berichtete als erste über den Einsatz von Ruthenium-Alkylidenverbindungen mit NHCs als Liganden in der Metathese (**17-19**).²⁹ Der gewünschte synergetische Effekt resultierte jedoch erst aus der Kombination eines NHC-Liganden mit einem koordinativ labilen Fragment. Solche gemischten Carbenkomplexe wurden gleichzeitig von drei unterschiedlichen Arbeitsgruppen (Nolan, Herrmann und Grubbs) entwickelt (Abbildung 2).³⁰

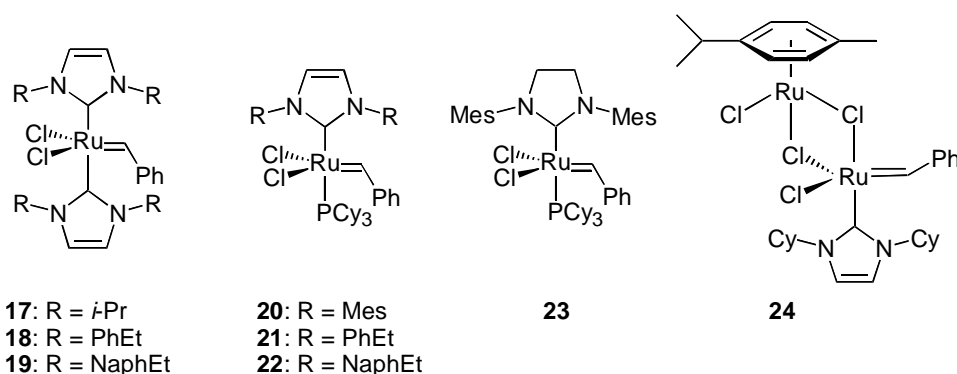


Abbildung 2. Metathesekatalysatoren mit NHC-Liganden.

Ergebnisse von kalorimetrischen und Kristallstruktur-Untersuchungen ergaben, dass der NHC-Ligand mit R = Mes näher am Metallzentrum als PCy₃ koordiniert ist und die resultierenden Carbenintermediate somit effektiv gegen bimolekularen Zerfall abschirmt sind. Die NHC-Ru-Bindung wird formal als Einfachbindung aufgefasst, da der Ligand zwar als starker σ -Donor fungiert, aber kaum π -Akzeptoreigenschaften aufweist.

Besonders der leistungsfähige Grubbs Katalysator der „zweiten Generation“ **23**³¹ ermöglichte der Metathese und damit auch der präparativen organischen Chemie mit seiner den „klassischen“ Grubbs Katalysator **1** deutlich übersteigenden Aktivität neue Wege. Der Zugang zu tri- und tetrasubstituierten Doppelbindungen mittels RCM und seine darüber hinaus hohe Aktivität in Kreuzmetathesen zwischen geminal disubstituierten und terminalen Olefinen verdeutlichen dieses Potential. Mit der Etablierung dieser neuen Katalysatoren (**20-24**, jedoch insbesondere **23**), die sich einerseits durch sehr hohe Reaktivität und andererseits durch hohe Toleranz gegenüber Luft und Feuchtigkeit sowie einer Vielzahl funktioneller Gruppen auszeichnen, stieg die Bedeutung der Olefinmetathese in der organischen Chemie sehr wesentlich.

1.2.7 Abtrennung und Wiedergewinnung von Metathesekatalysatoren

Ein allgemeines Problem, mit dem man bei der Anwendung der homogenen Katalyse in der präparativen organischen Chemie konfrontiert wird, ist die Befreiung der Reaktionsprodukte von Metallresten der Katalyse. Katalysatorverunreinigungen können zahlreiche Probleme verursachen, von denen hier nur beispielhaft Störungen von Folgereaktionen oder unerwünschte toxikologische Eigenschaften erwähnt sein sollen. Auch die Olefinmetathese unterliegt diesen Problemen, wobei hier im speziellen Olefinisomerisierungen bzw. Zersetzung der Produkte zu nennen sind. Selbst in der Laborpraxis, in der solche Probleme mittels chromatographischer Reinigung adressiert werden, kann die notwendige Abtrennung der meist stark gefärbten Rutheniumverunreinigungen nicht immer befriedigend realisiert werden. In der Literatur sind einige verbesserte Aufarbeitungsmethoden beschrieben, wie z.B. der Einsatz hydrophiler Phosphane,³² bzw. oxidativer Methoden wie der Zusatz von Bleitetraacetat³³ und $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ bzw. DMSO.³⁴ Jedoch kann auch bei diesen Verfahren nicht auf eine Flüssig-Flüssigphasen Extraktion bzw. Chromatographie verzichtet werden. Zudem ist nach einer solchen Aufarbeitung der meist kostbare Katalysator zerstört.

Neben der Abtrennung spielt der Aspekt der Wiedergewinnung, besonders im Hinblick auf technische Anwendungen, eine große Rolle. Eine elegante Lösung stellt diesbezüglich der von Hoveyda *et al.* vorgestellte Komplex **25**³⁵ da.

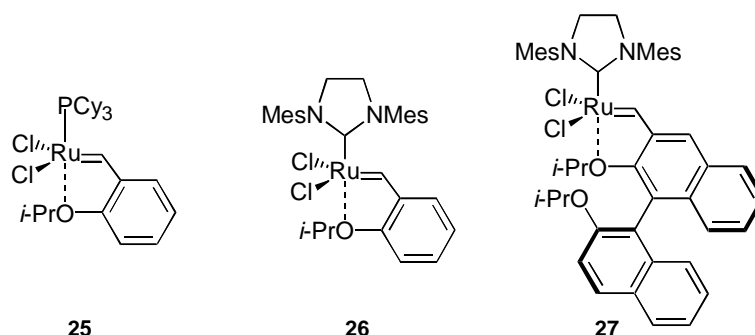


Abbildung 3. Metathesekatalysatoren mit *o*-PrO-Liganden.

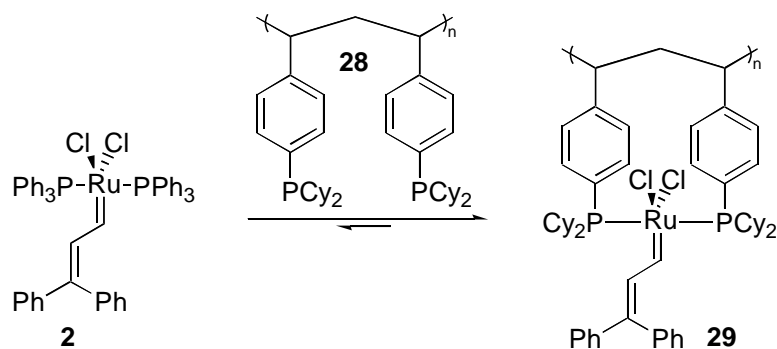
Die chelatisierende ortho-Isopropoxy-Benzylideneinheit kann Substratmolekülen weichen und nach erfolgter Metathese durch Rückfindung des Metallkomplexes den Katalysator regenerieren und im „resting state“ stabilisieren. Diese einzigartige Stabilität äußert sich besonders in der Eigenschaft, ihn mittels säulenchromatographischer Reinigung des Reaktionsgemisches nach erfolgter Metathese vom Produkt abtrennen und unzersetzt wiedergewinnen zu können. Die Übertragung dieses Konzeptes auf Katalysatoren der „zweiten Generation“ bzw. die Einführung *N*-heterocyclischer Carbene in **25** wurde parallel von Blechert *et al.*³⁶ und Hoveyda *et al.*³⁷ beschrieben. Komplex **26** zeichnet sich durch eine

mit **25** vergleichbare Stabilität und einer gegenüber **25** deutlich beschleunigten Initiierungsphase aus. Er erweist sich als deutlich langsamer als **23** und besitzt dennoch eine mindestens vergleichbare bis bessere Leistungsfähigkeit als **23**. So konnten CM mit elektronenarmen Olefinen, insbesondere mit fluorierten Alkenen³⁸ und Nitrilen,¹⁷¹ sowie die schon erwähnte ROM/CM ungespannter 5,6 und 7-gliedriger Carbo- und Heterocyclen^{11b} in guten Ausbeuten bewerkstelligt werden. Basierend auf der Idee, „Chiralität“ in Komplexe der beschriebenen Art **26** einzubringen, gelang Blechert *et al.* die Darstellung des Katalysators **27**.³⁹ Es zeigte sich jedoch, dass bei der RCM von *meso*-Dienen keine chirale Induktion zu beobachten ist. Es konnten nur racemische Cyclisierungsprodukte erhalten werden. Erstaunlicherweise wurde allerdings eine stark erhöhte Reaktivität gegenüber **26** beobachtet. Bei direktem Vergleich stellte sich sogar eine deutlich erhöhte Reaktivität gegenüber dem von Grubbs beschriebenen Komplex **23** heraus.

Systematische Studien auf diesem Gebiet führten zu einer weiterentwickelten Variante dieses Katalysators, dessen Synthese und Potential in diversen Metathesereaktionen in der vorliegenden Arbeit beschrieben werden.

Ein alternatives Konzept stellt die Immobilisierung eines Metathesekatalysators an ein unlösliches Polymer dar. Eine effiziente Abtrennung ist durch einfache Filtration und die Wiederverwendung durch unkompliziertes Waschen und Trocknen des Polymers zu bewerkstelligen. Dieser Ansatz stellt besonders im Hinblick auf die heutzutage standardisiert durchgeführte, automatisierte Parallelsynthese in der pharmazeutischen Forschung, die eine komplikationsfreie Trennung der Reagenzien von den Produkten erfordert, eine favorisierte Lösung dar.

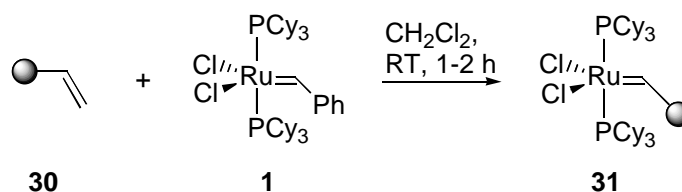
Das erste Beispiel von Grubbs *et al.* beschreibt einen Festphasen-gebundenen Ruthenium-Alkylden-Katalysator **29**, der mittels Ligandenaustausch mit einem Phosphan-funktionalisierten Polystyrolharz **28** geträgert wurde (Schema 11).⁴⁰



Schema 11. Immobilisierung mittels Phosphan-funktionalisiertem Polystyrol.

Der so erhaltene Katalysator **29** erwies sich jedoch als etwa zwei Größenordnungen weniger aktiv als sein Äquivalent in Lösung, was der Entstehung gemischter Phosphankomplexe bei dessen Synthese bzw. dem Auftreten von Chelatisierungseffekten zugeschrieben wird, die durch sehr hohe lokale Konzentration an Phosphanliganden verursacht werden.

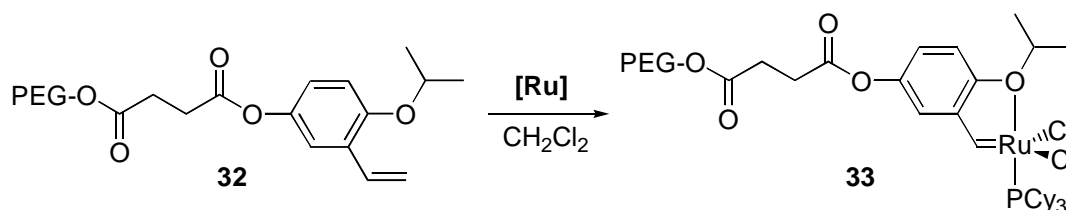
Barrett und Mitarbeiter beschreiben einen „Boomerang-Katalysator“ **31**, der durch Reaktion aus **1** mit Vinylpolystyrol **30** erhalten wurde (Schema 12). Die Trägerung erfolgt hier mittels der Alkylden-Carbeneinheit als Ankergruppe.⁴¹ Im Verlauf des katalytischen Prozesses wird die aktive Katalysatorspezies vom immobilisierten Präkatalysator abgespalten und fungiert in Lösung als homogener Katalysator. Sobald das Substrat in Lösung verbraucht ist, wird der Katalysator wieder von den Styrolgruppen am Harz eingefangen.



Schema 12. Immobilisierung von **1** an Polystyrol.

Die katalytische Wirksamkeit des Polymers geht jedoch schon nach wenigen Einsätzen in der RCM von Diallylmalonat verloren, da der Zerfall der aktiven Spezies in Lösung nicht verhindert werden kann. Die Übertragung dieses Konzepts der Immobilisierung auf den ungesättigten IMes-Rutheniumkomplex (IMes = 1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol-2-yliden) **20** wurde wenig später ebenfalls von Barrett *et al.* vorgestellt.⁴² Nolan *et al.* beschrieb die Immobilisierung von **1**, **20** und **23** an makroporöse Harze mit einer permanent definierten Struktur der Poren durch Anwendung der gleichen Strategie und erhielt ähnliche Resultate.⁴³

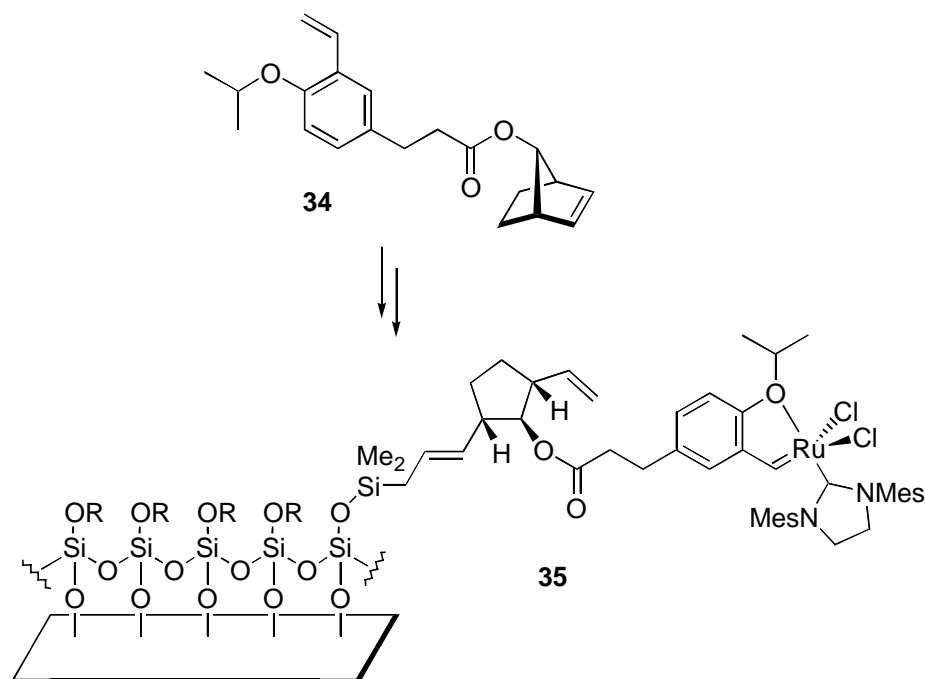
Yao berichtete über einen löslichen, geträgerten Rutheniumkatalysator **33** (vom Typ **25**).⁴⁴ Die Immobilisierung erfolgte ebenfalls über die Alkyldeneinheit, die in diesem Fall durch den Isopropoxystyren-Liganden und einen Bernsteinsäurelinker an einen derivatisierten Poly(ethylenglycol)monomethylether (MeO-PEG) gekuppelt ist (Schema 13).



Schema 13. Immobilisierung von $[\text{Ru}] = \text{25}$ an Poly(ethylenglycol).

Da die katalytische Reaktion unter homogenen Bedingungen durchführbar ist und das Abtrennen des Katalysators durch Fällen mit Diethylether und anschließender Filtration gewährleistet werden kann, kann der entsprechende Katalysator **33** in bis zu acht Zyklen in der RCM von *N*-Allyl-*N*-pent-4-enyl-toluolsulfonsäureamid eingesetzt werden.

Hoveyda *et al.* beschrieb die Trägerung des Komplexes **26** an monolithisches Sol-Gel. Die von ihm angewandte Immobilisierungsstrategie beinhaltet ebenfalls die Trägerung über die Alkylideneinheit. In Gegenwart von Allylchlorodimethylsilan und **26** wird der Ligand **34** einer Sequenz aus ROM/CM unterzogen, wobei der Katalysator nach beendeter Reaktion an der Styreneinheit zum Erliegen kommt. Nach Zugabe des Sol-Gels wurde Komplex **35** in Form grüner Glassproben erhalten (Schema 14).⁴⁵

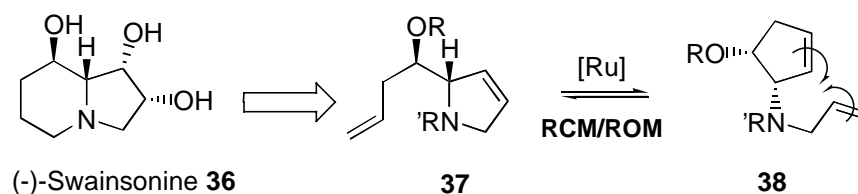


Schema 14. Immobilisierung von [Ru] = **26** an Sol-Gel.

Weiterer Entwicklungsbedarf auf diesem Gebiet führte uns zu einem alternativen Ansatz, Metathesekatalysatoren effizient über den NHC-Liganden zu immobilisieren. Die Synthese und das Potential solcher Katalysatoren werden durch ihre Anwendungen bei verschiedenen Metathesetypen in dieser Arbeit beschrieben.

1.3 Aufgabenstellung

Die erwähnten Dominoprozesse, insbesondere die Kombination aus RCM/ROM, können als Schlüsselschritt zur flexiblen Darstellung heterocyclischer Ringsysteme genutzt werden (Einleitung Kap. 1.2.4, Schema 7). Von besonderem Interesse sind hierbei die Darstellungen substituierter chiraler Pyrrolidin- und Piperidinringsysteme, da sie in der Natur und in der Wirkstofffindung ein häufig anzutreffendes Motiv darstellen. Die Entwicklung eleganter synthetischer Lösungswege für solche oftmals komplizierten synthetischen Fragestellungen ist eines der Hauptanliegen des präparativ arbeitenden organischen Chemikers. Ein besonders attraktiver Aspekt der Kombination aus RCM/ROM in der Synthesepaltung ist die Möglichkeit, stereochemische Information von einem Ring in den nächsten bzw. dessen neu gebildete Seitenkette zu transferieren. Dieses Konzept sollte zur Entwicklung eines effizienten und variablen Zugangs zum enantiomerenreinen polyhydroxylierten Indolizidin (-)-Swainsonin **36** genutzt werden (Schema 15).



Schema 15. RCM/ROM als Schlüsselschritt zur Synthese von (-)-Swainsonin **36**.

Die Einführung *N*-heterocyclischer Carbene in Ruthenium-Alkylidenkomplexe vom Typ **1** führte zur Entwicklung einer neuen Generation von hochaktiven Metathesekatalysatoren wie **20** und **23**. Da der NHC-Ligand während der Reaktion – im Gegensatz zum labilen Phosphanliganden - fest an das Metallzentrum in **23** gebunden bleibt, sollte ein permanent immobilisierter und hoch aktiver Metathesekatalysator erhalten werden, wenn **23** über den NHC-Liganden an einen polymeren Träger fixiert würde (Abbildung 4).

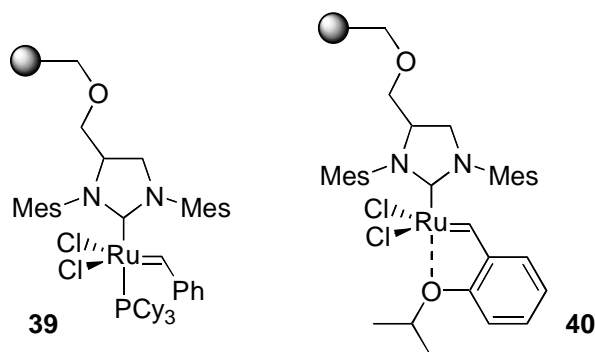


Abbildung 4. Immobilisierte Metathesekatalysatoren **39** und **40**.

Im Hinblick auf den hohen Entwicklungsbedarf effizienter immobilisierter Metathese-Katalysatoren sollte die Synthese und das Potential des festphasengebundenen Katalysators **39** durch Anwendung in verschiedenen Metathesereaktionen geprüft werden. Analog sollte die Synthese des festphasengebundenen Komplexes **40** entwickelt werden. Neben der Immobilisierung sollte vor allem der erstmalige Einsatz eines Festphasen-gebundenen Katalysators in Kreuzmetathesen mit elektronenarmen Alkenen untersucht werden.

Der stabilisierende Effekt des chelatisierenden ortho-Isopropoxy-Benzylidenliganden in Katalysatoren des Typs **26** im Vergleich zu **23** wurde bereits erwähnt. Komplex **26** zeichnet sich in erster Linie durch seine hohe Aktivität in Kreuzmetathesen mit elektronenarmen Alkenen aus. Er erwies sich jedoch als deutlich langsamerer Initiator verglichen mit **23**. Durch die Darstellung von **27** gelang es, die Reaktivität gegenüber **26** und sogar **23** zu steigern. Diese erhöhte Reaktivität veranlasste uns zu systematischen Studien der Effekte des Substitutionsmusters der Isopropoxy-Benzylideneinheit. Alternativen zum Binol-artigen Liganden sind auch deshalb attraktiv, weil dessen aufwendige Mehrstufensynthese das Potential von **27** als praktisch anwendbarem Metathesekatalysator erheblich schmälert.

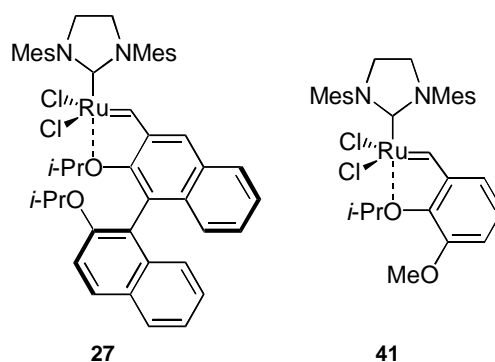


Abbildung 5. Metathesekatalysatoren mit unterschiedlichen Substituenten am *i*-PrO-Liganden.

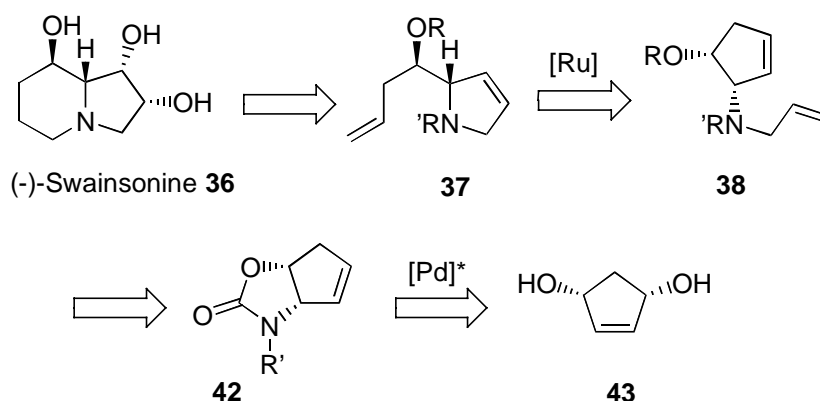
Basierend auf der Idee, einen einfacher zugänglichen, jedoch mindestens vergleichbar aktiven Ruthenium Initiator zu entwickeln, sollte ausgehend von kommerziell erhältlichem *ortho*-Vanilin Komplex **41** (Abbildung 5) dargestellt und dessen Potential in diversen Metathesereaktionen untersucht werden.

2 Enantioselektive Synthese des Indolizidinalkaloids (-)-Swainsonin mittels Ruthenium-katalysierter Ringumlagerung

2.1 Motivation und Synthesekonzept

(-)-Swainsonin wurde erstmals 1973 aus dem Pilz *Rhizoctonia leguminicola*⁴⁶ isoliert und hat seit diesem Zeitpunkt aus biologischer und synthetischer Sicht große Aufmerksamkeit erregt.⁴⁷ Swainsonin wurde als ein effektiver Inhibitor der α -D-Mannosidase und des Glycoprotein-prozessierenden Enzyms Mannosidase II identifiziert.⁴⁸ Es besitzt zudem antimetastatische, antitumor und immuneregulierende Aktivität.⁴⁸ Swainsonin war der erste Inhibitor, der für Tests als Antitumor Präparat ausgewählt wurde und dabei die klinische Phase I erreicht hat. Aufgrund seines äußerst vielversprechenden biologischen Profils wurden zahlreiche Anstrengungen unternommen, eine effektive Synthese dieses Azazuckers zu entwickeln.⁴⁹

Retrosynthetische Analyse des Zielmoleküls zeigt, dass sich **36** auf das Dihydropyrrolidin **37** zurückführen lassen sollte. Das diskutierte Dihydropyrrolidin **37** sollte sich mittels Ruthenium-katalysierter Ringumlagerung aus dem funktionalisierten Cyclopentenderivat **38** darstellen lassen.



Schema 16. Retrosynthetische Analyse von (-)-Swainsonin.

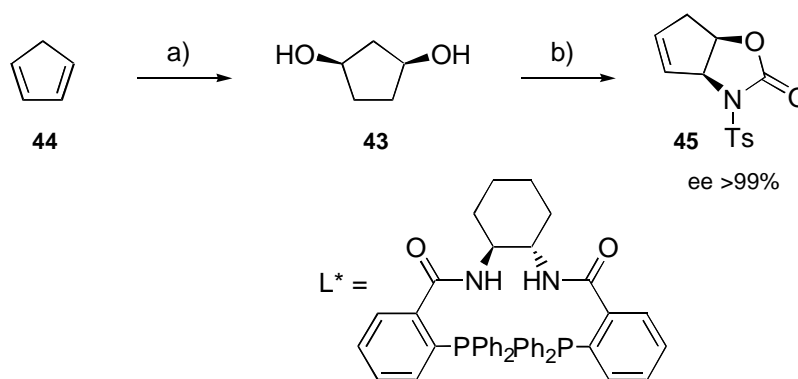
Der enantiomerenreine Metathesevorläufer **38** sollte wiederum aus dem *meso*-Diol **43** mittels von Trost *et al.* beschriebener asymmetrischer Palladium-katalysierter allylischer Aminierung zugänglich sein (Schema 16).

Im Gegensatz zu den meisten beschriebenen Synthesen, die von Substraten aus dem „chiral pool“ ausgehen, wären über die gewählte „Aminierungs-Strategie“ beide Enantiomere von **42** zugänglich.

2.2 Synthese des enantiomerenreinen Metathesevorläufers

Das enantiomerenreine Oxazolidinon **45** diente als chirales Ausgangsmaterial der Synthese. Die Eignung der Palladium-katalysierten Desymmetrisierung von *meso*-Biscarbamaten wurde bereits von Trost *et al.* demonstriert.⁵⁰ Das für die vorliegende Synthese benötigte Carbamat ist *in situ* durch Umsetzung mit 2 Äquivalenten *p*-Toluolsulfonsäureisocyanat und Cyclopent-4-en-1,3-diol (**43**) zugänglich. Das benötigte *meso*-Diol **43** kann durch Diels-Alder Addition von Singulett-Sauerstoff an Cyclopentadien (**44**) und anschließender *in situ* Reduktion synthetisiert werden (Schema 17). Die von Trost beschriebenen allylischen Aminierungen wurden im Milligrammmaßstab (0.1 mmol) bei 0 °C durchgeführt, wobei ein Enantiomerenüberschuss (ee) von >99% erhalten wurde.

Die Übertragung dieses beschriebenen Protokolls auf den Grammmaßstab (70 mmol) gelang zunächst nur mit unbefriedigenden Enantiomerenüberschüssen. Durch den Einsatz von 3 Äquivalenten Triethylamin und der Zugabe der Lösung des chiralen Palladium-Katalysators (2.5 mol %) bei einer Temperatur von -50 °C gelang jedoch die Optimierung des Protokolls und es konnte das gewünschte Oxazolidinon **45** in >97% ee und bis zu 92% Ausbeute erhalten werden. Durch Umkristallisation in Dichlormethan/Hexan konnte der erhaltene Enantiomerenüberschuss auf >99% (57% Ausbeute) erhöht werden. Der verwendete chirale Palladiumkatalysator wurde durch Reaktion des Liganden L* = (1*R*, 2*R*)-(+)-1,2-Diaminocyclohexan-*N,N'*-bis(2'-diphenylphosphinobenzoyl) mit Tris(dibenzyliden-aceton) dipalladium(0) chloroform Komplex in THF erhalten.



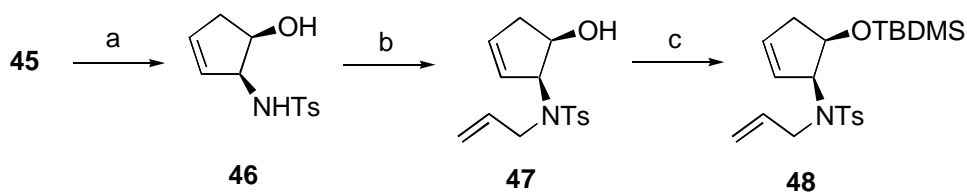
a) O₂, Thioharnstoff, Bengalrosa, hv, MeOH, -50 °C, 3.5 h, 29 %. b) i. TsNCO, THF, 60 °C, 60 min.; ii. NEt₃, -50 °C, PdL*₂ (L* = (1*R*, 2*R*)-(+)-1,2-Diaminocyclohexan-*N,N'*-bis(2'-diphenylphosphinobenzoyl)), 0 °C, 57 % (>99% ee).

Schema 17. Darstellung des enantiomerenreinen Oxazolidinons **45** ausgehend von Cyclopentadien.

Es ist bei der Durchführung der Reaktion im Grammaßstab besonders darauf zu achten, dass die Zugabe der Lösung des Katalysators sehr langsam unter mechanischem Rühren des Reaktionsgemisches erfolgt und nach einer Rührphase von etwa einer Stunde das Reaktionsgemisch äußerst langsam stufenweise über eine Periode von mindestens 5 h erwärmt wird. Eine genaue Temperaturkontrolle, die mittels Kühlung durch einen Kryostaten gewährleistet wurde, und der Zusatz von 3 Äquivalenten Triethylamin erwiesen sich als unerlässlich für die effiziente Führung der Reaktion.

Der Enantiomerenüberschuß wurde mittels chiraler HPLC ermittelt. Bestimmung der optischen Rotation ergab einen Drehwert $[\alpha]_D^{25} = 141.27$ (c : 0.865, CH₂Cl₂) [Lit. (Ref. 50) $[\alpha]_D^{25} = 114$ (c : 2.52, CH₂Cl₂)]. Der Grund für den Unterschied der gemessenen Drehwerte konnte nicht geklärt werden. Die Bestimmung des Schmelzpunktes ergab einen Temperaturbereich von 119-121°C [Lit. (Ref. 50) 121-125°C].

Der Metathesevorläufer **48** konnte ausgehend von **45** durch eine Standardsequenz bestehend aus Carbamathydrolyse, Amidalkylierung und Schützen des sekundären Alkohols als TBDMS-Ether in einer Gesamtausbeute von 95% dargestellt werden (Schema 18).



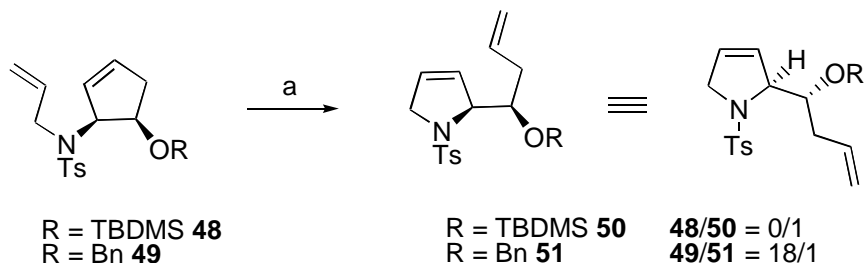
a) KOH, MeOH, 70 °C, 60 min., 98 %; b) CH₂=CHCH₂Br, K₂CO₃, DMF, RT, 12 h, 99 %; c) TBDMSOTf, 2,6-Lutidin, CH₂Cl₂, 98 %.

Schema 18. Darstellung des Metathesevorläufers **48**.

2.3 Ruthenium-katalysierte Ringumlagerungsmetathese

Erste NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten, dass sich **48** innerhalb weniger Minuten mittels Ruthenium-katalysierter Ringumlagerung erfolgreich zum gewünschten Dihydropyrrol **50** umsetzen lässt. Wie in einer ähnlichen Umlagerung gefunden wurde,^{20e} erwies sich auch in diesem Fall der sterisch anspruchsvolle TBDMS-Ether als erforderlich für die vollständige Verschiebung des Gleichgewichts zur Produktseite und somit den erfolgreichen Ablauf der Metathese. Im Gegensatz zum verwendeten TBDMS-Ether **48** wurde durch den Einsatz des analogen Benzylethers **49** nur ein Substrat/Produkt Verhältnis von 18/1 erhalten. Es ist anzunehmen, dass die TBDMS-Schutzgruppe zu erhöhten sterischen Wechselwirkungen im Substratmolekül führt und somit die Produktbildung thermodynamisch begünstigt wird.

Ein Überschuss von Ethylen als Additiv in der Metathese erhöht die Ausbeute und verhindert die Bildung von Nebenprodukten wie z.B. Dimeren.^{20e,f} Wenn die Ringumlagerungsmetathese in einer 0.05 M Lösung von **48** in Dichlormethan mit 5 mol % des kommerziell erhältlichen Grubbs Katalysators **1** und einem Überschuss an Ethylen durchgeführt wurde, konnte eine isolierte Ausbeute von bis zu 98 % erhalten werden (Schema 19).



a) 5 mol % **1**, CH₂=CH₂, CH₂Cl₂, RT, 3 h, 98%.

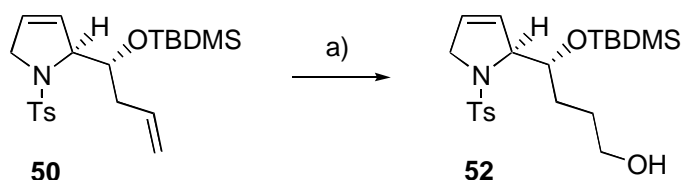
Schema 19. Ringumlagerungsmetathese.

Wurde die verwendete Katalysatormenge auf 1 mol % reduziert, sank die Ausbeute auf 89 %. Zur Entfernung der hochgefärbten Rutheniumverunreinigungen wurden dem Reaktionsgemisch nach vollendeter Reaktion 1.5 Äquivalente Bleitetraacetat (relativ zur eingesetzten Menge des Grubbs Katalysators) zugesetzt und über Nacht bei RT gerührt.³³ Anschließende Filtration über Silicagel und Nachwaschen mit Dichlormethan lieferte das gewünschte Produkt **50** in Form eines farblosen Feststoffs. Die stereochemische Anordnung beider chiraler Zentren bleibt während dieses Umlagerungsprozesses erhalten.

2.4 Funktionalisierung und Cyclisierung zum Indolizidingerüst

Der zweite Ringsschluß zum Aufbau des Piperidinringes erfordert eine selektive Funktionalisierung der terminalen Doppelbindung in **50**. Selektive Hydroborierung mittels 9-BBN und anschließende oxidative Aufarbeitung mit NaOH/H₂O₂ lieferte den terminalen Alkohol **52** in bis zu 83 % Ausbeute (Schema 20). Ein Wechsel des Hydroborierungsreagenzes zu dem reaktiveren BH₃·THF Komplex führte zu einer Verringerung der Ausbeute des Alkohols **52** auf nur noch 44 %. Es ist anzunehmen, dass durch den Einsatz des reaktiveren BH₃·THF Komplex die Selektivität bzgl. der internen und der terminalen Doppelbindung sinkt.

An dieser Stelle ist es wichtig zu erwähnen, dass ohne den Einsatz von Bleitetraacetat zur Entfernung aller Rutheniumverunreinigungen die Hydroborierung ohne Umsatz zum gewünschten Alkohol **52** verlief. Es konnte nur die Zersetzung des Substrates beobachtet werden.

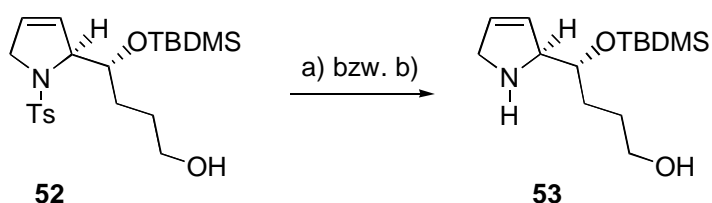


a) i. 9-BBN, THF, 0 °C → 55 °C, 8 h; ii. NaOH/H₂O₂, EtOH, 60 min., reflux, 83 %;

Schema 20. Hydroborierung und oxidative Aufarbeitung zu **52**.

Dieses Beispiel verdeutlicht, dass selbst in der Laborpraxis die notwendige Abtrennung der meist hochgefärbten Rutheniumverunreinigungen nicht immer befriedigend realisiert werden kann und vergegenwärtigt die Notwendigkeit der Entwicklung neuer eleganter Konzepte zur Lösung dieses Problems. Der Einsatz eines weiteren Metalls wie Bleitetraacetat zur oxidativen Zersetzung des Rutheniumkomplexes erscheint in diesem Zusammenhang besonders aus pharmazeutischer sowie ökonomischer und ökologischer Sicht nicht wünschenswert.

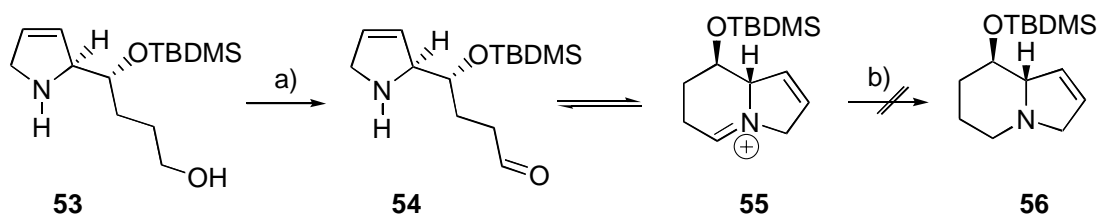
Die auf die Hydroborierung der terminalen Doppelbindung folgende Entschützung der Tosylgruppe von **52** zu **53** mittels Na/Hg und Kaliumhydrogenphosphat als Puffer in Methanol gelang in guten Ausbeuten bis zu 88 %.⁵¹ Detosylierung vermittelt durch Na/Naphthalin verlief weniger selektiv in Ausbeuten von ca. 60 % (Schema 21). Die besten Ausbeuten wurden jedoch durch Entschützung ohne Isolierung des freigesetzten Amins **53** und direktem Einsatz des Rohproduktes in der darauffolgenden Transformation erhalten.



a) Na/Hg, , K₂HPO₄·3H₂O, MeOH, reflux, 120 min., reflux, 88 %. b) Na/Naphthalin, DME/THF, -78 °C, 62 %

Schema 21. Detosylierung zu **53**.

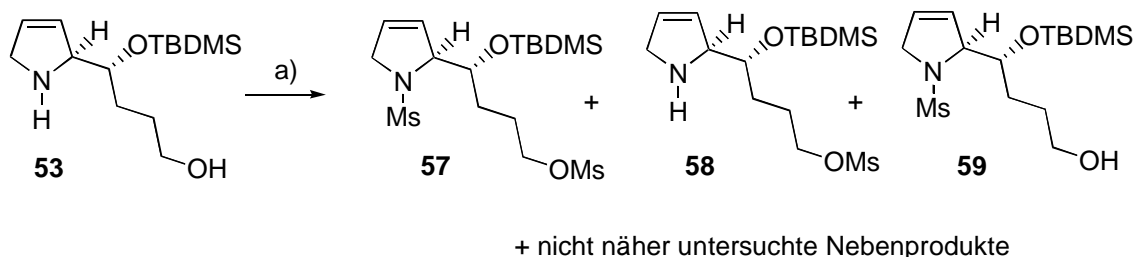
Alle Versuche, die Cyclisierung mittels *in situ* Aktivierung des Alkohols **53** zu induzieren, schlugen fehl. Beispielsweise konnte durch Oxidation des Alkohols **53** mit Py·SO₃ zwar der entsprechende Aldehyd **54** dargestellt werden, die reduktive Aminierung des im Gleichgewicht vorliegenden Iminiumsalzes **55** zu **56** ließ sich jedoch unter schwach sauren Bedingungen nicht realisieren, wie durch NMR-spektroskopische Experimente belegt werden konnte (Schema 22).



a) Py·SO₃, DMSO, 14 h, RT. b) NaBH₃CN, CH₃COOH (PH 6-7), MeOH.

Schema 22. Versuch der Cyclisierung zu **56** über reduktive Aminierung.

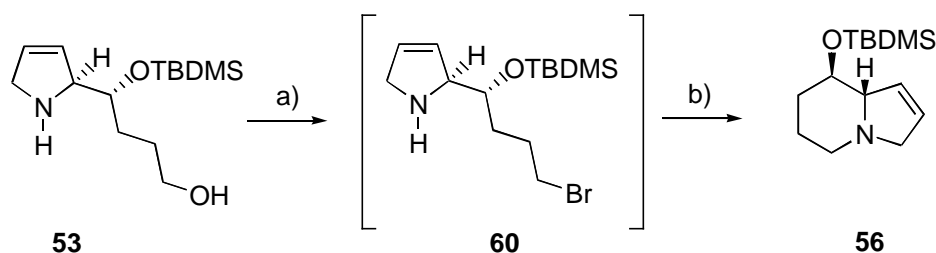
Des weiteren gelang es nicht, die primäre Alkoholfunktion in **53** selektiv zu mesylieren, um eine darauffolgende basenkatalysierte Cyclisierung zu induzieren. Durch DC- und GCMS-Analyse konnte lediglich die Bildung eines Produktgemisches der N- und O-mesylierten Verbindung **57**, der N- oder O-mesylierten Verbindungen **58** und **59**, sowie mehrerer nicht weiter charakterisierter Verbindungen beobachtet werden (Schema 23).



a) MsCl, NEt₃, CH₂Cl₂.

Schema 23. Versuch der selektiven Mesylierung des primären Alkohols in **53**.

Untersuchungen zur Überführung des Alkohols **53** in ein Bromid mit Appels' Reagenz mit anschließender basenkatalysierter Cyclisierung führten zu lediglich 5 % isolierter Ausbeute an **56** (Schema 24).



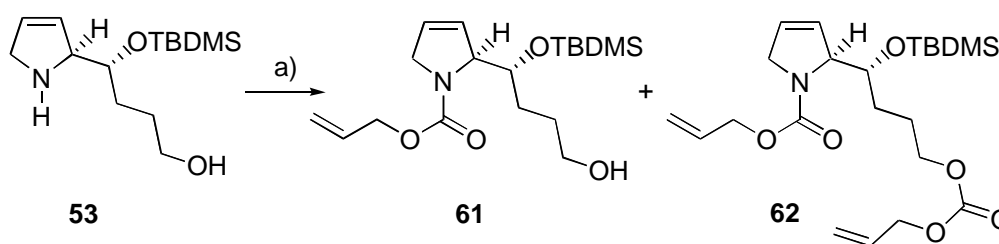
a) PPh₃, CBr₄, Pyridin, CH₂Cl₂, RT, 3 h; b) NEt₃, 14 h, RT, 5 %.

Schema 24. Versuch der Cyclisierung zu **56** über nucleophile Substitution.

Generell beobachtet man nach der Entschützung der Tosylgruppe eine starke Zunahme der Instabilität aller diskutierten Verbindungen. Im Verlauf weiterer Untersuchungen stellte sich heraus, dass der synthetisch angestrebte Bicyclus **56** unter leicht protischen Bedingungen

nicht stabil ist. Selbst Spuren von Silicagel, die nach säulenchromatographischer Reinigung an mit Triethylamin deaktiviertem Silicagel in der Substanz verblieben, reichten aus, **56** innerhalb weniger Stunden zu zersetzen. Diese Beobachtung wurde in der Synthese der bereits literaturbekannten Verbindung **56** von Mukai *et al.* in keiner Weise angedeutet und erschien zunächst überraschend. Die beschriebene Instabilität liefert jedoch eine plausible Erklärung für das Scheitern der oben aufgeführten Cyclisierungsversuche.

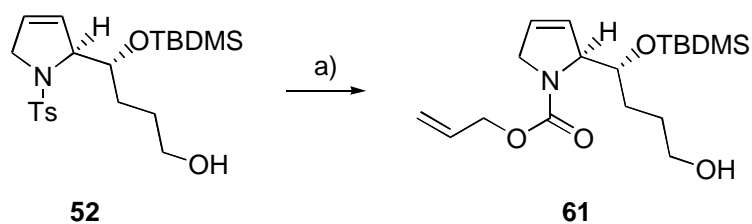
Im weiteren Verlauf der Synthese musste eine Schutzgruppe gefunden werden, die eine besonders milde, selektive Einführung und Entfernung ermöglicht. Gleichzeitig sollte unter abspaltenden Bedingungen eine Induzierung der Cyclisierung realisierbar sein, ohne dass chromatographische Aufreinigung der Reaktionslösung mittels Silicagel erforderlich ist. Die von Kunz *et al.*⁵² entwickelte Allyloxycarbonyl-Schutzgruppe schien diesen Anforderungen gerecht werden zu können. Versuche, **53** selektiv am sekundären Amin durch Einsatz von Chlorarmeisensäure-allylester und Pyridin in Tetrahydrofuran bei 0 °C (Schema 25) zu schützen, lieferten nur mäßige Ausbeuten an **61** von ca. 70 %. Unter den genannten Bedingungen beobachtet man ebenfalls die Bildung von etwa 10-20 % der am N- und O-Terminus geschützten Verbindung **62**.



a) AllocCl, Pyridin, THF, 0 °C → RT, 3 h; 71 % **61**.

Schema 25. Versuch zur selektiven Einführung der Alloc-Schutzgruppe in **53**.

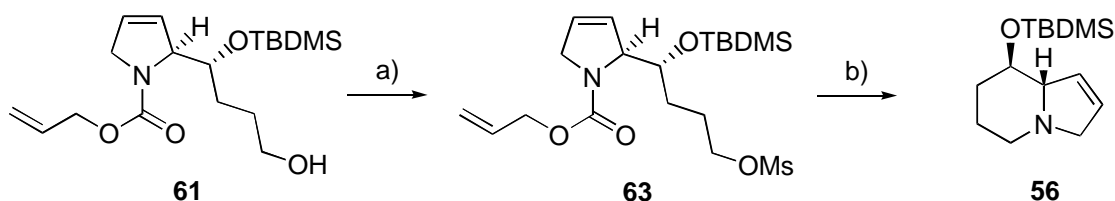
Da das unerwünscht gebildete Carbonat in **62** jedoch weniger stabil gegenüber basisch-hydrolytischen Bedingungen ist als das Carbamat, erschien es sinnvoll, die Schützung in einem Zwei-Phasen-System mit wässrigem Hydroxid als Base zu vollziehen. So gelang es, das Amid **52** zu detosylieren und das Rohprodukt **53**, durch Behandlung mit Chlorarmeisensäure-allylester und sechs Äquivalenten Natriumhydroxid in einem Dichlormethan-Wasser-Gemisch (1/1), selektiv in einer Gesamtausbeute von 89 % als Allylcarbamat **61** zu schützen (Schema 26).



a) i. Na/Hg, $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$, MeOH, reflux, 120 min.; ii. AllocCl, NaOH, CH_2Cl_2/H_2O , RT, 1 h; 89 % **61**.

Schema 26. Selektive Einführung der Alloc-Schutzgruppe.

Darauffolgende Mesylierung des primären Alkohols in **61** lieferte den Cyclisierungsvorläufer **63**. Die Allyloxycarbonyl-Schutzgruppe wurde im Anschluss mit Polymer-gebundenem $Pd(PPh_3)_4$ und Dimedon als „Allylkation-Abfangreagenz“ entschützt und unmittelbare nucleophile Substitution des Mesylates durch das freigesetzte Amin lieferte das Indolizidinderivat **56** in 95 % Ausbeute nach einfacher Filtration an basischem Aluminiumoxid (Schema 27). Der Einsatz von löslichem Palladium(tetrakis-triphenylphosphan) erwies sich an dieser Stelle wegen der schon erwähnten Instabilität von **56** gegenüber Silicagel als nicht praktikabel. Durch Anwendung der unter besonders milden, neutralen Bedingungen abspaltbaren Alloc-Schutzgruppe und dem Einsatz des polymergebundenen Palladium(0)-Reagenzes konnte eine saubere Cyclisierung zu **56** realisiert werden.



a) MsCl, NEt_3 , CH_2Cl_2 , 0 °C, 2 h, 98 %. b) Pd^0 (Polymer-gebunden), NEt_3 , Dimedon, THF, 3 h bei RT, 3 h bei 60 °C, 95%.

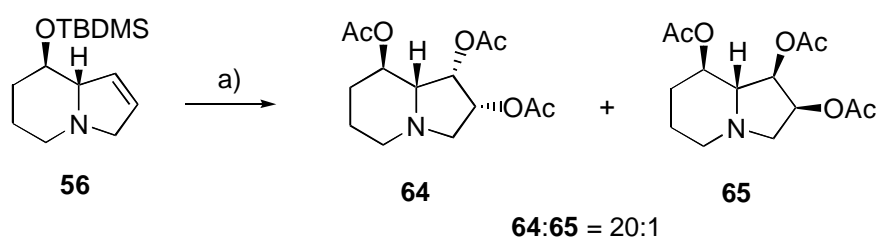
Schema 27. Cyclisierung zum Indolizidinderivat **56**.

2.5 Diastereoselektive Bishydroxylierung und Vervollständigung der Synthese

Zur Vervollständigung der Synthese wurde als nächstes die überraschenderweise nicht triviale Oxidation des Alkens in **56** untersucht. Die Einführung der *cis*-Dihydroxyfunktionalität in der 1- und 2- Position von **56** sollte gemäß eines von Mukai *et al.* publizierten Protokolls erfolgen, in dem eine Selektivität der Bishydroxylierung von 88/12 zugunsten der erwünschten Konfiguration (**64**) durch Einsatz von OsO_4 / NMO in einem Aceton / Wasser-Gemisch bei RT beschrieben wurde.⁵³ Es erwies sich jedoch als unmöglich, diese Ergebnisse zu reproduzieren. Hingegen wurde nach Anwendung des beschriebenen Protokolls, gefolgt

von Desilylierung und Schützen aller Hydroxyfunktionalitäten als Acetat, so gut wie keine Diastereoselektivität beobachtet (Verhältnis von **64/65** = 50/50-42/58). Kürzlich von Carretero *et al.* publizierte Ergebnisse beschreiben ein Diastereomerenverhältnis von 20/80 zugunsten der unerwünschten Konfiguration bei der Dihydroxylierung des sterisch noch anspruchsvolleren TIPS-Analogons von **56**.⁵⁴ Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit unseren eigenen Ergebnissen und lassen keine Selektivität zugunsten des von uns erwünschten Diastereomers erwarten.

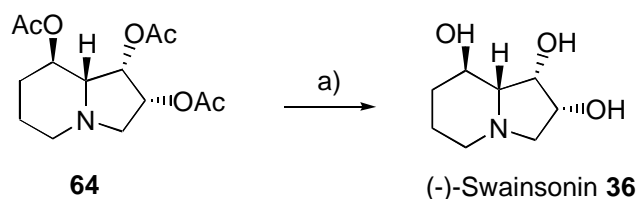
Um die Selektivität der Dihydroxylierung in unserem Fall zu verbessern, untersuchten wir die von Sharpless *et al.* entwickelte asymmetrische Dihydroxylierungsreaktion.⁵⁵ Enantiomere Liganden können zu einer „matched“ oder „mismatched“ Situation führen und somit die Selektivität bedeutend beeinflussen. Durch Einsatz von AD-mix- α konnte die Selektivität der syn-Hydroxylierung auf ein Verhältnis von 20/1 zugunsten des gewünschten Diastereomers **64** verbessert werden (Schema 28). Die Verwendung von AD-mix- β lieferte hingegen keinen Umsatz.



a) i. AD-mix-alpha, $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$, 5 °C, 1 Woche; ii. TBAF, THF, RT, 24 h, iii. Ac_2O , Pyridin, DMAP, CH_2Cl_2 , RT, 24 h, 68% (**64:65** = 20:1).

Schema 28. Asymmetrische Dihydroxylierung.

Da die Diastereomere auf der Stufe des Diols nicht chromatographisch getrennt werden konnten, wurden beide diastereomeren Diole durch Entschützen des Silylethers und Acylierung aller Hydroxyfunktionalitäten in die Trisacetate **64** und **65** überführt. Säulenchromatographische Reinigung der Mischung lieferte **64** (318 mg) und **65** (6 mg) in 65% bzw. 3% Ausbeute. Der Naturstoff (-)-Swainsonin wurde schließlich durch Hydrolyse mittels der polymergebundenen starken Base Amberlite (Amberlite IRA-401) in Methanol bei Raumtemperatur in 96 % Ausbeute erhalten (Schema 29).



a) Amberlite IRA-401, MeOH, RT, 2 h, 96%.

Schema 29. Basische Hydrolyse des Trisacetats **64**.

Vergleich unserer spektroskopischen Daten mit den literaturbekannten Werten für (-)-Swainsonin **36** sowie der Trisacetate von (-)-Swainsonin (**64**) und 1,2-di-*epi*-Swainsonine **65** bestätigen die Struktur und die stereochemische Konfiguration.

2.6 Fazit und Ausblick

In dem beschriebenen Projekt wurde das Konzept der Ringschluss/Ringöffnungsmetathese erfolgreich in der Synthese des polyhydroxylierten Indolizidinalkaloids (-)-Swainsonin **36** angewandt. Während des atomökonomischen Umlagerungsprozesses wird die stereochemische Information aus dem Carbocyclus in die Seitenkette des neu gebildeten Heterocyclus transferiert. Dieser Schlüsselschritt erlaubte eine neue enantioselektive Synthese von (-)-Swainsonin **36** ausgehend von **45** in einer Gesamtausbeute von 40 % über zwölf Stufen. Durch Variation des von Trost *et al.* beschriebenen Protokolls konnte das enantiomerenreine Oxazolidinon **45**, das als Ausgangsmaterial der Synthese diente, im Grammmaßstab zugänglich gemacht werden. Die Synthese wurde durch Funktionalisierung der terminalen Doppelbindung, Umschützung auf die unter besonders milden Bedingungen abspaltbare Alloc-Schutzgruppe, Cyclisierung des zweiten Rings und diastereoselektive Dihydroxylierung vervollständigt.

Generell eröffnet die atomökonomische Strategie der Ringumlagerungsmetathese die Möglichkeit der Synthese enantiomerenreiner Heterocyclen mit funktionalisierten Seitenketten, die für eine Reihe weiterer synthetischer Manipulationen zur Verfügung stehen. Es sind zweifellos eine Reihe weiterer Anwendungen dieses Prinzips zu erwarten.

3 Synthese und Anwendung neuer permanent immobilisierter Olefinmetathese-Katalysatoren

3.1 Motivation und Konzept

Immobilisierte Homogenkatalysatoren vereinfachen die Handhabung und insbesondere die Abtrennung des Katalysators nach beendeter Reaktion im Vergleich zu löslichen Katalysatoren erheblich. Außerdem ermöglichen sie prinzipiell die effiziente Zurückgewinnung und Wiederverwendung der oft wertvollen Metallkomplexe. Sie sind des Weiteren besonders im Hinblick auf kombinatorische Anwendungen, in denen Parallelisierung und Automatisierung von Synthesen eine wichtige Rolle spielen, interessant.

Aufgrund des hohen Entwicklungsbedarfs auf diesem Gebiet (siehe Einleitung) war es ein weiteres Ziel der vorliegenden Arbeit, ein alternatives, zuvor nicht beschriebenes Konzept der Immobilisierung von Homogenkatalysatoren vom Typ **23** und **26** über ihre NHC-Liganden zu untersuchen. Die beschriebene Synthese des löslichen Ruthenium-Alkylydenkatalysators vom Typ **23**, der durch Ligandenaustausch eines Phosphans aus **1** durch einen NHC-Liganden erhalten werden kann, eröffnete die Möglichkeit zur Immobilisierung solcher Komplexe durch einen analogen Ligandenaustausch unter Verwendung festphasengebundener Ligandenvorstufen.

Aufgrund der starken Lewisbasizität der NHC Liganden wird die Dissoziation eines Phosphan- bzw. Isopropoxyliganden in **23** bzw. **26** als einleitender Schritt im Mechanismus der Olefinmetathese angenommen, wobei der NHC Ligand am Rutheniumzentrum gebunden bleibt. Deshalb sollten permanent immobilisierte und hoch aktive Metathesekatalysatoren erhalten werden, wenn **23** und **26** über ihre NHC Liganden an einen polymeren Träger fixiert würden (Abbildung 6).

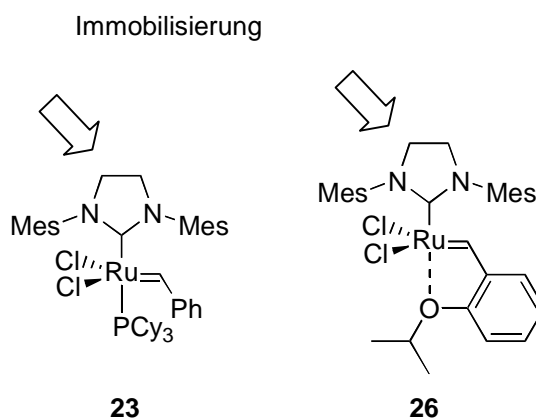
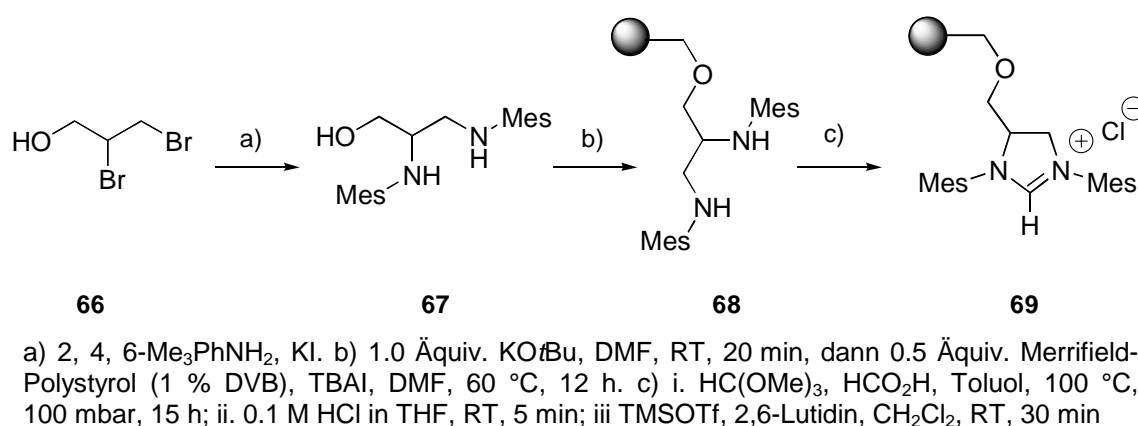


Abbildung 6. Immobilisierte Metathesekatalysatoren vom Typ **23** und **26**.

3.2 Synthese eines immobilisierten 4,5-Dihydroimidazoliumsalzes als Ligandenvorstufe

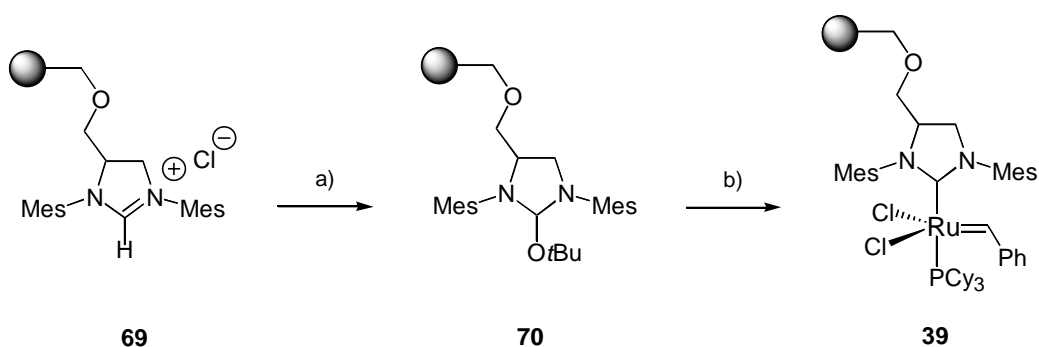
Wie erwähnt sollten festphasengebundene Rutheniumkomplexe des Typs **23** und **26** durch Ligandenaustausch eines Phosphans der entsprechenden Komplexe **1** und **25** mit einem immobilisierten NHC-Liganden zugänglich sein. Dieser Ansatz erfordert die Synthese eines festphasengebundenen 1,3-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydroimidazoliumsalzes, das ausgehend von kommerziell erhältlichem 2,3-Dibrompropanol **66** dargestellt werden sollte. Durch Aminierung war es möglich, **66** mit 2,4,6-Trimethylanilin unter Zugabe von Kaliumiodid in das entsprechende Diamin **67** zu überführen.⁵⁶ Aufgrund der unbefriedigenden Ausbeute von 26 % untersuchten wir Variationen des Aufarbeitungsprotokolls und versuchten den Verlauf der Reaktion durch Mikrowellenbestrahlung zu beschleunigen, was jedoch nicht den gewünschten Erfolg erbrachte. Die Anbindung des Diamins über eine Etherbindung an Merrifield-Polystyrol (1 % DVB) wurde durch selektives Deprotonieren des Alkohols in **67** und Zugabe des Harzes zur Lösung des Alkoholats erreicht. Die genaue Beladung des so erhaltenen Polymers **68** wurde durch CHN-Analyse bestimmt, die auch den annähernd quantitativen Verlauf der Reaktion bestätigte. Frühere Modellreaktionen in Lösung, durch Umsatz von **67** mit Kalium-*tert*-Butanolat in DMF und Benzylbromid, belegten, dass neben der gewünschten O-Alkylierung keine N-alkylierten Produkte entstehen.⁵⁷ Anschließend, unter sauren Bedingungen durchgeführte Cyclisierung von **68** mit Trimethylorthoformiat und Ameisensäure in Toluol bei Unterdruck (ca. 100 mbar) und darauffolgender Anionenaustausch mit HCl lieferte das festphasengebundene 3,4-Dimesityl-4,5-dihydroimidazolium-chlorid **69** (Schema 30).⁵⁸ Aus dem IR-Spektrum war deutlich die Bildung des Salzes zu erkennen. Um gegebenenfalls vorhandene OH-Gruppen am Polymer zu maskieren und um evtl. vorhandene Wasserspuren zu entfernen, wurde das Polymer **69** mit TMSOTf und 2,6-Lutidin in CH₂Cl₂ behandelt.



Schema 30. Synthese des immobilisierten 4,5-Dihydroimidazoliumsalzes **69**.

3.3 Synthese des immobilisierten Olefinmetathese-Katalysators **39** vom Typ (PCy₃)(IHMes)Cl₂Ru=CHPh (**23**)

Das nach Behandlung mit TMSOTf/Lutidin erhaltene Polymer **69** wurde in einer Reaktion mit KO^tBu in das 2-Alkoxy-4,5-dihydroimidazolin (orangefarbenes Polymer) **70** überführt. Imidazolidin-2-ylidene vom Typ **69** gehen bei erhöhter Temperatur eine α -Eliminierung unter Abspaltung des entsprechenden Alkohols und unter Ausbildung der freien Carbene ein und werden deshalb als geschützte Carbene betrachtet.⁵⁹ In Analogie zur Synthese des löslichen Komplexes **23** konnte **70** in Gegenwart einer Metallvorstufe **1** entschützt und durch Ligandenaustausch mit einem Phosphanliganden von **1** abgefangen und so der gewünschte 1,3-Dimesityl-4,5-dihydroimidazolin-2-yliden Rutheniumkomplex **39** als bräunlich violettes Material erhalten werden (Schema 31).⁵⁸



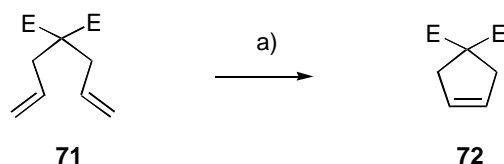
a) KO^tBu, THF, RT, 60 min. b) 1.5 Äquiv. **1**, Toluol, 70-80 °C, 60 min.

Schema 31. Synthese des immobilisierten Ruthenium-Katalysators **39**.

Der polymergebundene Katalysator **39** wurde in Beladungen zwischen 0.14 und 0.40 mmol·g⁻¹ (bestimmt durch Elementaranalyse und Massenzunahme) in Abhängigkeit von der Anfangsbeladung des eingesetzten Merrifield-Polymers (0.50 bis 0.90 mmol·g⁻¹) erhalten.

3.4 Aktivitätsstudien des immobilisierten Ru-Katalysators **39** in verschiedenen Metathesereaktionen

In einer der ersten Testreaktionen wurde 2,2-Diallyl-malonsäurediethylester **71** unter Verwendung von 5 mol% des Katalysators **39** cyclisiert (Schema 32). Die Ringschlussmetathese ist bei 45 °C in CD₂Cl₂ nach 40 min beendet. Das RCM Produkt **72** konnte nach Filtration und Einengen als farbloses Öl isoliert werden. Da die gleiche Reaktion durch Katalyse des löslichen Äquivalents **23** in weniger als 5 Minuten beendet ist, liegt die Vermutung nahe, dass schnelle Metathesereaktionen bei Verwendung des immobilisierten Katalysators **39** diffusionskontrolliert verlaufen.

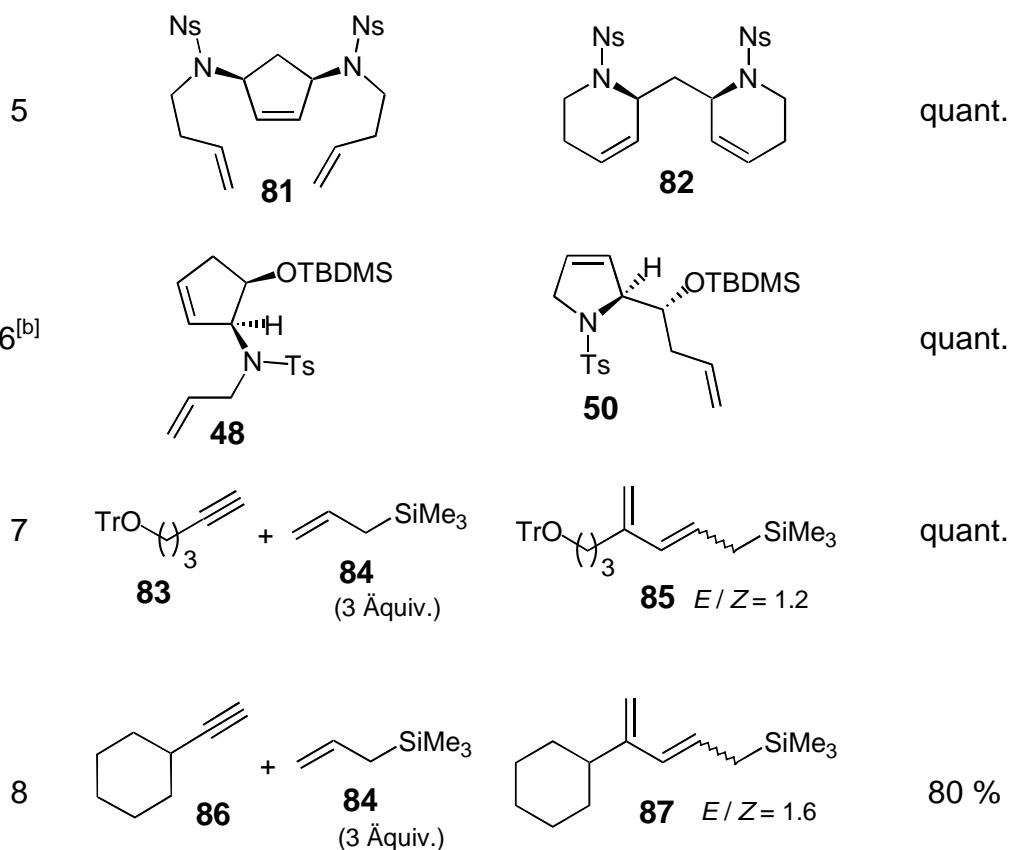


a) 5 mol% **39**, CD₂Cl₂, reflux, 40 min., quant., E = CO₂Et.

Schema 32. RCM von **71** unter Verwendung des immobilisierten Katalysators **39**.

Im folgenden wurden verschiedene Metathesereaktionen mit jeweils 5 mol% des festphasengebundenen Katalysators **39** durchgeführt (Tabelle 1).⁶⁰ Unter Verwendung von **39** cyclisierte das Substrat **73** sauber zu **74** und konnte nach einfacher Filtration und Entfernen des Lösungsmittels als farbloses Öl isoliert werden (Eintrag 1). Entsprechend konnte das Pyrrollderivat **76** aus **75** erhalten werden (Eintrag 2). Der Einsatz des festphasengebundenen Katalysators **39** in der RCM von **77** lieferte den 7-gliedrigen Heterocyclus **78** ohne weitere Reinigung in Form farbloser Kristalle (Eintrag 3). Das Macrolacton **80** wurde in 80 % Ausbeute aus dem acyclischen Ester **79** erhalten (Eintrag 4).

| Eintrag | Substrat | Produkt | Ausbeute |
|---------|---------------|-------------------------|----------|
| 1 | 73 | 74 | quant. |
| 2 | 75 | 76 | 90 % |
| 3 | 77 | 78 | quant. |
| 4 | 79 | 80 E/Z = 1.4 | 80 % |



^[a] Alle Reaktionen wurden unter Standardbedingungen (5 mol% **39**, 45 °C, CH₂Cl₂, 12 bis 18 h) durchgeführt. ^[b] Die Reaktion wurde in Gegenwart von Ethylen durchgeführt. E = CO₂Et

Tabelle 1. Ergebnisse der Metathesereaktionen mit **39**^[a].

Neben RCM wurde auch die Eignung von **39**, andere Metathesetypen zu katalysieren, getestet. Um die Anwendbarkeit von **39** in Dominometathesen zu demonstrieren, wurde das Triolefin **81** in einer Sequenz bestehend aus RCM/ROM/RCM quantitativ zu **82** umgesetzt (Eintrag 5). Auch die Umlagerung des enantiomerenreinen Diens **48**, das als Schlüsselintermediat in der in Kapitel 2 vorgestellten Naturstoffsynthese des Indolizidinalkaloids (-)-Swainsonin vorgestellt wurde, konnte unter Verwendung von **39** in Gegenwart von Ethylen quantitativ zu **50** realisiert werden (Eintrag 6). In diesem Zusammenhang möchte ich besonders auf die in Kapitel 2.3 beschriebene Problematik der Aufreinigung des Umlagerungsproduktes hinweisen und herausstellen, dass durch Verwendung von **39** das gewünschte Produkt nach Aufkonzentrieren des Filtrates als farbloser, analysenreiner Feststoff kristallisierte.

Der beschriebene immobilisierte Katalysator **39** zeigte ebenfalls hohe Aktivität in Kreuzmetathesen, wie durch die atomökonomische In-En-Metathese^[16] des Acetylens **83** mit Allyltrimethylsilan **84** zum 1,3-disubstituierten Butadien **85** demonstriert wurde (Eintrag 7). Nach vollständigem Umsatz von **83** wurde **85** als Isomerenmischung (¹H-NMR Analyse) nach Filtration und Entfernen des flüchtigen Allylsilans **84** unter Vakuum erhalten. Die erhöhte Aktivität des Katalysators **39** im Vergleich zu **1** konnte durch die In-En-Kreuzmetathese des sterisch gehinderten Cyclohexylacetylen **86** und Allylsilan **84** demonstriert werden (Eintrag 8). Unter Verwendung von **39** wurde das Dien **87** in hoher Ausbeute als farbloses Öl nach Filtration und Entfernen der nicht umgesetzten flüchtigen Edukte unter Vakuum erhalten. Da kein Beweis für die Konstitution des am Polymer befindlichen Komplexes erbracht werden konnte, lieferte die In-En-Metathese des sterisch anspruchsvollen Substrates **86** einen deutlichen Hinweis darauf, dass es sich bei der katalysierenden Spezies um einen Komplex handelt, der auf der Struktur des Grubbs Katalysators der zweiten Generation **23** beruht. Setzt man Cyclohexenacetylen **86** mit Allylsilan **84** in Gegenwart von **1** um, wird kein Produkt erhalten.

Neben den beschriebenen Aktivitätsstudien in verschiedenen Metathesereaktionen wurde auch die Wiederverwendbarkeit des Katalysators **39** untersucht.⁶¹ Als Testsubstrat wurde hierzu **77** verwendet. Die erhaltenen Ergebnisse variierten hierbei stark in Abhängigkeit von der eingesetzten Beladung des Polymers **39**. Im günstigsten Fall konnte Katalysator **39** mit einer Beladung von 0.14 mmol·g⁻¹ viermal zur vollständigen Cyclisierung von **77** verwendet werden. Dabei wurde **77** in 0.025 M Konzentration in CH₂Cl₂ mit 5 mol% **39** bis zum vollständigen Umsatz refluxiert und der Katalysator durch Filtration unter inerten Bedingungen zurückgewonnen. Die Reaktionszeiten erhöhten sich dabei von 1.5 h im ersten Lauf über 4 h im zweiten bis 12 h im dritten und letztlich 2 Tage im vierten Lauf.

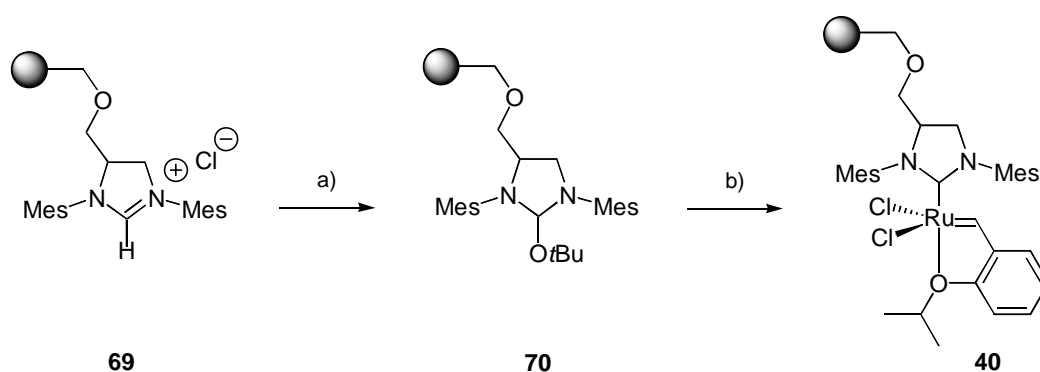
3.5 Synthese des immobilisierten Olefinmetathese-Katalysators **40** vom Typ (IHMe)₂Cl₂Ru(=CH-*o*-O-*i*PrC₆H₄) (**26**)

Generell eröffnen sich bei der Synthese eines immobilisierten Olefinmetathese Katalysators vom Typ (IHMe)₂Cl₂Ru(=CH-*o*-O-*i*PrC₆H₄) (**26**) zwei Synthesekonzepte. Die erste in Darstellungsweise A beschriebene Route lehnt sich an die in Kapitel 3.3 beschriebene Synthese des Komplexes **39** an. In dieser Methode sollte das geschützte Imidazolidin-2-yliden (**70**) in Gegenwart von **25** als Metallvorstufe entschützt und das Carben durch Ligandenaustausch mit einem Phosphanliganden aus **25** abgefangen werden. Die zweite in Darstellungsweise B beschriebene Route baut zuerst den in Kapitel 3.3 beschriebenen

Komplex **39** auf, der durch darauffolgenden Kupfer(I)-katalysierten Ligandenaustausch mit *o*-Isopropoxystyrol in den Komplex **40** überführt werden soll.

Darstellungsweise A

Das nach Behandlung mit TMSOTf/Lutidin erhaltene Polymer **69** wurde in einer Reaktion mit KO*t*Bu in das 2-Alkoxy-4,5-dihydroimidazolin (orangefarbenes Polymer) **70** überführt. Wie zuvor beschrieben kann *t*-BuOH in **70** durch α -Eliminierung freigesetzt werden und das gebildete Carben in Gegenwart einer Metallvorstufe durch Ligandenaustausch mit einem Phosphanliganden abgefangen werden. Im Unterschied zu der oben beschriebenen Synthese wurde das Imidazolidin-2-yliden **70** jetzt in Gegenwart von **25** als Metallvorstufe entschützt. Der gewünschte Rutheniumkomplex **40** wurde als dunkelgrünes Material erhalten (Schema 33).



a) KO*t*Bu, THF, RT, 60 min. b) 2 Äquiv. **25**, Toluol, 70-80 °C, 60 min.

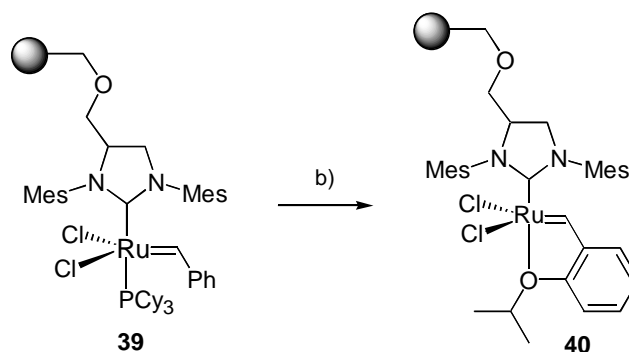
Schema 33. Synthese des immobilisierten Ruthenium-Katalysators **40** mit **25** als Metallvorstufe.

Der polymergebundene Katalysator **40** wurde so in Beladungen zwischen 0.63 mmol·g⁻¹ und 0.81 mmol·g⁻¹ (bestimmt durch Elementaranalyse und Massenzunahme bzw. RFA-Analytik) in Abhängigkeit von der Anfangsbeladung des eingesetzten Merrifield-Polymers (1.1 mmol·g⁻¹, bestimmt durch Elementaranalyse) erhalten.

Darstellungsweise B

Parallel zu der oben beschriebenen Darstellung von **40** wurde die Synthese des Komplexes ausgehend von **39** untersucht. Hierbei wurde Komplex **39** in einer Lösung aus Dichlormethan mit 1.5 Äquivalenten *o*-Isopropoxystyrol versetzt. Der erzielte Ligandenaustausch in **39** wurde durch Zusatz von 1.5 Äquivalenten Kupferchlorid als Phosphanscavenger in Anlehnung zur Synthese des analogen löslichen Katalysators erreicht. Da das verwendete

Polymer in Dichlormethan an der Oberfläche des Lösungsmittels schwimmt, konnte das Kupferchlorid durch mehrmaliges Aufschwämmen und Sedimentieren abgetrennt werden. Auf diesem Wege wurde der Rutheniumkomplex **40** ebenfalls als dunkelgrünes Material erhalten (Schema 34).



a) *o*-Isopropoxystyrol, CuCl, CH₂Cl₂, 40 °C, 3 h

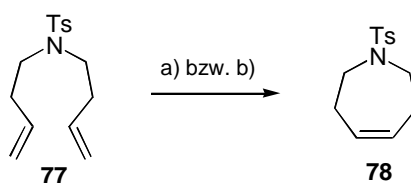
Schema 34. Synthese des immobilisierten Ruthenium-Katalysators **40** mit **39** als Metallvorstufe.

Der polymergebundene Katalysator **40** wurde so in Beladungen zwischen 0.70 mmol·g⁻¹ und 0.81 mmol·g⁻¹ (bestimmt durch Elementaranalyse und Massenzunahme bzw. durch RFA-Analytik) in Abhängigkeit von der Anfangsbeladung des eingesetzten Merrifield-Polymers (1.1 mmol·g⁻¹, bestimmt durch Elementaranalyse) erhalten.

3.6 Aktivitätsstudien des immobilisierten Ru-Katalysators **40** in Ringschlussmetathesen und Kreuzmetathesen mit elektronenarmen Alkenen

Ringschlussmetathese

Als Substrat für erste Aktivitätsstudien wurde *N,N*-Di-but-3-enyl-toluolsulfonsäureamid **77** ausgewählt. Die Ringschlussmetathese zu (1-(Toluen-4-sulfonyl)-2,3,6,7-tetrahydro-1*H*-azepin) **78** wurde zunächst mit dem nach Darstellungsweise A synthetisierten immobilisierten Katalysator **40** in einer Lösung in Dichlormethan (0.1 M) bei Raumtemperatur und 40 °C durchgeführt (Schema 35). Hierbei wurde zur Reaktionskontrolle alle 30 min. eine Probe entnommen und mittels GC-MS-Analyse der entsprechende Umsatz der Reaktion bestimmt.



a) 5 mol% **40**, CH₂Cl₂, 40 °C, 1 h, quant. b) 5 mol% **40**, CH₂Cl₂, RT, 7 h, quant.

Schema 35. Erste Aktivitätsstudien von **40** in der RCM von **77**.

Durch Einsatz von 5 mol% des immobilisierten Katalysators **40** in siedendem Dichlormethan (0.1 M) gelang die vollständige Cyclisierung von **77** nach 60 min. Die Reaktionszeit verlängerte sich in der Durchführung bei RT auf 7 h (Diagramm 1).

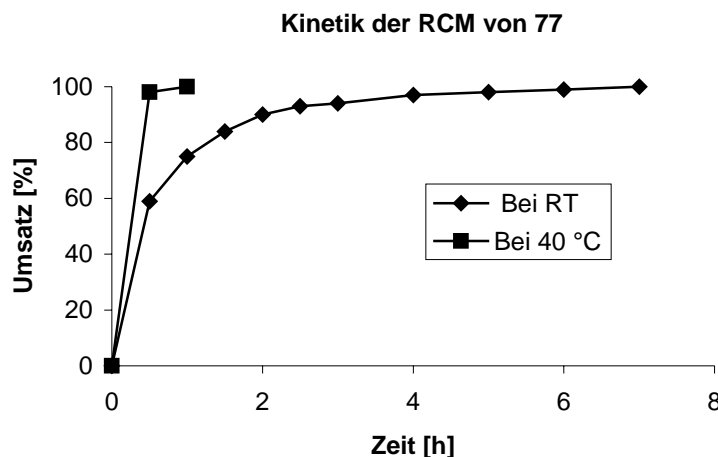
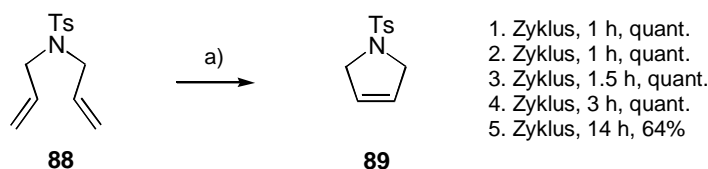


Diagramm 1. Kinetik der RCM von **77** mit 5 mol% **40** (Darstellungsweise A).

Als nächstes wurde das Recyclingpotential des Katalysators **40** (Darstellungsweise A) in der RCM untersucht. Als Testsubstrat wurde Diallyltosylamid **88** verwendet. Die Ergebnisse variierten hierbei wie zuvor in Untersuchungen von **39** mit der eingesetzten Beladung des Polymers **40**. Im günstigsten Fall konnte Katalysator **40** mit einer Beladung von $0.33 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ viermal zur vollständigen Cyclisierung von **88** zu **89** verwendet werden. Die beschriebenen Reaktionen wurden dabei in CH_2Cl_2 (0.1 M) mit 5 mol% **40** bis zum vollständigen Umsatz refluxiert und der Katalysator durch Filtration zurückgewonnen. Da Komplexe des Typs **26** eine hohe Stabilität gegenüber Sauerstoff besitzen, wurde bei der Reinigung des Polymers **40** auf eine Schutzgasatmosphäre verzichtet.



a) 5 mol% **40**, CH_2Cl_2 , 40 °C, 1 h, quant. b) 5 mol% **40**, CH_2Cl_2 , RT, 7 h, quant.

Schema 36. Recyclingpotential von **40** (Darstellungsweise A) in der RCM von **88**.

Die Reaktionszeiten erhöhten sich in den jeweiligen RCM von 1 h im ersten Lauf, bis auf 3 h im vierten Lauf. Während der fünften Cyclisierung brach die Aktivität drastisch ein und nach

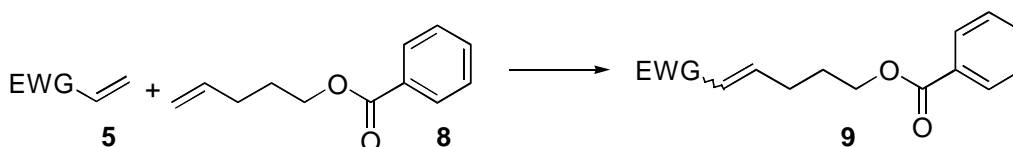
Reaktionszeiten von etwa 14 h wurde nur noch ein Umsatz von 64 % (GC-MS-Analyse) erhalten (Schema 36).

Kreuzmetathese

Neben der RCM wurde das Potential von **40** in Kreuzmetathesen untersucht. In der Literatur (Einleitung Kapitel 1.2.7) finden sich zahlreiche Beispiele zur Anwendung Polymergebundener Katalysatoren in Ringschlussmetathesen. Kreuzmetathesen stellen jedoch eine größere Herausforderung an die immobilisierten Komplexe dar, weil intermolekulare Metathesen eine längere Lebensdauer der Alkyldenintermediate erfordern. Komplexe des Typs **26** wurden als außerordentlich stabile und aktive Katalysatoren für Kreuzmetathesen mit elektronenarmen Alkenen beschrieben. Es erschien daher naheliegend, auch den immobilisierten Komplex **40** hinsichtlich Reaktionen dieses Typs zu untersuchen. Positive Ergebnisse würden zusätzlich die angenommene Struktur des immobilisierten Katalysators **40** bestätigen.

Um die Anwendbarkeit von **40** (Darstellungsweise A) in Kreuzmetathesen mit elektronenarmen Alkenen zu demonstrieren, wurden diverse Substrate wie Methylvinylketon **5c**, Acrylsäuremethylester **5d**, Dimethylacrylsäureamid **5e** und Acrylnitril **5f** mit 5-Pentenylbenzoat **8** durch Einsatz von 5 mol% **40** in siedendem Dichlormethan (0.05 M) zur Reaktion gebracht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 2 aufgelistet.

Es zeigte sich, dass die sehr hohe Aktivität von **39** in Ringschlussmetathesen nicht generell auf Kreuzmetathesen übertragen werden kann. Es gelang zwar die saubere Umsetzung des Acrylsäuremethylesters **5d** mit **8** zu **9d** (Eintrag 1), jedoch führte die Reaktion von **8** mit Methylvinylketon **5c** nur zu 68 % Umsatz (Eintrag 2). Entsprechend wurde das Kreuzungsprodukt aus **5e** mit **8** in nur 42 % Ausbeute erhalten (Eintrag 3). Die Umsetzung des am stärksten elektronenarmen Acrylnitrils **5f** (Eintrag 4) gelang nur zu 15 %. Mit Ausnahme der Reaktion von Acrylnitril, in der ein *E/Z* Verhältnis von 1/3 beobachtet wurde (**9f**), lieferten alle anderen untersuchten Kreuzkupplungen ein *E/Z* Verhältnis von >20/1 (**9c-9e**). In keiner der beschriebenen Versuche zeigte der Katalysator nach Reisolierung noch signifikante Aktivität.



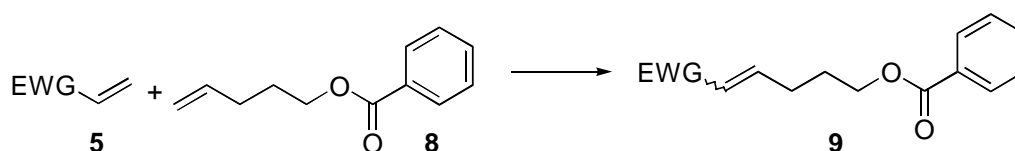
| Eintrag | EWG | Edukt | Produkt (<i>E/Z</i>) | Umsatz (%) ^[b] |
|---------|------------------------------------|-----------|------------------------|---------------------------|
| 1 | COCH ₃ | 5c | 9c (>20/1) | 68 |
| 2 | CO ₂ CH ₃ | 5d | 9d (>20/1) | 96 |
| 3 | CON(CH ₃) ₂ | 5e | 9e (>20/1) | 42 |
| 4 | CN | 5f | 9f (1/3) | 15 |

^[a] 5 mol% **40** (Darstellungsweise A), CH₂Cl₂, 40 °C, 14 h. ^[b] Umsatz bestimmt mittels ¹H-NMR-Spektroskopie.

Tabelle 2. Kreuzmetathesen mit elektronenarmen Alkenen katalysiert durch **40** (Darstellungsweise A).^[a]

Der Einsatz eines Polymers **40**, das nach der Umsetzung von Acrylnitril **5f** mit **8** zurückgewonnen wurde, in der Ringschlussmetathese mit Diallyltosylamid **88** erbrachte nur noch einen Umsatz von 20 %. Dieses Ergebnis legt die Vermutung nahe, dass sich der eingesetzte Katalysator während der Reaktion zersetzt. Falls der immobilisierte Präkatalysator zuerst mit dem elektronenarmen Alken zur Reaktion kommt, entsteht ein stark elektronenarmer, instabiler Fischer-Carbenkomplex. Dieser Komplex verharrt aufgrund der Immobilisierung des NHC-Liganden am bzw. hauptsächlich im Polymer und „wartet“ auf das diffusionskontrollierte „Eindringen“ des zweiten Reaktionspartners zur weiteren CM. Möglicherweise ist die Lebensdauer einer solchen instabilen β -Carbonyl-Rutheniumcarben-Spezies nur sehr gering, so dass Zerfallsprozesse der Metallintermediate mit der Kreuzmetathese konkurrieren

Nach diesen ernüchternden Resultaten wurde untersucht, ob sich bessere Ergebnisse erzielen lassen würden, wenn die Synthese des Polymer-gebundenen Komplexes **40** von dem bereits gut untersuchten und in RCM bewährten Katalysator **39** ausgeht. Ein möglicherweise unvollständig verlaufender Ligandenaustausch mit der eingesetzten Metallvorstufe **25** würde somit umgangen. Diese alternative Synthese von **40** über **39** wurde in Kapitel 3.5 (Darstellungsweise B, Schema 34) beschrieben. Die Leistungsfähigkeit eines so dargestellten Ruthenium-Alkyliden-Komplexes wurde direkt in den schwieriger zu realisierenden Kreuzmetathesen mit elektronenarmen Alkenen untersucht (Tabelle 3).



| Eintrag | EWG | Edukt | Produkt (<i>E/Z</i>) | Umsatz (%) ^[b] |
|---------|---------------------------------|-----------|------------------------|---------------------------|
| 1 | COCH ₃ | 5c | 9c (>20/1) | 96 |
| 2 | CO ₂ CH ₃ | 5d | 9d (>20/1) | 94 |
| 3 | CN | 5f | 9f (1/3) | 13 |

^[a] 5 mol% **40** (Darstellungsweise B), CH₂Cl₂, 40 °C, 14 h. ^[b] Umsatz bestimmt mittels ¹H-NMR-Spektroskopie.

Tabelle 3. Kreuzmetathesen mit elektronenarmen Alkenen katalysiert durch **40** (Darstellungsweise B).^[a]

Unsere Ergebnisse in diesen ausgewählten CM zeigten jedoch rasch eine vergleichbare Aktivität der unterschiedlich dargestellten Katalysatoren. In der Kreuzkupplung mit Methylvinylketon **5c** beobachteten wir zwar eine Umsatzsteigerung von 28 %, die am schwierigsten zu realisierende Kreuzkupplung mit dem am stärksten elektronenarmen Alken Acrylnitril **5f** zeigte jedoch eine vergleichbare Aktivität der unterschiedlich dargestellten Katalysatoren. Leichte Schwankungen der Umsätze könnten der Durchführung dieser Reaktionen zugeschrieben werden. Die Kreuzmetathesen wurden parallel in einer „Carousel Reaction Station“ unter Rühren des Reaktionsgemisches durchgeführt. Das verwendete Polymer schwimmt in Dichlormethan auf der Reaktionslösung auf, so dass der Katalysator unter Umständen durch auftretende Siedeverzüge an der Glaswand haften bleibt und so der Reaktionslösung entzogen wird. Behandlung der verwendeten Glasgefäße mit TMSOTf resultierte leider in keiner Verbesserung der Handhabung.

3.7 Synthese und Aktivität des immobilisierten Ru-Katalysators **93**

Zur gleichen Zeit wurde innerhalb unserer Arbeitsgruppe ein weiteres Konzept der Immobilisierung untersucht,⁶² in dem der Katalysator vom Typ **26** über den Styrenrest geträgert wurde (Abbildung 7). Um den Abstand zwischen der Alkyldeneinheit und dem „Polymer backbone“ zu vergrößern und so die Zugänglichkeit des Metallzentrums zu verbessern, wurde die Anbindung an Wang-Harz (Anfangsbeladung von 0.71 mmol·g⁻¹) realisiert. Der so erhaltene Komplex **90** zeigte eine wesentlich höhere Aktivität gegenüber

Kreuzmetathesen mit elektronenarmen Alkenen verglichen mit **40**. Substrate **5c** und **5d** konnten mit **8** durch **90** nahezu quantitativ umgesetzt werden. Mit **90** gelang sogar die CM mit dem besonders anspruchsvollen Substrat Acrylnitril **5f** in bis zu 98 % Umsatz. In der Kreuzmetathese mit Dimethylacrylamid **5e** zeigte der Katalysator **90** ähnliche Aktivität verglichen mit **40** (Ausbeute ca. 40 %).

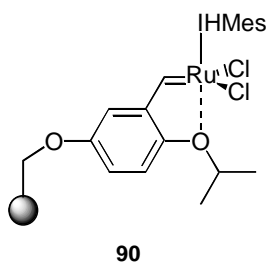
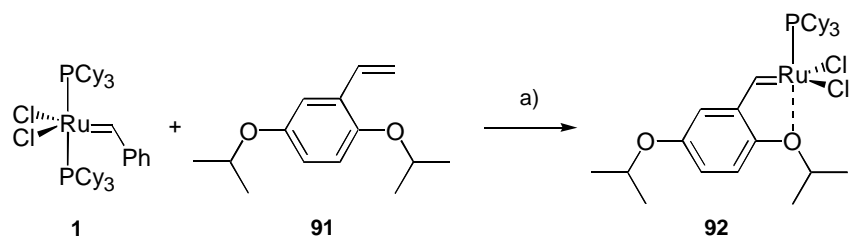


Abbildung 7. Ruthenium-Katalysator **90** vom Typ **26** $(\text{IHMe})\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{=CH-}o\text{-O-}i\text{PrC}_6\text{H}_4)$ durch Anbindung über den Styren-Liganden.

Besonders erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang die Möglichkeit der Zurückgewinnung und Wiederverwendbarkeit von **90** in diesen CM. So konnte **90** in der CM zwischen Methylvinylketon **5c** und **8** bis zu fünf mal hintereinander wiederverwendet werden. Die einzelnen Umsetzungen wurden dabei mit 5 mol% **90** in siedendem Dichlormethan bis zum vollständigen Umsatz durchgeführt.

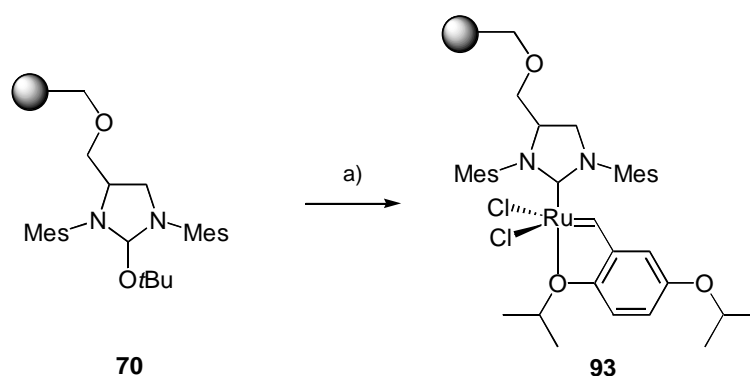
Auf den ersten Blick könnte die unterschiedliche Metatheseaktivität von **40** und **90** durch die unterschiedliche Lewis-Basizität der chelatisierenden *ortho*-Isopropoxygruppen der beiden Katalysatoren zurückgeführt werden. Die „elektronenschiebende“ *para*-Alkoxyfunktionalität in **90** könnte die Ruthenium-Sauerstoffbindung in **90** verstärken und somit zu einer Stabilisierung der im Metatheseprozess auftretenden instabilen Alkylden-Intermediate führen. Um diese Vermutung zu untermauern und die elektronischen Effekte weiterer Reste an der Styreneinheit besser zu verstehen, wurde die Synthese eines immobilisierten Ru-Katalysators **93**, der ebenfalls in *para*-Position zur Isopropoxyeinheit eine Etherfunktionalität trägt, verwirklicht. Zuerst musste jedoch eine entsprechende lösliche Metallvorstufe **92** dargestellt werden. Diese wurde durch Ligandenaustausch aus **1** mit 1,4-Diisopropoxy-2-vinylbenzol (**91**), das aus 2,5-Dihydroxybenzaldehyd nach Alkylierung und Wittig-Reaktion erhalten wurde, dargestellt (Schema 37).



a) CH₂Cl₂, RT, 2 Tage, 66 %.

Schema 37. Synthese des löslichen Ruthenium-Alkylidenkomplexes **92**.

Der immobilisierte Komplex **93** konnte hieraus in Anlehnung an die zuvor beschriebenen Synthesen durch α -Eliminierung des 2-Alkoxy-4,5-dihydroimidazolins **70** zum Carben und *in situ* Ligandenaustausch an der Metallvorstufe **92** hergestellt werden (Schema 38).



a) 2 Äquiv. **92**, Toluol, 70-80 °C, 60 min.

Schema 38. Synthese des immobilisierten Ruthenium-Alkylidenkomplexes **93**.

Die Vermutung, dass die *para*-Alkoxyfunktionalität für die höhere Aktivität von **90** gegenüber **40** verantwortlich ist, konnte jedoch anhand diverser Kreuzmetathesen mit Acrylnitril bzw. Methylvinylketon, katalysiert durch **93** und auch dessen löslichen Äquivalent⁶³ nicht bestätigt werden.

Es erscheint wahrscheinlich, dass die Überlegenheit von **90** gegenüber **40** und **93**, CM der beschriebenen Art zu katalysieren, aus der Fähigkeit des Präkatalysators **90** resultiert, während der Reaktion vom Polymer in Lösung zu dissoziieren, um dort als aktive Spezies die Reaktion zu katalysieren. Im Gegensatz dazu verbleibt die aktive Spezies von **40** und **93** während der Umsetzung am Polymer gebunden. Durch verlangsamte Diffusion der Reaktanden und Produkte im Polymer sind kurzlebige Metallintermediate unerwünschten Zerfallsprozessen länger ausgesetzt, als dies in Lösung der Fall wäre. Auf Diffusion beruhende Nachteile von Polymer-gebundenen Katalysatoren wurden ebenfalls von

Grubbs *et al.* beschrieben.⁴⁰ Dieser Aspekt wurde besonders in der Umsetzung des stark elektronenarmen Acrylnitrils deutlich, in der **90** sehr gute Umsätze lieferte, während in der Katalyse durch **40** aller Wahrscheinlichkeit nach Zerfallsprozesse des sehr kurzlebigen elektronenarmen β -Carbonyl-Rutheniumcarben-Intermediats mit der Metathese konkurrieren. Er erklärt schlechtere Umsätze in den durch **40** katalysierten CM und die beobachtete sehr geringe Aktivität des nach der Reaktion zurückgewonnenen Polymers. Diese Interpretation erklärt auch die sehr ähnliche Aktivität von **90** und **40** in RCM. Im Gegensatz zur CM wird in der intramolekularen RCM der sich im ersten Schritt bildende Ru-Alkylidenkomplex nicht diffusionskontrolliert zum Metatheseprodukt umgesetzt.

3.8 Fazit und Ausblick

Ausgehend von der Synthese des geträgerten 1,3-Dimesityl-4,5-dihydroimidazoliumsalzes **69** konnte ein effizienter Zugang zu den über ihre NHC-Liganden immobilisierten metatheseaktiven Ruthenium-Katalysatoren **39**, **40** und **93** geschaffen werden.

In detaillierten Aktivitätsstudien wurde die generelle synthetische Anwendbarkeit von **39** und **40** demonstriert. Besondere Beachtung verdient hierbei die einfache Handhabung der festphasengebundenen Katalysatoren. Die Metatheseprodukte konnten in hoher Reinheit (NMR Analyse) nach einfacher Filtration als dem einzig nötigen Reinigungsschritt isoliert werden. Dies sollte eine einfache Automatisierung erlauben und macht die dargestellten Katalysatoren insbesondere für kombinatorische Anwendungen interessant.

Komplex **39** zeichnet sich besonders durch seine Eigenschaft aus, Ringschlussmetathesen, Dominometathesen, sowie atomökonomische In-En-Metathesen zu katalysieren. Dieses Profil konnte anhand zahlreicher Beispiele, insbesondere in der Anwendung der Synthese des in Kapitel 2 beschriebenen Naturstoffvorläufers **50**, demonstriert werden. Die Umsetzung des sterisch anspruchsvollen Substrates **86** in einer gekreuzten In-En-Metathese mit Allylsilan **84** lieferte einen deutlichen Hinweis, dass es sich bei der katalysierenden Spezies um einen Komplex des Typs der zweiten Generation von Grubbs Katalysatoren **23** handelt, da diese Umsetzung durch **1** nicht katalysiert wird.

Die hohe Aktivität des Komplexes **39** gegenüber RCM ließ sich ohne weiteres auf die immobilisierte phosphanfreie Variante **40** übertragen. Der Katalysator **40** konnte bis zu viermal hintereinander in RCM-Reaktionen eingesetzt werden. Mit den dargestellten immobilisierten Ruthenium-Katalysatoren **40** und **93** war es zum ersten Mal möglich,

Kreuzmetathesen mit elektronenarmen Alkenen in guten Ausbeuten und hohen *E/Z*-Selektivitäten zu katalysieren. In Aktivitätsstudien von **40** wurden Substrate wie Methylvinylketon **5c**, Acrylsäuremethylester **5d** und Dimethylacrylsäureamid **5e** zwar umgesetzt, jedoch sinkt die Metatheseaktivität im Fall des elektronenärmeren Alkens Acrylnitril **5f** enorm ab.

Der Komplex **40** konnte in keiner der beschriebenen Kreuzmetathesen wiederverwertet werden. Durch Erhöhung der Elektronendichte des Styrenliganden in **40** ließ sich keine merkliche Steigerung der Aktivität in diesen CM erzielen. Diese Beobachtung erhärtete den Verdacht, dass Kreuzmetathesen mit elektronenarmen Alkenen aufgrund ihrer gegenüber der Metathesereaktion mit elektronisch neutralen Olefinen nur kurzen Lebensdauer der aktiven Spezies eine besondere Herausforderung für permanent immobilisierte Komplexe der Art **40** darstellen. Verglichen mit der RCM treten in dieser anspruchsvollen CM besonders kinetische Aspekte, wie das diffusionskontrollierte „Zusammenfinden“ der Reaktionspartner und die Lebensdauer des permanent immobilisierten Alkylden-Intermediats, in den Vordergrund.

Zusammenfassend wurden unterschiedliche immobilisierte Ruthenium-Katalysatoren auf verschiedenen Wegen hergestellt und deren Metatheseprofile in diversen Metathesereaktionen untersucht. Die hohe Effizienz und Wiederverwendbarkeit des Komplexes **39** macht ihn besonders als ökonomische Alternative seines homogenen Analogons **23** attraktiv.

Weitere systematische Studien des Einflusses des Substitutionsmusters am Isopropoxybenzyliden Liganden auf Katalysatoren des Typs **26** werden im Anschluss an die vorliegende Arbeit untersucht. Durch feines Ausbalancieren der sterischen und elektronischen Eigenschaften dieser Komplexe und gleichzeitiger Optimierung der verwendeten festen Phase erscheint es möglich, noch reaktivere immobilisierte Ruthenium-Initiatoren für die Olefinmetathese darzustellen. Dies ist besonders im Hinblick auf technische Anwendungen von großem Interesse. Untersuchungen dieser Art werden zur Zeit in unserer Arbeitsgruppe durchgeführt.

4 Synthese und Anwendung eines einfach zugänglichen, phosphanfreien, Ruthenium-Initiators für die Olefinmetathese

4.1 Motivation und Konzept

Die Einführung von Ruthenium-Katalysatoren vom Typ **25**, die eine chelatisierende *ortho*-Isopropoxybenzylideneinheit tragen, eröffnete die Möglichkeit, Olefinmetathese-Katalysatoren nach beendeter Reaktion mittels chromatographischer Aufreinigung des Reaktionsgemisches in reiner Form wiederzugewinnen (Abbildung 8: **25** und **26**). Phosphanfreie Komplexe des Typs **26** zeichnen sich in erster Linie durch ihre hohe Aktivität in Kreuzmetathesen mit elektronenarmen Alkenen aus. Immobilisierte Varianten von **26** wurden im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert und erstmals in CM mit elektronenarmen Alkenen eingesetzt (siehe Einleitung). Der stabilisierende Effekt des Isopropoxy-Liganden wurde in der Einleitung diskutiert. Bedauerlicherweise geht diese Stabilisierung mit längeren Reaktionszeiten in Metathesereaktionen einher.

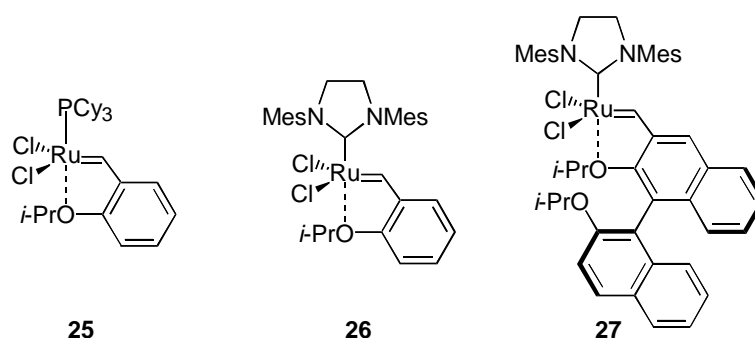


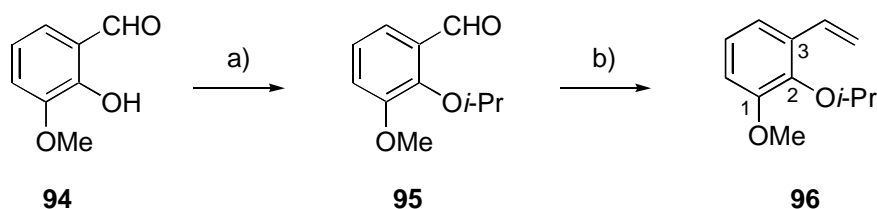
Abbildung 8. Metathesekatalysatoren mit einer chelatisierenden *ortho*-Isopropoxybenzylideneinheit.

Kürzlich gelang in unserer Arbeitsgruppe die Darstellung des Komplexes **27**. Dieser zeichnet sich durch eine deutlich erhöhte Reaktivität verglichen mit **26** und sogar **23** aus (Abbildung 8). Ursprünglich sollte durch die Einführung des chiralen „BINOL-artigen“ Liganden eine asymmetrische Induktion in Metathesereaktionen erreicht werden. Die RCM von *meso*-Dienen diente hierbei als screening-System, allerdings wurde in diesen Studien ausschließlich racemisches Cyclisierungsprodukt erhalten. Erstaunlicherweise zeigte **27** jedoch eine stark erhöhte Reaktivität verglichen mit **26** und sogar **23**. Diese Aktivitätserhöhung weckte unser Interesse an systematischeren Studien des Einflusses des Substitutionsmusters der Isopropoxy-Benzylideneinheit. Eine weitere Motivation dieser Studien ist die teure Mehrstufensynthese des „BINOL-artigen“ Liganden, die das Potential von **27** als praktisch anwendbarem Metathesekatalysator schmälert. Basierend auf unseren

Erkenntnissen sollte ein einfach zugänglicher, jedoch vergleichbar aktiver Ruthenium-Initiator entwickelt werden.

4.2 Synthese des phosphanfreien Olefinmetathese-Katalysators **41**

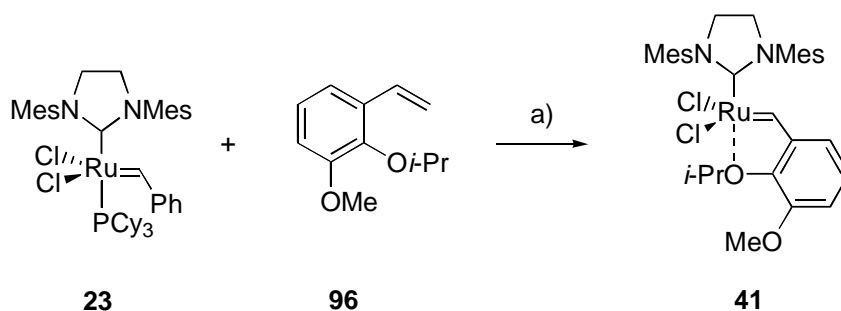
Die Synthesen der zu **27** analogen Komplexe, die eine Methyl- oder eine zweite Isopropoxygruppe an der 1-Position des Aromaten tragen (analog **96**, Schema 39), erwiesen sich als nicht trivial.⁶⁴ Ausgehend von kommerziell erhältlichem *ortho*-Vanilin **94** gelang jedoch die Synthese eines Komplexes **41**, dessen Styrenligand (2-Isopropoxy-1-methoxy-3-vinyl-benzol **96**) in der 1-Position des Aromaten eine Methoxygruppe trägt.⁶⁵ Der Ligand **96** wurde in einer Gesamtausbeute von 65 % durch Alkylierung mit Natriumhydrid und Isopropylbromid in DMF und darauffolgende Wittig-Olefinierung erhalten (Schema 39).



a) NaH, *i*-PrBr, DMF, 50 °C, 36 h, 67 %; b) Ph₃PCH₃Br, *t*-BuOK, Et₂O, 0 °C, 5 min., 97 %.

Schema 39. Synthese des Liganden **96**.

Der leuchtend grüne Komplex **41** konnte dann durch Umsetzung von **23** mit zwei Äquivalenten **96**, in Gegenwart von Kupferchlorid als Phosphanscavanger und anschließender säulenchromatographischer Reinigung an Silicagel in 81 % isolierter Ausbeute erhalten werden (Schema 40).



a) CuCl, CH₂Cl₂, 40 °C, 1 h, 81 %.

Schema 40. Synthese des Ruthenium-Initiators **41**.

4.3 Aktivitätsstudien des Ru-Katalysators **41** in Ringschlussmetathesen und Ringöffnungs-/Kreuzmetathesen

Ringschlussmetathese

Als Substrat für erste Aktivitätsstudien wurde *N,N*-Di-but-3-enyl-toluolsulfonsäureamid **88** ausgewählt. Zunächst wurde die Reaktion bei Raumtemperatur in unbehandeltem Deuteriochloroform ohne Schutzgasatmosphäre durchgeführt, um den Reaktionsverlauf ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgen zu können. Mit 0.5 mol% des Katalysators **41** verlief die Cyclisierung jedoch nicht vollständig. Die Reaktion kam nach etwa 20 min, bei 75%igem Umsatz zum Erliegen (Diagramm 2). Führt man die beschriebenen RCM von **88** zu 1-(Toluen-4-sulfonyl)-2,3,6,7-tetrahydro-1*H*-azepin **89** jedoch mit 0.5 mol% **41** in absolutiertem Dichlormethan unter Inertgasatmosphäre durch, war die Cyclisierung bereits nach 10 min. quantitativ (Diagramm 2).

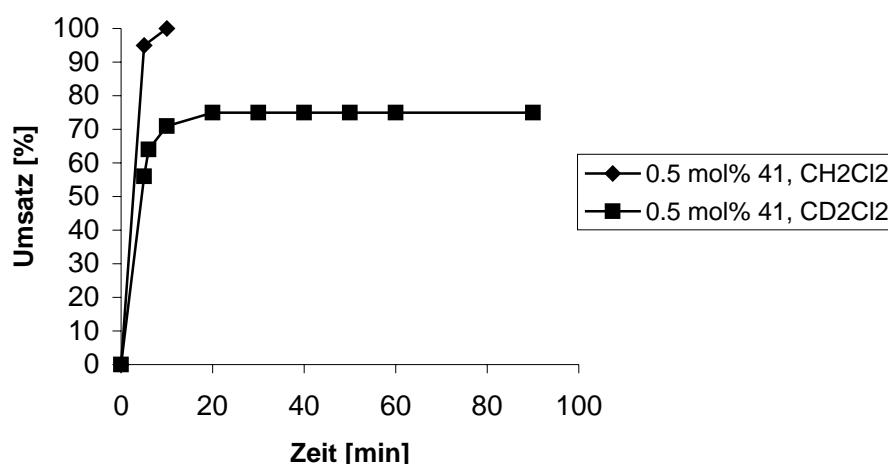
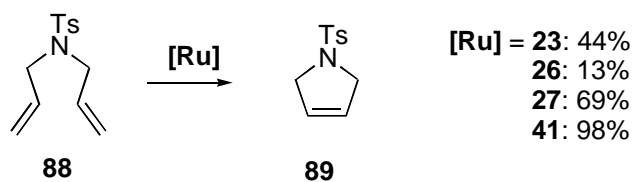


Diagramm 2. Kinetik der RCM von **88** mit 5 mol% **41**.

Der Komplex **41** besitzt eine zu **25**, **26** und **27** (Abbildung 8) vergleichbare Stabilität; diese Katalysatoren können problemlos chromatographisch gereinigt und ohne merkliche Zersetzung als Feststoff gelagert werden. Während der Metathesereaktion in Dichlormethan erwies sich **41** jedoch als wesentlich empfindlicher. Die der Gegenwart von Sauerstoff zugeschriebenen Umsatzeinbußen wurden ebenso in einer Reihe weiterer RCM beobachtet.

Die vollständige Umsetzung von Diallyltosylamid (**88**) innerhalb weniger Minuten veranlasste uns, **41** in der RCM des Substrats **88** mit den Katalysatoren **23**, **26** und **27** zu vergleichen. Dabei wurde 1 mol% des jeweiligen Katalysators mit **88** in einer Lösung aus absolutiertem Dichlormethan bei Raumtemperatur umgesetzt (Schema 41). Nach einer Reaktionszeit von 10 min. wurden die durchgeführten Ringschlussmetathesen abgebrochen

und die Produkte nach chromatographischer Aufreinigung isoliert und die jeweiligen Ausbeuten bestimmt.



a) CH₂Cl₂, 1 mol% **[Ru]**, RT, 10 min.

Schema 41. Vergleich der Katalysatoren **23**, **26**, **27** und **41** in der RCM von **88**.

Der neue Ruthenium-Initiator **41** ist in dieser Reaktion den Katalysatoren **26**, **23** und sogar **27** weit überlegen.

Im folgenden wurde eine Reihe weiterer Substrate mit unterschiedlichen Funktionalitäten und Ringgrößen umgesetzt (Tabelle 4).⁶⁶ Die hohe Reaktivität von **41** sowie dessen generelle synthetische Anwendbarkeit sollte durch Vergleich mit dem Katalysator **23** in identischen Reaktionen demonstriert werden. Dieser Vergleich basiert nicht zuletzt auf der bekanntermaßen enormen Leistungsfähigkeit von **23**.

Mit Ausnahme der 6-Ringcyclisierungen (Eintrag 3, 4 und 5, 6), in denen 0.1 mol% der jeweiligen Katalysatoren eingesetzt wurden, wurden die beschriebenen Ringschlussmetathesen mit 0.5 mol% Katalysator durchgeführt. Besonders hervorzuheben ist, dass alle Reaktionen bei Raumtemperatur durchgeführt wurden. Die RCM wurden nach 10-20 min. durch den Zusatz von Ethylvinylether gequencht. Umsätze wurden nach chromatographischer Reinigung der Cyclisierungsprodukte oder – falls eine Trennung der Produkte von den Edukten nicht möglich oder der Umsatz zu gering war – NMR-spektroskopisch bzw. durch HPLC-Analyse bestimmt.

Der phosphanfreie Katalysator **41** cyclisierte das sterisch anspruchsvolle Substrat **73** zu **74** in 85 % Umsatz (Eintrag 2). Mit **23** konnte nur die Hälfte des Umsatzes erhalten werden (Eintrag 1). Am deutlichsten wird der Unterschied der Aktivität in der RCM des Crotonamides **97** zu **98** sichtbar (Eintrag 3 und 4). Während durch den Einsatz von nur 0.1 mol% **41** die Cyclisierungsprodukte nach 20 min. in 93 % Ausbeute erhalten wurden, gelang durch Verwendung von **23** nur eine Umsetzung von 5 %.

| Eintrag | Substrat | Produkt | Katalysator (mol%) | Zeit (min) | Umsatz (%) |
|------------------|----------|---------|-----------------------|---------------|-------------------|
| 1 ^[d] | | | 23 (0.5) | 20 | 43 ^[b] |
| 2 ^[d] | | | 41 (0.5) | 20 | 85 ^[b] |
| 3 | | | 23 (0.1) | 20 | 5 ^[c] |
| 4 | | | 41 (0.1) | 20 | 93 ^[a] |
| 5 | | | 23 (0.1) | 20 | 1 ^[c] |
| 6 | | | 41 (0.1) | 20 | 24 ^[c] |
| 7 | | | 23 (0.5) | 20 | 24 ^[a] |
| 8 | | | 41 (0.5) | 20 | 88 ^[a] |
| 9 | | | 23 (0.5) | 10 | 8 ^[c] |
| 10 | | | 41 (0.5) | 10 | 74 ^[a] |

^[a] Isoliert nach säulenchromatographischer Reinigung. ^[b] Umsatz bestimmt durch ¹H-NMR-Spektroskopie. ^[c] Umsatz bestimmt durch HPLC-Analyse. ^[d] E = CO₂Et.

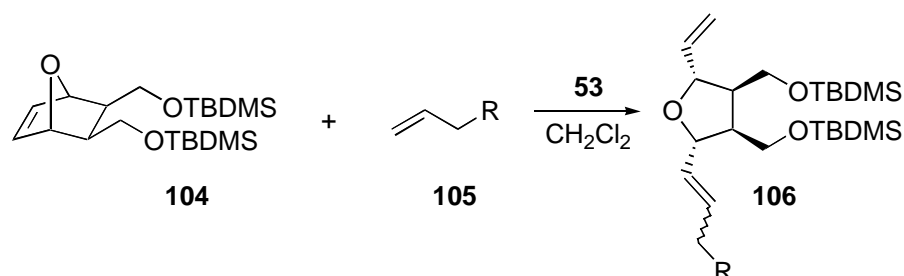
Tabelle 4. Ergebnisse der Ringschlussmetathesereaktionen.

Die ausgezeichnete Aktivität von **41** in der Cyclisierung von **97** sank jedoch, wenn anstelle des Crotonamides **97** das Acrylamid **99** eingesetzt wurde (Eintrag 6). Unter identischen Bedingungen konnte in dieser Reaktion nur 24 % Umsatz beobachtet werden. Die Cyclisierung beider Substrate lieferte das Dihydropyridinon **98**. Im Falle von **97** wird allerdings 1 Äquivalent Propylen anstelle von Ethylen, resultierend aus der Cyclisierung von **99**, gebildet. Möglicherweise ist die Bildung einer stabilisierteren Ethyliden-Spezies des Präkatalysators **41** in der Cyclisierung von **97** für dessen hohe RCM-Aktivität verantwortlich.

Das Cyclohepten **101** konnte durch Katalyse mit **41** in 88% gegenüber nur 24% isolierter Ausbeute im Fall von **23** erhalten werden (Einträge 7 und 8). Ein weiteres hervorstechendes Beispiel ist die RCM von **102** zu **103** (Einträge 10 und 11). Komplex **41** bildete diesen sonst schwierig zugänglichen 8-Ring innerhalb von 20 min. in 88 % Ausbeute, wohingegen **23** nur 28 % des Substrates innerhalb der gleichen Zeit cyclisierte.

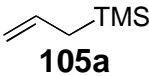
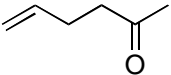
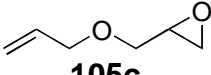
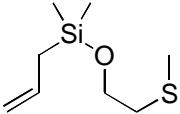
Ringöffnende-/Kreuzmetathese

Die Überlegenheit des Katalysators **41** gegenüber **23** in der RCM konnte durch Umsetzung diverser Substrate demonstriert werden. Zusätzlich zu den beschriebenen Ringschlussmetathesen wurde die Anwendung von **41** in ROM/CM Prozessen untersucht (Schema 42).⁶⁶



Schema 42. ROM/CM katalysiert durch **41**.

Hierbei wurde das bicyclische Oxanorbornenderivat **104** in Gegenwart von 2 Äquivalenten diverser funktionalisierter Alkene **105** ringgeöffnet und gekuppelt. Beispielsweise wurde **104** in Gegenwart von Allylsilan **105a** bei Raumtemperatur mit nur 0.05 mol% **41** innerhalb von 5 min. nahezu quantitativ umgesetzt (Tabelle 5, Eintrag 1). Entsprechend konnte **106b** durch ROM/CM mit Hexenon **105b** und dem Einsatz von 0.5 mol% **41** erhalten werden (Eintrag 2). Die Ringöffnung durch Reaktion mit Allylglycidylether **105c** verlief ebenfalls in 99 % Umsatz innerhalb weniger Minuten (Eintrag 3). Erfreulicherweise konnte sogar das Sulfid **105d** zur Reaktion gebracht werden. Wegen der hohen Affinität des Schwefels zum Ruthenium existieren nur wenige Beispiele von Metathesereaktionen, in denen schwefelhaltige Substrate umgesetzt werden konnten.⁶⁷ In diesem Fall mussten jedoch 3 mol% des Komplexes **41** eingesetzt und das Reaktionsgemisch über Nacht refluxiert werden (Eintrag 4).

| Eintrag | CM-Substrat (CH ₂ =CHCH ₂ R) | Produkt | Katalysator (mol%) | Zeit | Umsatz (%) |
|---------|--|-------------|------------------------------|-------|--|
| 1 |  105a | 106a | 41 (0.05) | 5 min | 98 ^[a] 83 ^[b] |
| 2 |  105b | 106b | 41 (0.5) | 5 min | 99 ^[a] 72 ^[b] |
| 3 |  105c | 106c | 41 (0.5) | 5 min | 99 ^[a] 51 ^[b] |
| 4 |  105d | 106d | 41 (3) ^[c] | 14 h | 86 ^[a] 70 ^[b] |

^[a] Umsatz bestimmt durch ¹H-NMR-Spektroskopie. ^[b] Isolierte Ausbeute nach säulenchromatographischer Reinigung. ^[c] Die Reaktion wurde bei 40 °C durchgeführt.

Tabelle 5. Ergebnisse der ROM/CM Prozesse katalysiert durch **41**.

Im allgemeinen sind in den ROM/CM Prozessen nur geringe Mengen des neuen Ruthenium-Initiators **41** notwendig und es konnte eine hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen demonstriert werden. Die isolierten Ausbeuten lagen jedoch generell unter den ¹H-spektroskopisch bestimmten Umsätzen. Im Fall der Allylsilane **106a** und **106d** wurde eine Zersetzung der Produkte auf Silicagel beobachtet. Möglicherweise sind Ausbeuteverluste in der Umsetzung anspruchsvoller Substrate wie **106c** jedoch auch auf eine konkurrierende Polymerisation des ringgeöffneten Oxanorbornenderivates zurückzuführen.

Metathese bei erhöhter Temperatur bzw. längeren Standzeiten

Sogar bei erhöhter Temperatur, die mit einer erheblichen Leistungssteigerung von **23** einhergeht, konnte immer noch eine gesteigerte Aktivität von **41** gegenüber **23** beobachtet werden.

In nur 15 min. cyclisierte das Substrat **88** mit 0.1 mol% **41** in siedendem Dichlormethan (0.05 M) vollständig zu **89**. Der Umsatz der unter identischen Bedingungen durchgeführten RCM katalysiert durch **23** benötigte in siedendem Dichlormethan 20 min. Dieser Trend bestätigte sich auch in der RCM von 2,2-Diallyl-malonsäurediethylester **71**. Hierbei wurden

den Reaktionsgemischen in den dargestellten zeitlichen Abständen Proben zur Reaktionskontrolle entnommen und mittels Ethylvinylether gequenchet, um Weiterreaktionen zu verhindern. Die in Diagramm 3 dargestellten Umsätze wurden im Anschluss durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt.

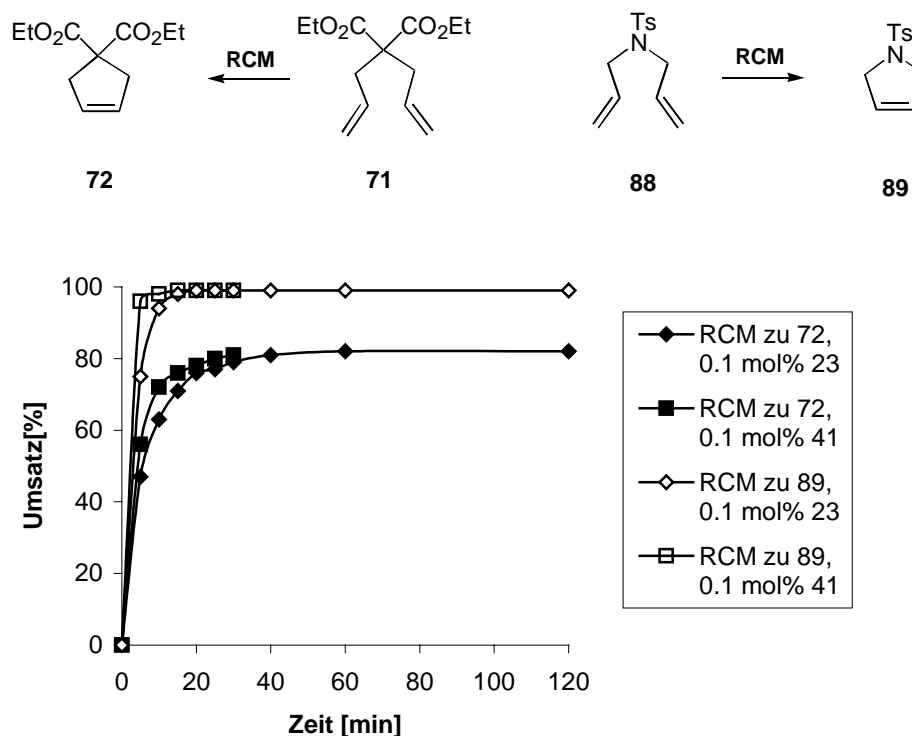


Diagramm 3. Vergleichende Kinetik der RCM von **88** und **71** mit 5 mol% **41** bzw. **23** in siedendem Dichlormethan.

Die in Diagramm 2 dargestellten Kinetiken zeigen, dass **41** zwar ein besserer Metathese-Initiator ist, nach längeren Standzeiten jedoch eine mit **23** vergleichbare Aktivität aufweist.

4.4 Fazit und Ausblick

Ausgehend von kommerziell erhältlichem *o*-Vanillin gelang die Darstellung eines praktischen, einfach zugänglichen Olefinmetathese-Katalysators in nur 3 Stufen und einer Gesamtausbeute von 53 %. Dieser neue Ruthenium-Initiator **41** besitzt insbesondere bei Raumtemperatur eine erheblich höhere Aktivität gegenüber den Katalysatoren **26**, **23** und sogar **27**. Seine Stabilität in Substanz und unter den Bedingungen der säulenchromatographischen Aufreinigung entspricht der Stabilität der Komplexe **26** und **27**.

Anhand detaillierter Aktivitätsstudien in diversen RCM und ROM/CM Reaktionen konnte die hohe Toleranz gegenüber unterschiedlich funktionalisierten Substraten und damit die generelle synthetische Anwendbarkeit des Komplexes **41** demonstriert werden. Besondere

Beachtung verdienen hierbei die durchweg niedrigen Katalysatormengen und die kurzen Reaktionszeiten, die zum Umsatz der beschriebenen Substrate erforderlich sind.

Durch die schon bei Raumtemperatur erheblich höhere Initiationsrate dieses Komplexes **41** verglichen mit **26** und **27** und die damit verbundene hohe Konzentration der sauerstoffempfindlichen, aktiven Spezies wird jedoch die Durchführung der Metathesereaktionen unter strengeren Schutzgasbedingungen notwendig.

Weitere systematische Studien des Einflusses des Substitutionsmusters am Isopropoxybenzyliden Liganden auf Katalysatoren des Typs **26** werden zur Zeit in unserer Arbeitsgruppe durchgeführt. Durch „finetuning“ der sterischen und elektronischen Eigenschaften dieser Komplexe sollte es möglich sein, noch effektivere Ruthenium-Initiatoren für die Olefinmetathese darzustellen.

II EXPERIMENTELLER TEIL

1 Allgemeine Bemerkungen

^1H NMR Spektren wurden mit den Geräten DRX 500 (500 MHz) und AM 400 (400 MHz) der Firma BRUKER aufgenommen. Als Lösungsmittel und interner Standard dienten Deuteriochloroform (CDCl_3), Deuterodichloromethan (CD_2Cl_2), Deuterobenzol (C_6D_6) und Deuteromethanol (MeOH-D_4). Die chemischen Verschiebungen sind in δ -Werten (ppm) relativ zum internen Lösungsmittelpeak angegeben. In Klammern sind die Signalmultiplizitäten, die Kopplungskonstanten (J) in [Hz] und die durch elektronische Integration ermittelte Protonenzahl vermerkt. Die Multiplizitäten sind wie folgt gekennzeichnet: s (Singulett), d (Duplett), t (Triplet), q (Quartett), m (Multipllett), br (verbreitertes Signal). Die Spektren wurden soweit nicht anders angegeben bei Raumtemperatur aufgenommen.

^{13}C NMR Spektren wurden mit den Geräten DRX 500 (125,8 MHz) und AM 400 (100,6 MHz) der Firma BRUKER aufgenommen. Als Lösungsmittel und Referenzsubstanz dienten Deuteriochloroform (CDCl_3), Deuterodichloromethan (CD_2Cl_2), Deuterobenzol (C_6D_6) und Deuteromethanol (MeOH-D_4). Die chemischen Verschiebungen sind den Protonenbreitbandenkoppelten Spektren entnommen und in δ -Werten (ppm) angegeben. Die Zahl der direkt gebundenen Protonen wurde durch DEPT ermittelt und ist in Klammern angeführt, quartäre Kohlenstoffatome werden als C_q abgekürzt.

2D NMR Spektren (COSY, HMQC, HMBC) wurden mit dem Gerät DRX 500 (500 MHz) aufgenommen. COSY und HMBC Spektren wurden mit Gradientenfeld, HMQC Spektren ohne Gradienten aufgenommen.

IR Spektren wurden mit dem Infrarot-Spektrophotometer 881 der Firma PERKIN-ELMER und dem FTIR-Spektrometer Magna 750 der Firma NICOLET aufgenommen. Die Spektren wurden als ATR (Attenuated Total Reflectance) aufgenommen. IR-Spektren von Polymeren wurden als KBr-Preßling aufgenommen. Hierbei sind die Signale, die auch in reinem Polystyrol auftreten, nicht mit angegeben. Die Lage der Banden ist in Wellenzahlen [cm^{-1}] angegeben. Die Intensitäten sind wie folgt gekennzeichnet: ss (sehr stark), s (stark), m (mittel), w (schwach), br (breit).

Massenspektren (LRMS) sowie hochaufgelöste Massenspektren (HRMS) wurden auf einem MAT 95 SQ der Firma FINNIGAN aufgenommen. Die Ionisierung erfolgte entweder durch

Elektronenstoß (EI), hierbei betrug das Ionisierungspotential 70 eV, bzw. durch Atombeschuß (FAB) aus Glycerol. Die relativen Signalintensitäten sind in Klammern in Prozent angegeben.

Elementaranalysen wurden mit einem Elementar Vario El der Firma ANALYTIK JENA durchgeführt.

Schmelzpunkte wurden mit einem Leica Galen III Heiztischmikroskop der Firma LEICA mit einer Steuereinheit der Firma WAGNER-MUNZ bestimmt und sind nicht korrigiert.

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

GCMS-Spektren wurden mit dem Gaschromatographen HP 6890 (Säule HP-5MS (crosslinked 5 % PH ME Siloxane, mit Helium als Trägergas, Injektionstemperatur 250 °C) unter Verwendung eines HP 5973 massenselektiven Detektors mit chemischer Ionisation mit Methan aufgenommen.

Dünnschichtchromatogramme (DC) wurden mit DC-Folien der Firma MERK (Kieselgel 60 F 254, Schichtdicke 0.2 mm) angefertigt. Zur qualitativen Analyse dienten Kaliumpermanganat, Ninhydrin bzw. Anisaldehyd.

Säulenchromatographie wurde mit Flash-Kieselgel der Firma MERCK (Korngröße 0,03 - 0,06 mm) bei ca. 0.5 bar Überdruck durchgeführt.

Sephadex Gelchromatographie wurde mit Sephadex LH 20 der Firma PHARMACIA FINE CHEMICALS mit der jeweils angegebenen Methanolkonzentration in CH₂Cl₂ durchgeführt.

HPLC Analysen wurden mit einer HPLC-Anlage der Firma KNAUER und einer gepackten Säule der Firma WATERS (8 mm und 16 mm Innendurchmesser, Eurospher 100, Korngröße 5 µm) durchgeführt.

Chirale HPLC wurde mit einer HPLC-Anlage der Firma WATERS und einer CHIRACEL OJ Säule (DIACEL CHEMICAL IND.) mit Isopropanol / Hexan (1 / 1) und einem Lösungsmittelfluß von 1,0 mL / min durchgeführt.

Lösungsmittel wurden vor Gebrauch destilliert und gegebenenfalls getrocknet. Als Trocknungsmittel dienten Kalium für Tetrahydrofuran (THF), Natrium für Diethylether und

Toluol, Calciumhydrid für Dichlormethan, Magnesium für Methanol. Andere verwendete Lösungsmittel wurden über Molekularsieb 4Å getrocknet.

Metathesereaktionen wurden in einigen Fällen in einer BRAUN MB 150B-G glove box bzw. in einer Carousel Reaction Station der Firma RADLEYS DISCOVERY TECHNOLOGIES durchgeführt.

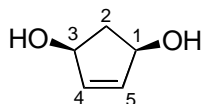
RFA-Analytik des Rutheniumgehalts von Polystyrol geträgerten Ruthenium-Katalysatoren wurde mittels eines SEIKO SEA2010 RFA (Rh-Anode, 50 kV) am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Faradayweg 4-6, in D-14195 Berlin durchgeführt. Als Grundlage der Quantifizierung wurde eine Eichgerade unter Verwendung einer Ru/Al₂O₃ Probe erstellt.

Chemische Namen für die synthetisierten Verbindungen wurden mit dem BEILSTEIN AutoNom Program Version 4.0 erstellt und entsprechen der Beilstein Nomenklatur. In einigen Fällen wurde zum besseren Verständnis der chemischen Namen von dieser Nomenklatur abgewichen.

2 Versuchsvorschriften und spektroskopische Daten

zu Kapitel 2.2

(1*S*,3*R*)-Cyclopent-4-en-1,3-diol (**43**)

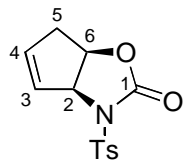


Einer auf 0 °C abgekühlten Lösung bestehend aus Thioharnstoff (29.19 g, 0.39 mol) und Bengalrosa (1.17 g, 1.19 mmol) in Methanol/CH₂Cl₂ 1/1 (400 mL) wurde frisch destilliertes Cyclopentadien (**44**) (37.36 g, 0.57 mol) zugesetzt, auf -50 °C abgekühlt und 20 min. mit Sauerstoff begast. Anschließend wurde die Lösung mittels einer UV-Lampe (ca. 500 W) versehen mit einem Pyrex Filter etwa 3.5 h bestrahlt. Danach wurde die Sauerstoffzufuhr und die Bestrahlungsquelle abgestellt und die Lösung über Nacht bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde stark eingengt und der Rückstand über grobes Kieselgel (0.2-0.5 mm) filtriert. Nach Einengen des Filtrates wurde das Rohprodukt am Vakuum (1*10⁻², 160-180 °C) destilliert und es konnte nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, MTBE/Hexan 95/5) das entsprechende Diol **43** (16.10 g, 0.16 mol, 29 %) erhalten werden.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 1.55 (dt, *J* = 14, 3 Hz, 1H, H-2), 2.69 (dt, *J* = 14, 7 Hz, 1H, H-2), 3.10 (br s, 2H, OH), 4.64 (dd, *J* = 3, 7 Hz, 2H), 5.99 (s, 2H, H-4 und H-5).

¹³C NMR (125,8 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 43.5 (CH₂ C-2), 75.0 (CH, C-1 und C-3), 136.4 (CH, C-4 und C-5).

(3*aS*, 6*aR*)-3-(Toluene-4-sulfonyl)-3, 3*a*, 6, 6*a*-tetrahydro-cyclopent-4-en-oxazol-2-one (**45**)



Zu einer Lösung bestehend aus meso-Diol **43** (7.00 g, 69.92 mmol) in THF (120 mL) wurde bei Raumtemperatur Tosylisocyanat (34.45 g, 174.67 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h bei 60 °C gerührt, auf Raumtemperatur abgekühlt und Triethylamin (29 mL, 21.05 g, 208.06 mmol) zugesetzt. Anschließend wurde mittels eines Kryostaten auf -50 °C gekühlt und eine orangene Lösung aus Tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0) chloroform Komplex (1.81 g, 1.75 mmol) und Ligand L* = (1*R*, 2*R*)-(+)-1,2-Diaminocyclohexan-*N,N'*-bis(2'-diphenylphosphino-benzoyl)) (3.63 g, 5.24 mmol) in THF (25 mL) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde 1 h unter

starkem mechanischem Rühren bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ gehalten, anschließend schrittweise über einen Zeitraum von 5 h auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Einengen des Lösungsmittels und säulenchromatographischer Reinigung an Flashkieselgel (Hexan/Essigester 3/2) wurde das Oxazolidinon **45** (17.89 g, 64.05 mmol, 92%) als farbloser Feststoff mit einem Enantiomerenüberschuss von 97 % erhalten. Durch Umkristallisation aus Dichlormethan/Hexan konnte das Verhältnis auf $>99\%$ ee gesteigert werden. Die Ausbeute des enantiomerenreinen Materials betrug 11.13 g (39.85 mmol, 57 %). Der Enantiomerenüberschuss wurde durch Vergleich mit einer racemischen Probe mittels chiraler HPLC ermittelt (Chiralcel OJ-Säule, 50:50 Hexan:2-Propanol, 1 mL/min, 210 bzw. 245 nm, (-) 12.9 min, (+) 19.9 min).

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 2.45 (s, 3H, CH_3 -Ts), 2.69 (br d, $J = 19$ Hz, 1H, H-5), 2.81 (br dd, $J = 19, 7$ Hz, 1H, H-5), 5.11 (ddd, $J = 7, 7; 1$ Hz, 1H, H-6), 5.29 (br d, $J = 7$ Hz, 1H, H-2), 6.00 (br d, $J = 7$ Hz, 1H, H-3 oder H-4), 6.04 (br d $J = 7$ Hz, 1H, H-3 oder H-4), 7.35 (d, $J = 8$ Hz, 2H, Ar), 7.95 (d, $J = 8$ Hz, 2H, Ar).

$^{13}\text{C NMR}$ (125,8 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 21.7 (CH_3 , Ts), 39.0 (CH_2 C-5), 66.3 (CH, C-2), 76.7 (CH, C-6), 128.0 (CH, C-3 oder C-4), 128.3 (CH, Ar), 129.7 (CH, Ar), 133.8 (CH, C-3 oder C-4), 135.0 (C_q , Ar), 145.5 (C_q , Ar), 151.3 (C_q , C-1).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) 3069 (w), 2925 (w), 2846 (w), 1775 (ss), 1596 (m), 1364 (s), 1168 (ss), 1143 (s).

LRMS (EI): m/z (%) 280 ($[\text{M}-\text{H}]^+$, <1), 215 (75), 170 (76), 91 (100).

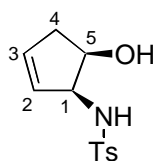
HRMS: ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{NO}_4\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}^+]$ 280.0644, gef. 280,0641.

CHN-Analyse: ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}_4\text{S}$ (%) C 55.90, H 4.69, N 5.01; gef. C 55.92, H 4.78, N 5.16.

Schmp.: $119\text{-}122\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Lit.50: $121\text{-}125\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Drehwert: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +141.27$ ($c = 0.865$, CH_2Cl_2) (Lit.50: 99% ee 114 ($c = 2.52$, CH_2Cl_2)).

***N*-((1*S*, 5*R*)-5-Hydroxy-cyclopent-2-enyl)-4-methyl-benzensulfonamid (46)**



Das Oxazolidinon **45** (4.01 g, 14.35 mmol) wurde mit Kaliumhydroxid (2.42 g, 43.06 mmol) in Methanol (140 mL) suspendiert und 2 h auf $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt. Die

Reaktionslösung wurde mit Dichlormethan aufgenommen, gesättigte Natriumchlorid-Lösung zugesetzt und die wässrige Phase mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mittels Magnesiumsulfat getrocknet und einkonzentriert. Nach

säulenchromatographischer Reinigung an Flashkieselgel (Hexan/MTBE 1/1) konnte **46** (3.55 g, 14.00 mmol, 98 %) als farbloser Feststoff erhalten werden.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 1.75 (br s, 1H, OH), 2.33 (dddd, *J* = 18, 4, 2, 2 Hz, 1H, H-4), 2.44 (s, 3H, CH₃-Ts), 2.57 (dddd, *J* = 18, 6, 4, 2 Hz, 1H, H-4), 4.22 (dddd, *J* = 6, 6, 4, 2 Hz, 1H, H-5), 4.25 (br d, *J* = 6 Hz, 1H, H-1), 5.22 (br d, *J* = 8 Hz, 1H, NH), 5.35 (ddd, *J* = 6, 2, 2 Hz, 1H, H-2), 5.80 (ddd, *J* = 6, 4, 2 Hz, 1H, H-3), 7.32 (d, *J* = 8 Hz, 2H, Ar), 7.80 (d, *J* = 8 Hz, 2H, Ar).

¹³C NMR (125,8 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 21.5 (CH₃, Ts), 40.1 (CH₂, C-4), 61.4 (CH, C-1), 70.3 (CH, C-5), 127.2 (CH, Ar), 129.0 (CH, C-2), 129.8 (CH, Ar), 131.8 (CH, C-3), 137.3 (C_q, Ar), 143.6 (C_q, Ar).

IR (ATR): ν (cm⁻¹) 3495 (br), 3273 (br), 3064 (w), 2924 (m), 1598 (m), 1437 (m), 1327 (s), 1158 (ss).

LRMS (EI): *m/z* (%) 253 ([M⁺], <1), 197 (19), 155 (21), 98 (100), 91 (80).

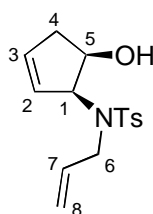
HRMS: ber. für C₁₂H₁₅NO₃S [M⁺] 253.0773, gef. 253.0778.

CHN-Analyse: ber. für C₁₂H₁₅NO₃S (%) C 56.90, H 5.97, N 5.53; gef. C 56.78, H 5.96, N 5.68.

Schmelzpunkt: 59-61 °C.

Drehwert: [α]_D²⁰ = +13.27 (c=0.985, CH₂Cl₂).

***N*-Allyl-*N*-((1*S*,5*R*)-5-hydroxy-cyclopent-2-enyl)-4-methyl-benzenesulfonamide (**47**)**



Das Amid **46** (9.65 g, 38.08 mmol), Kaliumcarbonat (7.89 g, 57.12 mmol) und Allylbromid (4.80 ml, 6.86 g, 56.74 mmol) wurden über Nacht bei Raumtemperatur in DMF (50 mL) gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung versetzt und die wässrige Phase mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet, einkonzentriert und an Silicagel chromatographiert (Hexan:MTBE 1:1). Das Allylamid **47** (11.01 g, 37.53 mmol, 99 %) wurde als farbloser Feststoff erhalten.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 2.34 (dddd, *J* = 18, 4, 4, 2 Hz, 1H, H-4), 2.43 (s, 3H, CH₃-Ts), 2.65 (dddd, *J* = 18, 7, 3, 2 Hz, 1H, H-4), 3.71 (dddd, *J* = 16, 6, 2, 2 Hz, 1H, H-6), 4.01 (br dd, *J* = 16, 6 Hz, 1H, H-6), 4.47 (ddd, *J* = 7, 7, 4 Hz, 1H, H-5), 4.61 (br d, *J* = 7 Hz,

^1H , H-1), 5.11 (ddd, $J = 10, 2, 2$ Hz, 1H, H-8, Z), 5.14 (ddd, $J = 18, 2, 2$ Hz, 1H, H-8, E), 5.39 (ddd, $J = 6, 3, 2$ Hz, 1H, H-2 oder H-3), 5.84 (dddd, $J = 18, 10, 6, 6$ Hz, 1H, H-7), 5.89 (ddd, $J = 6, 4, 2$ Hz, 1H, H-2 oder H-3), 7.31 (d, $J = 8$ Hz, 2H, Ar), 7.75 (d, $J = 8$ Hz, 2H, Ar).

^{13}C NMR (125,8 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 21.5 (CH_3 , Ts), 39.8 (CH_2 , C-4), 48.6 (CH_2 , C-6), 65.7 (CH, C-1), 70.7 (CH, C-5), 117.2 (CH_2 , C-8), 126.8 (CH, C-2 oder C-3), 127.3 (CH, Ar), 129.7 (CH, Ar), 133.5 (CH, C-2 oder C-3), 135.8 (CH, C-7), 137.1 (C_q , Ar), 143.5 (C_q , Ar).

IR (ATR) ν (cm^{-1}) 3525 (br), 3065 (w), 2925 (m), 1640 (w), 1598 (m), 1332 (s), 1157 (ss).

LRMS (EI): m/z (%) 293 ($[\text{M}^+]$, 2), 237 (48), 155 (19), 138 (100), 91 (61).

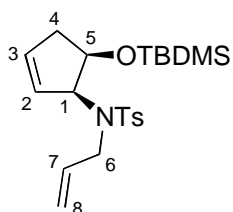
HRMS: ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}_3\text{S}$ $[\text{M}^+]$ 293.1086, gef. 293.1088.

CHN-Analyse: ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}_3\text{S}$ (%) C 61.41, H 6.53, N 4.77; gef. C 61.38, H 6.43, N 4.93.

Schmelzpunkt: 34-35 °C.

Drehwert: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +75.49$ ($c = 0.865$, CH_2Cl_2).

***N*-Allyl-*N*-[(1*S*, 5*R*)-5-(*tert*-butyl-dimethyl-silyloxy)-cyclopent-2-enyl]-4-methylbenzen-sulfonamid (48)**



Zu einer Lösung des Alkohols **47** (6.43 g, 21.91 mmol) und 2,6-Lutidin (6.5 mL, 6.00 g, 55.99 mmol) in Dichloromethan (20 mL), wurde bei Raumtemperatur Trifluormethansulfonsäure-(*tert*-butyl-dimethylsilylester) (5.53 mL, 6.365 g, 24.079 mmol) zugetropft. Die Reaktionslösung wurde 14 h bei Raumtemperatur gerührt, einkonzentriert und säulenchromatographisch an Flashkieselgel (Hexan:MTBE 8:2) gereinigt. Der geschützte Alkohol **48** (8.78 g, 21.53 mmol, 98 %) wurde als farbloses Öl erhalten.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 0.11 (s, 3H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.13 (s, 3H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.91 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 2.28 (dddd, $J = 18, 4, 4, 2$ Hz, 1H, H-4), 2.41 (s, 3H, CH_3 -Ts), 2.55 (dddd, $J = 18, 7, 3, 2$ Hz, 1H, H-4), 3.70 (dddd, $J = 16, 6, 2, 2$ Hz, 1H, H-6), 4.05 (br dd, $J = 16, 6$ Hz, 1H, H-6), 4.50 (ddd, $J = 7, 7, 4$ Hz, 1H, H-5), 4.78 (br d, $J = 7$ Hz, 1H, H-1), 4.96 (ddd, $J = 10, 2, 2$ Hz, 1H, H-8, Z), 5.05 (ddd, $J = 18, 2, 2$ Hz, 1H, H-8, E), 5.43 (ddd, $J = 6, 3, 2$ Hz, 1H, H-2 oder H-3), 5.72 (dddd, $J = 18, 10, 6, 6$ Hz, 1H, H-7), 5.83 (ddd, $J = 6, 4, 2$ Hz, 1H, H-2 oder H-3), 7.25 (d, $J = 8$ Hz, 2H, Ar), 7.71 (d, $J = 8$ Hz, 2H, Ar).

^{13}C NMR (125,8 MHz, CDCl_3): δ (ppm) -5.0 (CH_3 , $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), -4.7 (CH_3 , $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 18.1 (C_q , $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 21.4 (CH_3 , Ts), 25.9 (CH_3 , $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 41.4 (CH_2 , C-4), 49.1 (CH_2 , C-6), 64.9 (CH , C-1), 72.0 (CH , C-5), 116.4 (CH_2 , C-8), 127.1 (CH , Ar), 128.1 (CH , C-2 oder C-3), 129.4 (CH , Ar), 132.4 (CH , C-2 oder C-3), 136.3 (CH , C-7), 139.3 (C_q , Ar), 142.5 (C_q , Ar).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) 3064 (w), 2928 (s), 2856 (s), 1640 (w), 1599 (w), 1342 (s), 1160 (ss).

LRMS (EI): m/z (%) 392 ($[\text{M}^+ - \text{CH}_3]$, 2), 350 (100), 268 (89), 252 (75), 73 (70).

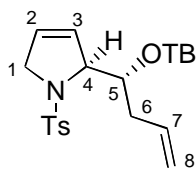
HRMS: ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{NO}_3\text{SSi}$ $[\text{M}^+ - \text{CH}_3]$ 392.1716, gef. 392.1716.

CHN-Analyse: ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{NO}_3\text{Ssi}$ (%) C 61.87, H 8.16, N 3.44; gef. C 61.88, H 7.96, N 3.50.

Drehwert: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +93.65$ ($c = 0.850$, CH_2Cl_2).

zu Kapitel 2.3

(S)-2-[(R)-1-(tert-Butyl-dimethyl-silyloxy)-but-3-enyl]-1-(toluene-4-sulfonyl)-2,5-dihydro-1H-pyrrol (**50**)



Das Tosylamid **48** (6.02 g, 14.76 mmol) wurde in absolutiertem Dichlormethan (300 mL) gelöst und langsam mit Ethen (ca. 500 mL) begast. Anschließend wurde $\text{Cl}_2(\text{PCy}_3)_2\text{RuCHPh}$ (**1**) (0.61 g, 0.74 mmol) zugesetzt und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde Bleitetraacetat (0.49 g, 1.11 mmol) zugegeben und weitere 14 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand durch Säulenfiltration an 0.30 g Kieselgel und Dichlormethan gereinigt. Das Dihydropyrrol **50** (5.90 g, 14.46 mmol, 98 %) wurde als farbloser Feststoff erhalten.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 0.10 (s, 3H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.15 (s, 3H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.86 (s, 9H, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 2.24 (dddd, $J = 14, 8, 2, 1$ Hz, 1H, H-6), 2.30 (dddd, $J = 14, 6, 2, 2$ Hz, 1H, H-6), 2.41 (s, 3H, CH_3 -Ts), 4.03 (dddd, $J = 15, 2, 2, 2$ Hz, 1H, H-1), 4.10 (dddd, $J = 15, 5, 2, 2$ Hz, 1H, H-1), 4.22 (ddd, $J = 8, 6, 2$ Hz, 1H, H-5), 4.36 (m, 1H, H-4), 5.11 (ddd, $J = 10, 2, 1$ Hz, 1H, H-8, Z), 5.12 (ddd, $J = 18, 2, 2$ Hz, 1H, H-8, E), 5.59 (dddd, $J = 6, 2, 2, 2$ Hz, 1H, H-2 oder H-3), 5.62 (dddd, $J = 6, 2, 2, 1$ Hz, 1H, H-2 oder H-3), 5.87 (dddd, $J = 18, 10, 8, 6$ Hz, 1H, H-7), 7.29 (d, $J = 8$ Hz, 2H, Ar), 7.65 (d, $J = 8$ Hz, 2H, Ar).

^{13}C NMR (125,8 MHz, CDCl_3): δ (ppm) -4.5 (CH_3 , $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), -4.5 (CH_3 , $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 18.0 (C_q , $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 21.5 (CH_3 , Ts), 25.8 (CH_3 , $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 40.2 (CH_2 , C-6), 56.1 (CH_2 , C-1), 71.2 (CH , C-4), 74.1 (CH , C-5), 117.3 (CH_2 , C-8), 125.8 (CH , C-2 oder C-3), 125.9 (CH , C-2 oder C-3), 127.5 (CH , Ar), 129.7 (CH , Ar), 134.3 (C_q , Ar), 134.7 (CH , C-7), 143.4 (C_q , Ar).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) 2927 (s), 2855 (s), 1641 (w), 1599 (w), 1339 (s), 1160 (ss).

LRMS (EI): m/z (%) 392 ($[\text{M}^+ - \text{CH}_3]$, 3), 350 (89), 222 (29), 213 (17), 185 (100), 91 (29), 73 (93).

HRMS: ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{NO}_3\text{SSi}$ [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$] 392.1716, gef. 392.1716.

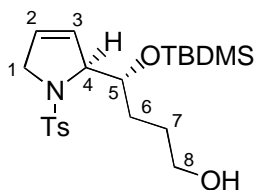
CHN-Analyse: ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{NO}_3\text{Ssi}$ (%) C 61.87, H 8.16, N 3.44; gef. C 61.97, H 8.05, N 3.66.

Schmelzpunkt: 77-79 °C.

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = -205.22$ ($c = 0.938$, CH_2Cl_2).

zu Kapitel 2.4

(R)-4-(*tert*-Butyl-dimethyl-silyloxy)-4-[(S)-1-(toluen-4-sulfonyl)-2,5-dihydro-1H-pyrrol-2-yl]-butan-1-ol (**52**)



Das Alken **50** (2.53 g, 6.21 mmol) wurde in THF (130 mL) gelöst, auf 0 °C gekühlt und eine 0.5 M Lösung 9-BBN-H (14 mL, 7.00 mmol) wurde langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend 8 h bei 55 °C gerührt. Nach erfolgter Addition wurde mit Ethanol (200 mL), einer 6 M Natriumhydroxid-Lösung (12 mL) und einer 30%igen Wasserstoffperoxid-Lösung (7 mL) versetzt und 1 h refluxiert. Darauffolgend wurde das Reaktionsgemisch einkonzentriert und in MTBE (250 mL) aufgenommen. Nach Zugabe von 250 ml gesättigter Natriumchlorid-Lösung wurden die Phasen getrennt und drei weitere Male mit MTBE (250 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mittels Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und einkonzentriert. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Flashkieselgel (Hexan:MTBE 3:2 - 1:1) gereinigt. Der gewünschte Alkohol **52** (2.19 g, 5.15 mmol, 83 %) wurde in Form eines farblosen Öls erhalten.

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): δ (ppm) 0.28 (s, 3H, Si(CH_3)), 0.46 (s, 3H, Si(CH_3)), 1.08 (s, 9H, SiC(CH_3) $_3$), 1.51-1.79 (m, 4H, H-6 und H-7), 1.93 (s, 3H, CH_3 -Ts), 3.48 (m, 2H, H-8), 4.06 (dddd, $J = 15, 2, 2, 2$ Hz, 1H, H-1), 4.15 (dddd, $J = 15, 5, 2, 2$ Hz, 1H, H-1), 4.46 (ddd, $J = 7, 7, 2$ Hz, 1H, H-5), 4.52 (dddd, $J = 5, 2, 2, 1$ Hz, 1H, H-4), 5.17 (dddd, $J = 6, 2, 2, 1$ Hz, 1H, H-2 oder H-3), 5.37 (dddd, $J = 6, 2, 2, 1$ Hz, 1H, H-2 oder H-3), 6.85 (d, $J = 8$ Hz, 2H, Ar), 7.80 (d, $J = 8$ Hz, 2H, Ar).

$^{13}\text{C NMR}$ (125,8 MHz, C_6D_6): δ (ppm) -4.3 (CH_3 , Si(CH_3)), -4.1 (CH_3 , Si(CH_3)), 18.3 (C_q , SiC(CH_3) $_3$), 21.0 (CH_3 , Ts), 26.2 (CH_3 , SiC(CH_3) $_3$), 29.4 (CH_2 , C-6 oder C-7), 32.1 (CH_2 , C-6 oder C-7), 56.4 (CH_2 , C-1), 62.5 (CH_2 , C-8), 71.9 (CH , C-4), 75.1 (CH , C-5), 125.9 (CH , C-2 oder C-3), 126.4 (CH , C-2 oder C-3), 127.9 (CH , Ar), 129.7 (CH , Ar), 135.4 (C_q , Ar), 143.1 (C_q , Ar).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) 3526 (br), 3417 (br), 2928 (s), 2856 (s), 1598 (w), 1344 (s), 1162 (ss).

LRMS (EI): m/z (%) 426 ($[\text{MH}^+]$, <1), 368 (19), 222 (34), 203 (23), 155 (25), 91 (50), 71 (100), 69 (79), 55 (32).

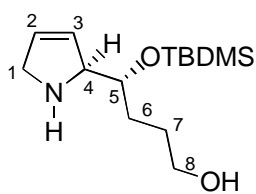
HRMS: ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{NO}_4\text{SSi}$ $[\text{MH}^+]$ 426.2134, gef. 426.2139.

CHN-Analyse: ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{35}\text{NO}_4\text{SSi}$ (%) C 59.26, H 8.29, N 3.29; gef. C 59.19, H 8.16, N 3.41.

Schmelzpunkt: 79-81 °C.

Drehwert: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -208.02$ ($c = 0.935$, C_6H_6).

(R)-4-(tert-Butyl-dimethyl-silanyloxy)-4-[(S)-2,5-dihydro-1H-pyrrol-2-yl]-butan-1-ol (53)



Versuchsvorschrift A

Naphtalin (0.50 g, 3.88 mmol) wurde in DME (4 mL) gelöst, Natrium (0.08 g, 3.40 mmol) hinzugegeben und die Mischung wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt, bis eine schwarzgrüne Lösung resultierte. Parallel dazu wurde eine Lösung des Tosylats **52** (0.20 g, 0.47 mmol) in THF (3 mL) erstellt und auf -78°C abgekühlt. Die Natrium-Naphthalid-Lösung wurde anschließend so lange zugetropft bis sich die grünbraune Farbe nicht mehr entfernte. Daraufhin wurde die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt, mit Methanol gequenchet, einkonzentriert und säulenchromatographisch an Flashkieselgel (Dichlormethan:Methanol 3:1 + 5% Triethylamin) gereinigt. Das geschützte Amin **53** (0.08 g, 0.29 mmol, 62 %) konnte in Form farbloser Kristalle erhalten werden.

Versuchsvorschrift B

Das entsprechende Tosylat **52** (0.10 g, 0.23 mmol) und $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ (0.32 g, 1.41 mmol) wurden in absolutiertem Methanol (5 mL) gelöst, mit Na/Hg (5.98 g, aus frisch dargestelltem Natriumamalgam, bestehend aus 145 g Quecksilber und 5.3 g Natrium) versetzt und die Mischung 4 h refluxiert. Nach beendeter Reaktion wurde die überstehende Suspension vom Quecksilber abdekantiert und mit MTBE nachgewaschen. Anschließend wurde Wasser zugesetzt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet und einkonzentriert. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Flashkieselgel (Dichlormethan:Methanol 3:1 + 5% Triethylamin) wurde das Produkt **53** (0.06 g, 0.21 mmol, 88 %) in Form farbloser Kristalle erhalten.

1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) 0.05 (s, 6H, $Si(CH_3)$), 0.90 (s, 9H, $SiC(CH_3)_3$), 1.59-1.74 (m, 4H, H-6 und H-7), 2.46 (br s, 2H, NH und OH), 3.59-3.67 (m, 3H, H-5 und H-8), 3.71-3.81 (m, 2H, H-1), 4.06 (m, 1H, H-4), 5.84 (dddd, $J = 6, 2, 2, 2$ Hz, 1H, H-2 oder H-3), 5.87 (dddd, $J = 6, 2, 2, 2$ Hz, 1H, H-2 oder H-3).

^{13}C NMR (125,8 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) -4.5, -4.2 (CH_3 , $Si(CH_3)$), 18.1 (C_q , $SiC(CH_3)_3$), 25.9 (CH_3 , $SiC(CH_3)_3$), 28.3 (CH_2 , C-6 oder C-7), 32.0 (CH_2 , C-6 oder C-7), 53.8 (CH_2 , C-1), 62.9 (CH_2 , C-8), 69.8 (CH, C-4), 75.3 (CH, C-5), 128.9 (CH, C-2 oder C-3), 130.2 (CH, C-2 oder C-3).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) 3318 (br), 3074 (br), 2929 (s), 2856 (s), 1617 (w).

LRMS (EI): m/z (%) 272 ($[MH^+]$, <1), 214 (7), 147 (6), 122 (5), 105 (5), 75 (14), 73 (20), 68 (100).

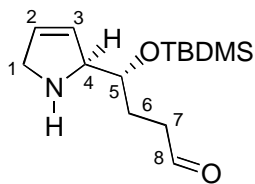
HRMS: ber. für $C_{14}H_{30}NO_2Si$ $[MH^+]$ 272.2046, gef. 272.2043.

CHN-Analyse: ber. für $C_{14}H_{29}NO_2Si$ (%) C 61.94, H 10.77, N 5.16; gef. C 61.76, H 10.61, N 5.27.

Schmelzpunkt: 58-59 °C.

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = -91.90$ ($c = 0.815$, C_6H_6).

(R)-4-(tert-Butyl-dimethyl-silyloxy)-4-(S)-2,5-dihydro-1H-pyrrol-2-yl-butiraldehyde (54)

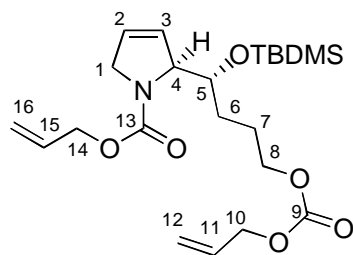


Alkohol **53** (53.0 mg, 0.20 mmol) und Triethylamin (0.1 mL, 0.78 mmol) wurden in DMSO (0.5 mL) gelöst, Py·SO₃ (0.12 g, 0.78 mmol) zugegeben und über Nacht bei RT gerührt. Nach Einengen des Lösungsmittels und Lösen des Rückstandes in D₆-DMSO ergaben sich die für den entsprechenden Aldehyd **54** charakteristische NMR-spektroskopische Daten.

¹H NMR (500 MHz, D₆-DMSO): δ (ppm) -0.01 (s, 3H, Si(CH₃)), 0.01 (s, 3H, Si(CH₃)), 0.78 (s, 9H, SiC(CH₃)₃), 1.70 (m, 2H, H-6), 2.35-2.56 (m, 2H, H-7), 3.57-3.62 (m, 1H, H-1), 3.84 (m, 1H, H-5), 3.89-3.94 (m, 1H, H-1), 4.06 (m, 1H, H-4), 6.53-6.61 (m, 1H, H-2 oder H-3), 6.63-6.70 (m, 1H, H-2 oder H-3), 9.64 (s, 1H, CHO)

¹³C NMR (125,8 MHz, D₆-DMSO) δ (ppm) -4.3 (CH₃, Si(CH₃)), -3.7 (CH₃, Si(CH₃)), 18.4 (C_q, SiC(CH₃)₃), 26.5 (CH₃, SiC(CH₃)₃), 27.5 (CH₂, C-6), 39.8 (CH₂, C-7), 56.7 (CH₂, C-1), 71.4 (CH₂, C-4), 74.8 (CH, C-5), 127.1 (CH, C-2 oder C-3), 127.6 (CH, C-2 oder C-3), 203.8 (CH, C-8).

(S)-2-[(R)-4-Allyloxycarbonyloxy-1-(tert-butyl-dimethyl-silyloxy)-butyl]-2,5-dihydro-pyrrol-1-carbonsäure allyl ester (62)



Das Amin **53** (62.2 mg, 0.229 mmol) und Pyridin (0.56 mL, 0.687 mmol) wurden in THF (2 mL) gelöst, die Lösung auf 0 °C abgekühlt, langsam Chlorameisensäure-allylester (23.5 µL, 0.221 mmol) zugetropft, auf RT erwärmt und 3 h gerührt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, Hexan:Essigester 1:1) konnte das bis-geschützte Karbonat in 13 % Ausbeute (12.8 mg, 0.029 mmol) und das mono-geschützte Carbamat **62** in 71 % (57.8 mg, 0.163 mmol) Ausbeute erhalten werden.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): Rotamere (Verhältnis: nicht bestimmbar) δ (ppm) -0.03 (s, 3H, Si(CH₃)), 0.00 (s, 3H, Si(CH₃)), 0.82 (s, 9H, SiC(CH₃)₃), 1.46-1.90 (m, 4H, H-6 und H-7), 3.98-4.30 (m, 5H), 4.28-4.66 (m, 5H), 5.18-5.39 (m, 4H, H-12 und H-16), 5.70-5.90 (m, 2H, H-2 und H-3), 5.94 (m, 2H, H-11 und H-15).

^{13}C NMR (125,8 MHz, CDCl_3): δ (ppm) -5.1, -4.9, -4.4 (CH_3 , $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 18.0 (C_q , $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 25.7 (CH_3 , $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 29.8 (CH_2), 31.5 (CH_2), 54.0, 54.6 (CH_2), 65.7, 66.0 (CH_2), 68.0, 68.2 (CH_2), 68.4, 68.5 (CH_2), 68.6, 69.4 (CH), 70.6, 71.8 (CH), 117.4, 118.0 (CH_2 , C-12 oder C-16), 118.9, 119.0 (CH_2 , C-12 oder C-16), 125.6, 125.9 (CH), 126.4, 126.8 (CH), 131.7, 131.7 (CH), 133.1, 133.2 (CH), 154.6, 155.1 (C_q , C-9 und C-13).

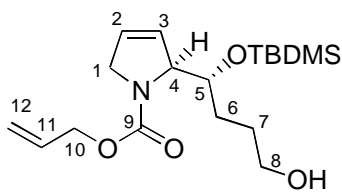
IR (ATR): ν (cm^{-1}) 2927 (s), 2856 (s), 1748 (s), 1707 (s), 1649 (w), 1628 (w), 1406 (s), 1256 (ss).

LRMS (EI): m/z (%) 439 ($[\text{M}^+]$, <1), 382 (28), 185 (100), 152 (36), 73 (28).

HRMS: ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{37}\text{NO}_6\text{Si}$ [M^+] 439.2390, gef. 439.2391.

CHN-Analyse: ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{37}\text{NO}_6\text{Si}$ (%) C 60.11, H 8.48, N 3.19; gef. C 60.46, H 8.38, N 3.35.

(S)-2-[(R)-1-(tert-Butyl-dimethyl-silanyloxy)-4-hydroxy-butyl]-2,5-dihydro-pyrrol-1-carbonsäure allyl ester (61)



Tosylat **52** (3.17 g, 7.44 mmol) und $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (12.08 g, 52.93 mmol) wurden in absolutiertem Methanol (160 mL) gelöst, mit Na/Hg (136 g, aus frisch dargestelltem Natriumamalgam,

bestehend aus 145 g Quecksilber und 5.3 g Natrium) versetzt und die Mischung 2 h refluxiert. Nach beendeter Reaktion wurde die überstehende Suspension vom Quecksilber abdekantiert und mit MTBE (150 mL) nachgewaschen. Anschließend wurde Wasser (250 mL) zugesetzt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mehrmals mit Dichlormethan (100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet und einkonzentriert. Anschließend wurde das Rohprodukt in einer 1:1 Mischung aus Dichlormethan:Wasser (140 mL) gelöst und unter starkem Rühren Natriumhydroxid (1.80 g, 44.90 mmol) und Chlorameisensäure-allylester (1.03 ml, 1.17 g, 9.70 mmol) zugegeben. Nach einer Stunde wurden die Phasen getrennt und die wässrige Phase drei Mal mit Dichlormethan (100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet, einkonzentriert und säulenchromatographisch an Silicagel (Hexan:Essigester 3:2) gereinigt. Das umgeschützte Amid **61** (2.35 g, 6.62 mmol, 89 %) wurde in Form eines farblosen Öls erhalten.

^1H NMR (500 MHz, C_6D_6): Zwei Rotamere (Verhältnis: 3/1) δ (ppm) 0.16 (s, 3H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.17 (s, 3H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.03 (s, 9H, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 1.50-1.80 (m, 4H, H-6 und H-7), 3.48 (br s,

0.5H, H-8), 3.56-3.61 (m, 1.5H, H-8), 4.01-4.12 (m, 1.5H), 4.18 (br dd, $J = 16, 6$ Hz, 0.25H), 4.28 (br t, $J = 6$ Hz, 0.25H), 4.40 (br d, $J = 16$ Hz, 0.25H), 4.49 (br s, 0.25H), 4.57 (br t, $J = 6$ Hz, 0.75H), 4.65 (br dd, $J = 13, 6$ Hz, 1H), 4.69-4.78 (m, 1.75H), 5.11 (br d, $J = 10$ Hz, 1H, H-12, *Z*), 5.26 (br d, $J = 17$ Hz, 0.25H, H-12, *E*), 5.28 (br d, $J = 18$ Hz, 0.75H, H-12, *E*), 5.45 (br dddd, $J = 6, 2, 2, 1$ Hz, 0.75H, H-2 oder H-3), 5.51 (br d, $J = 6$ Hz, 0.25H, H-2 oder H-3), 5.58 (br d, $J = 6$ Hz, 0.25H, H-2 oder H-3), 5.64 (br dddd, $J = 6, 2, 2, 1$ Hz, 0.75H, H-2 oder H-3), 5.94 (dddd, $J = 17, 10, 6, 5$ Hz, 1H, H-11).

^{13}C NMR (125,8 MHz, C_6D_6): δ (ppm) -4.9, -4.7 (CH_3 , $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), -4.4, -4.3 (CH_3 , $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 18.2 (C_q , $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 26.0 (CH_3 , $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 29.5 (CH_2), 32.0 (CH_2), 54.1, 55.0 (CH_2), 62.4 (CH_2), 65.7, 65.8 (CH_2), 68.7, 69.5 (CH), 71.2, 72.5 (CH), 117.1, 117.3 (CH_2 , C-12), 125.84, 126.1 (CH), 126.4, 126.8 (CH), 133.7, 134.3 (CH), 154.5 (C_q , C-9).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) 3434 (br), 2929 (s), 2857 (s), 1707 (ss), 1687 (ss), 1627 (m).

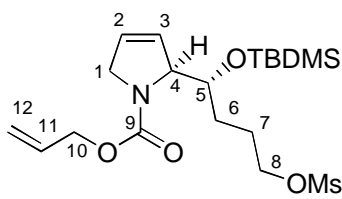
LRMS (EI): m/z (%) 356 ($[\text{MH}^+]$, <1), 298 (18), 240 (6), 152 (32), 73 (62), 71 (100).

HRMS: ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{NO}_4\text{Si}$ $[\text{MH}^+]$ 356.2257, gef. 356.2254.

CHN-Analyse: ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{NO}_4\text{Si}$ (%) C 60.81, H 9.36, N 3.94; gef. C 60.56, H 9.18, N 4.15.

Drehwert: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -184.75$ ($c = 0.885$, C_6H_6).

(S)-2-[(R)-1-(tert-Butyl-dimethyl-silyloxy)-4-methansulfonyloxy-butyl]-2,5-dihydro-pyrrol-1-carbonsäure-allyl ester (63)



Der Alkohol **61** (0.80 g, 2.26 mmol) und Triethylamin (0.95 mL, 0.69 g, 6.83 mmol) wurden in CH_2Cl_2 (40 mL) gelöst und auf 0°C abgekühlt. Anschließend wurde Methansulfonsäurechlorid (0.21 mL, 0.31 g, 2.71 mmol) tropfenweise zugegeben und die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 2 h Rühren wurde gesättigte NaHCO_3 Lösung zugegeben, die wässrige Phase mehrmals mit Dichloromethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Na_2SO_4 getrocknet und einkonzentriert. Der Rückstand wurde chromatographisch an Flashkieselgel (Hexane/EtOAc 3:2) aufgereinigt und es wurde das Mesylat **63** (0.96 g, 2.21 mmol, 98 %) als farbloses Öl erhalten werden.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) Zwei Rotamere (Verhältnis: 3/1) 0.11 (br s, 3H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.13 (br s, 3H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.00 (br s, 9H, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 1.34-1.56 (m, 3H, H-6 und H-7), 1.61-1.75 (m, 1H, H-6 und H-7), 2.27 (br s, 0.75H, OSO_2CH_3), 2.33 (br s, 2.25H,

OSO₂CH₃), 3.89 (br s, 0.50H, H-8), 3.94 (t, $J = 6$ Hz, 1.50H, H-8), 3.98-4.20 (m, 2H), 4.33-4.41 (m, 0.5H), 4.45 (br t, $J = 6$ Hz, 0.75H), 4.55 (br s, 0.75H), 4.63 (dd, $J = 14, 6$ Hz, 0.75H), 4.67-4.78 (m, 1.25H), 5.10 (br d, $J = 10$ Hz, 0.75H, H-12, Z), 5.11 (br d, $J = 10$ Hz, 0.25H, H-12, Z), 5.25 (br d, $J = 17$ Hz, 0.25H, H-12, E), 5.26 (br d, $J = 17$ Hz, 0.75H, H-12, E), 5.41-5.55 (m, 2H, H-2 und H-3), 5.93 (dddd, $J = 17, 10, 6, 6$ Hz, 1H, H-11).

¹³C NMR (125,8 MHz, C₆D₆) δ (ppm) -4.9, -4.7 (CH₃, Si(CH₃)), -4.4, -4.4 (CH₃, Si(CH₃)), 18.1 (C_q, SiC(CH₃)₃), 26.0 (CH₂, C-6 oder C-7), 26.0 (CH₃, SiC(CH₃)₃), 31.3 (CH₂, C-6 oder C-7), 36.6 (CH₃, OSO₂CH₃), 54.1, 55.0 (CH₂), 65.6, 65.9 (CH₂), 68.9, 69.3 (CH₂, C-8), 68.6, 69.4 (CH, C-4 oder C-5), 70.7, 72.0 (CH, C-4 oder C-5), 117.1, 117.7 (CH₂, C-12), 125.6, 126.1 (CH, C-2 oder C-3), 126.4, 127.1 (CH, C-2 oder C-3), 128.5, 133.7 (CH, C-11), 154.5, 160.5 (C_q, C-9).

IR (ATR): ν (cm⁻¹) 2929 (s), 2857 (s), 1703 (ss), 1628 (w), 1408 (s), 1358 (s), 1176 (s).

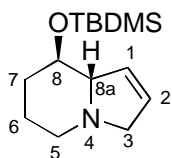
LRMS (EI): m/z (%) 418 ([M⁺-CH₃], 2), 376 (38), 281 (49), 185 (23), 153 (50), 71 (100).

HRMS: ber. für C₁₈H₃₂NO₆SSi [M⁺-CH₃] 418.1720, gef. 418.1720.

CHN-Analyse: ber. für C₁₉H₃₅NO₆SSi (%) C 52.63, H 8.14, N 3.23; gef. C 52.42, H 8.09, N, 3.28.

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = -154.25^\circ$ (c=0.870, C₆H₆).

(8*R*,8*aS*)-8-(*tert*-Butyl-dimethyl-silyloxy)-3, 5, 6, 7, 8, 8*a*-hexahydro-indolizin (**56**)



Zu einer Mischung aus Polymer-gebundenem Pd(0)-Katalysator in THF (frisch dargestellt aus Palladiumacetat (0.05 g, 0.23 mmol) und Polymer-gebundenem Triphenylphosphin (0.77 g, 2.31 mmol) in THF (25 mL), geschüttelt für 1 h bei Raumtemperatur) wurde eine Lösung bestehend aus **63** (1.00 g, 2.31 mmol) in THF (55 mL), Triethylamin (3 mL, 40.78 mmol) und Dimedon (2.26 g, 16.14 mmol) zugegeben. Die Mischung wurde für 3 h bei RT und anschließend 3 h bei 50 °C geschüttelt. Daraufhin wurde die Suspension über basisches Aluminiumoxid mittels THF als Eluent chromatographiert wodurch das gewünschte Indolizidin **56** (0.56 g, 2.19 mmol, 95 %) in Form eines leicht gelblichen Öls erhalten wurde.

¹H NMR (500 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 0.13 (s, 3H, Si(CH₃)), 0.15 (s, 3H, Si(CH₃)), 1.07 (s, 9H, SiC(CH₃)₃), 1.36 (dddd, $J = 13, 13, 10, 4$ Hz, 1H, H-7), 1.46-1.53 (m, 1H, H-6), 1.62-1.74 (m, 1H, H-6), 1.97 (br dddd, $J = 13, 4, 4, 4$ Hz, 1H, H-7), 2.32 (ddd, $J = 12, 12, 6$ Hz, 1H, H-5), 2.81 (br dd, $J = 12, 5$ Hz, 1H, H-5), 3.09-3.15 (m, 1H, H-8a), 3.21 (dddd, $J = 12, 6, 2, 1$ Hz,

^1H , H-3), 3.62 (dddd, $J = 12, 4, 2, 2$ Hz, 1H, H-3), 3.68 (ddd, $J = 10, 9, 4$ Hz, 1H, H-8), 5.77 (dddd, $J = 6, 2, 2, 2$ Hz, 1H, H-2), 6.26 (br d, $J = 6$, Hz, 1H, H-1).

^{13}C NMR (125,8 MHz, C_6D_6) δ (ppm) -4.5 (CH_3 , $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), -4.1 (CH_3 , $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 18.2 (C_q , $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 25.1 (CH_2 , C-6), 26.0 (CH_3 , $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 35.0 (CH_2 , C-7), 49.0 (CH_2 , C-5), 58.3 (CH_2 , C-3), 72.5 (CH , C-8), 74.8 (CH , C-8a), 128.8 (CH , C-2), 131.4 (CH , C-1).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) 2929 (s), 2856 (s), 2778 (m), 1616 (w).

LRMS (EI): m/z (%) 253 ($[\text{M}^+]$, <1), 196 (100), 154 (22), 120 (30), 75 (12).

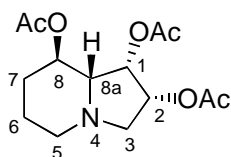
HRMS: ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{NOSSi}$ $[\text{M}^+]$ 253.1862, gef. 253.1866.

CHN-Analyse: ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{35}\text{NOSSi}$ (%) C 66.34, H 10.74, N 5.53, gef. C 65.97, H 10.77, N 5.18.

Drehwert: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -91.73^\circ$ ($c=0.955$, C_6H_6).

zu Kapitel 2.5

(1S,2R,8R,8aR)-Octahydro-indolizin-1,2,8-trisacetat (64)



AD-mix- α (4.29 g) und Methansulfonamid (0.18 g, 1.85 mmol) wurden in einer 1/1 Lösung bestehend aus tert-Butanol und Wasser (15 mL) gelöst.

Die Mischung wurde zuerst bei RT gerührt, bis beide Phasen klar waren und anschließend auf 0°C abgekühlt, wobei anorganische Salze teilweise wieder ausfielen. Daraufhin wurde das Olefin **66** (0.42 g, 1.64 mmol) auf einmal zugegeben und das heterogene Gemisch bei $3 - 6^\circ\text{C}$ eine Woche lang kräftig gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Gemisch mit gesättigter NaHSO_3 -Lösung (50 mL) gequench und für eine weitere Stunde gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mehrmals mit EtOAc extrahiert, mit Na_2SO_4 getrocknet und einkonzentriert. Der Rückstand wurde über eine kurze Säule (SiO_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 10:1) gefiltert wodurch eine Mischung beider diastereomerer Diole erhalten werden konnte. Zu einer Lösung dieser Rohprodukte in THF (6.5 mL) wurde daraufhin TBAF (4 mL einer 1.0 M Lösung in THF) zugetropft und das Gemisch für 24 h bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wurde einkonzentriert und CH_2Cl_2 (6.5 mL), Pyridin (1.2 mL, 14.91 mmol), DMAP (40 mg, 0.33 mmol) und Acetanhydrid (0.9 mL, 9.52 mmol) wurden zugegeben und die Mischung wurde über Nacht bei RT gerührt. Anschließend wurde mit MeOH gequench, einkonzentriert und durch säulenchromatographische Reinigung (SiO_2 , Hexane: EtOAc 1:1) konnte ein 20:1 Gemisch der Indolizine **64:65** (0.334 g, 1.116 mmol, 68 %) als gelbliches Öl erhalten werden.

Die entsprechend reinen Diastereomere (**64** : 291 mg, **65** : 15 mg) wurden ebenfalls durch chromatographische Trennung (SiO₂, Hexane: EtOAc 2:1) erhalten.

¹H NMR (500 MHz, C₆D₆): δ (ppm) 1.18-1.28 (m, 1H, H-7), 1.70-1.79 (m, 2H, H-6), 1.91 (ddd, *J* = 11, 11, 4 Hz, 1H, H-5), 1.99 (s, 3H, COOCH₃), 2.05 (s, 3H, COOCH₃), 2.09 (s, 3H, COOCH₃), 2.11-2.17 (m, 2H, H-7, H-8a), 2.58 (dd, *J* = 11, 8 Hz, 1H, H-3), 3.05 (ddd, *J* = 10, 3, 3 Hz, 1H, H-5), 3.16 (br d, *J* = 11 Hz, 1H, H-3), 4.95 (ddd, *J* = 11, 10, 5 Hz, 1H, H-8), 5.21 (ddd, *J* = 8, 6, 2 Hz, 1H, H-2), 5.52 (dd, *J* = 6, 4 Hz, 1H, H-1).

¹³C NMR (125,8 MHz, C₆D₆) δ (ppm) 20.5 (CH₃, COOCH₃), 20.6 (CH₃, COOCH₃), 21.0 (CH₃, COOCH₃), 23.3 (CH₂, C-6), 29.8 (CH₂, C-7), 51.8 (CH₂, C-5), 59.3 (CH₂, C-3), 68.1 (CH, H-8), 69.2 (CH, C-8a), 69.8 (CH, C-1), 70.2 (CH, C-2), 170.0 (C_q, COOCH₃), 170.0 (C_q, COOCH₃), 170.2 (C_q, COOCH₃).

IR (ATR): ν (cm⁻¹) 2945 (m), 2801 (m), 1738 (ss), 1373 (s), 1254 (ss), 1237.

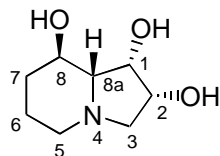
LRMS (EI): *m/z* (%) 300 ([MH⁺], 2), 239 (21), 180 (12), 137 (29), 120 (100).

HRMS: ber. für C₁₄H₂₁NO₆ [MH⁺] 300.1447, gef. 300.1451.

CHN-Analyse: ber. für C₁₄H₂₁NO₆ (%) C 56.18, H 7.07, N 4.68; gef. C 56.07, H 7.13, N 4.50.

Drehwert: [α]_D²⁰ = +7.04° (c=0.895, MeOH).

(1S,2R,8R,8aR)-Octahydro-indolizin-1,2,8-triol [(-)-Swainsonin] (**36**)



Zu einer Lösung des Trisacetates **64** (54.6 mg, 0.182 mmol) in Methanol (15 mL) wurde stark basisches Amberlit-Polymer (50 mg, Amberlite IRA-401(OH)) zugegeben und die Reaktionsmischung wurde 2 h bei RT geschüttelt. Nach anschließender Filtration und Waschen des Polymers mit Methanol und Konzentration des Filtrates konnte (-)-Swainsonin **36** (30.6 mg, 0.177 mmol, 96 %) in Form farbloser Kristalle erhalten werden. NMR-Spektroskopische Untersuchungen zeigten kompletten Umsatz, so dass keine weitere Reinigungsschritte unternommen wurden.

¹H NMR (500 MHz, D₂O): δ (ppm) 1.04-1.13 (m, 1H, H-7), 1.31-1.42 (m, 1H, H-6), 1.53-1.60 (m, 1H, H-6), 1.76 (dd, *J* = 10, 4 Hz, 1H, H-8a), 1.80 (ddd, *J* = 12, 11, 4 Hz, 1H, H-5), 1.91 (dddd, *J* = 12, 3, 3, 3 Hz, 1H, H-7), 2.40 (dd, *J* = 11, 8 Hz, 1H, H-3), 2.71-2.78 (m, 2H, H-3 und H-5), 3.65 (ddd, *J* = 11, 10, 5 Hz, 1H, H-8), 4.10 (dd, *J* = 6, 4 Hz, 1H, H-1), 4.20 (ddd, *J* = 7, 6, 3 Hz, 1H, H-2).

^{13}C NMR (125,8 MHz, D_2O , ref: MeOH 49.00) δ (ppm) δ 22.9 (CH_2 , C-6), 32.2 (CH_2 , C-7), 51.4 (CH_2 , C-5), 60.3 (CH_2 , C-3), 66.1 (CH , C-8), 68.8 (CH , C-2), 69.4 (CH , C-1), 72.5 (CH , C-8a).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) 3368 (br), 2942 (s), 2801 (m), 2726 (w), 1347 (m), 1127 (m), 1073 (s).

LRMS (EI): m/z (%) 173 ($[\text{M}^+]$, 25), 155 (25), 138 (16), 113 (100), 96 (89).

HRMS: ber. für $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}_3$ $[\text{M}^+]$ 173.1052, gef. 173.1046.

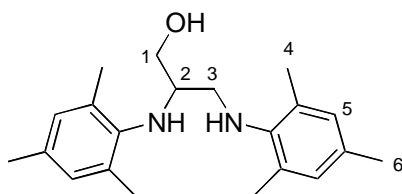
CHN-Analyse: ber. für $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}_3$ (%) C 55.47, H 8.73, N 8.09; gef. C 55.30, H 8.72, N 7.84.

Schmelzpunkt: 143-145 °C.

Drehwert: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -89.74$ ($c = 0.575$, MeOH) ($[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ Lit. (ref.13) = -87.2 ($c = 2.1$, MeOH), Schmp.: 144-145 °C); -91.90 ($c = 0.815$, C_6H_6).

zu Kapitel 3.2

2,3-Bis-(2,4,6-trimethylphenylamino)-propan-1-ol (67)



2,3-Bibrompropan-1-ol (**66**) (20.02 g, 91.86 mmol), 2,4,6-Trimethylanilin (74.17 g, 548.6 mmol) und (1.55 g, 9.34 mmol) Kaliumiodid wurden 18 h bei 150 °C gerührt.

Zur Aufarbeitung wurde der entstandene Feststoff in Wasser (400 mL) und CH_2Cl_2 (400 mL) gelöst, mit K_2CO_3 ein pH-Wert von etwa 10 eingestellt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde noch zweimal mit CH_2Cl_2 (300 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit MgSO_4 getrocknet und konzentriert. Das überschüssige 2,4,6-Trimethylanilin wurde aus dem Rohprodukt durch Kugelrohrdestillation unter Vakuum abgetrennt. Durch säulenchromatographische Reinigung (SiO_2 , 2x Hexan/MTBE 8/2 bis 6/4 und 1x CH_2CH_2 /Hexan 1/1 mit 2 % Et_3N) wurde das dialkylierte Produkt **67** (7.8 g, 23.8 mmol, 26 %) in Form eines farblosen Öls erhalten.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 2.18 (s, 6H, CH_3 -Mes), 2.23 (s, 3H, CH_3 -Mes), 2.24 (s, 3H, CH_3 -Mes), 2.30 (s, 6H, CH_3 -Mes), 3.00 (dd, $J = 12$, 4 Hz, 1H, H-3), 3.23 (dd, $J = 12$, 5 Hz, 1H, H-3), 3.40 (dddd, $J = 5$, 4, 4, 2 Hz, 1H, H-2), 3.60 (s br, 3H, OH und NH), 3.85 (dd, $J = 11$, 4 Hz, 1H, H-1), 3.98 (dd, $J = 11$, 2 Hz, 1H, H-1), 6.82 (s, 2H, Ar), 6.84 (s, 2H, Ar).

^{13}C NMR (125,8 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 17.8 (CH_3 , CH_3 -Mes), 18.9 (CH_3 , CH_3 -Mes), 20.5 (CH_3 , CH_3 -Mes), 20.5 (CH_3 , CH_3 -Mes), 52.3 (CH_2 , C-3), 56.9 (CH , C-1), 66.1 (CH_2 , C-1),

128.8 (C_q, Ar), 129.5 (CH, Ar), 129.8 (CH, Ar), 130.6 (C_q, Ar), 130.9 (C_q, Ar), 132.5 (C_q, Ar), 141.8 (C_q, Ar), 142.5 (C_q, Ar).

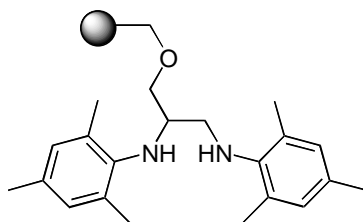
IR (ATR): ν (cm⁻¹) 3361 (m), 2919 (s), 2857 (m), 1483 (ss), 1454 (m), 1375 (w), 1302 (w), 1229 (m), 1029 (w), 741 (m).

LRMS (EI): m/z (%) 326 ([M⁺], 8), 236 (6), 178 (79), 160 (34), 149 (48), 146 (95), 135 (100), 130 (56).

HRMS: ber. für C₂₁H₃₀N₂O [M⁺] 326.2358, gefunden 326.2357.

CHN-Analyse: ber. für C₂₁H₃₀N₂O (%) C 77.26, H 9.26, N 8.58; gef. C 77.25, H 9.29, N 8.51.

Polymergebundenes 3-Benzyloxy-*N*¹,*N*²-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-propan-1,2-diamin (**68**)

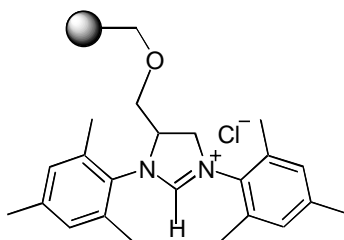


Alkohol **67** (1.40 g, 4.3 mmol) wurde unter Stickstoffatmosphäre in absolutiertem DMF (15 mL) gelöst und langsam eine K⁺OT⁻Bu-Lösung (4.3 mL einer 1 M Lösung in THF) zugetropft. Nach 20 min. wurde getrocknetes Merrifield-

Polymer (2.68 g, 2.14 mmol, 100-200 mesh, 1% DVB, B = 0.90 mmol/g), TBAI (318 mg, 0.86 mmol) sowie weiteres trockenes DMF (10 mL) zugeben und die Suspension bei 60 - 70 °C für 12 h geschüttelt. Das Polymer wurde abfiltriert, gewaschen (DMF (3x), DMF / H₂O (9 / 1), DMF, MeOH, DMF / H₂O (9 / 1), DMF, MeOH, DMF / H₂O (9 / 1), DMF, CH₂Cl₂, MeOH, CH₂Cl₂, MeOH, CH₂Cl₂, MeOH, MeOH) und getrocknet. Die Beladung des Polymers **68** betrug 0.70 mmol/g (98 %), wie durch Elementaranalyse bestimmt wurde.

IR (KBr-Pressling): ν (cm⁻¹) 3373 (w), 1490 (s), 1451 (s).

Polymergebundenes 4-Benzyloxymethyl-1,3-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydroimidazoliumchlorid (**69**)



Das Polymer **68** (2.0 g) wurde in Toluol (40 mL), Trimethylorthoformiat (10 mL, 91.4 mmol) und Ameisensäure (1.0 mL, 26.5 mmol) unter leichtem Vakuum bei 110 °C für 18 h refluxiert. Anschließend wurde das Polymer filtriert und mit Toluol, CH₂Cl₂ und MeOH nachgewaschen. Dann wurde der Träger dreimal mit HCl

(0.1 M in THF) und dann mit THF (3x), MeOH (3x), CH₂Cl₂ (3x), MeOH (2x), MTBE (2x) und Hexan (2x) gewaschen und getrocknet. Die Beladung des Polymers **69** betrug 0.63 mmol/g (CHN). Vor der weiteren Verwendung wurde das Polymer **69** mit TMSOTf und 2,6-Lutidin in CH₂Cl₂ behandelt.

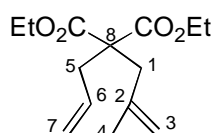
IR (KBr-Pressling): ν (cm⁻¹) 1726 (ss), 1491 (s), 1451 (s).

zu Kapitel 3.4

Allgemeine Arbeitsvorschrift zu Studie von Metathesereaktionen unter Verwendung von **39**

Die Metathesesubstrate wurden unter Stickstoffatmosphäre in einer glove box in der jeweils angegebenen Menge frisch absolutiertem CH₂Cl₂ gelöst (Konzentration ca. 0.1 M), 5 Mol% des Polymer-gebundenen Katalysators **39** zugegeben und die Suspensionen 12-18 h auf 45 °C erwärmt. Die Produkte wurden als farblose Öle bzw. Feststoffe nach Filtration, Waschen des Polymers mit CH₂Cl₂ und MTBE und Einengen des Filtrates isoliert. Die entsprechenden Umsätze wurden ¹H-NMR spektroskopisch bestimmt und die Produkte wurde entweder direkt oder nach anschließender säulenchromatographischer Reinigung mittels Hexan/MTBE bzw. Hexan/EtOAc charakterisiert.

2-Allyl-2-(2-methyl-allyl)-malonsäurediethylester (73)



Zu einer Suspension aus NaH (0.853 mg, 21.282 mmol, 60%ig in Öl) in 20 mL THF wurde Diethylallylmalonat (3.22 mL, 3.27 g, 16.371 mmol) bei RT zugetropft und 1 h bei RT gerührt. Anschließend wurde 3-Brom-2-methyl-1-propen (2.5 mL, 2.205 g, 16.331 mmol) zugetropft und eine weitere Stunde bei RT gerührt. Zur Aufarbeitung wurde gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung zugegeben und mit MTBE extrahiert. Die organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingengt. Der Rückstand wurde chromatographisch (SiO₂, Hex:MTBE 4:1) gereinigt und **73** (3.936 g, 16.044 mmol, 98 %) wurde als farbloses Öl erhalten.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 1.25 (t, J = 8 Hz; 6H, COOCH₂CH₃), 1.67 (s, 3H, H-4), 2.67 (d, J = 8 Hz, 2H, H-5), 2.70 (s, 2H, H-1), 4.17 (m, 4H, COOCH₂CH₃), 4.76 (br s, 1H,

H-3), 4.87 (br s, 1H, H-3), 5.08 (br d, $J = 10$ Hz, 1H, H-7, *Z*), 5.09 (br d, $J = 17$ Hz, 1H, H-7, *E*), 5.69 (ddt, $J = 17, 10, 7$ Hz, 1H, H-6).

^{13}C NMR (125.8 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 14.0 (CH_3 , $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 23.2 (CH_3 , C-4), 36.8 (CH_2 , C-5), 40.1 (CH_2 , C-1), 60.0 (C_q , C-8), 61.2 (CH_2 , $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 115.7 (CH_2 , C-3), 118.9 (CH_2 , C-7), 132.7 (CH , C-6), 140.6 (C_q , C-2), 171.2 (C_q , COOEt).

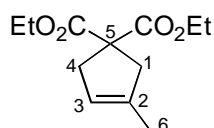
IR (ATR): ν (cm^{-1}) 3079 (w), 2982 (s), 1733 (ss), 1642 (s), 1209 (ss), 1185 (ss).

LRMS (EI): m/z (%) 254 ($[\text{M}^+]$, 2), 208 (17), 181 (28), 167 (45), 153 (39), 135 (49), 107 (100).

HRMS: ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_4$ $[\text{M}^+]$ 254.1518, gef. 254.1519.

CHN-Analyse: ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_4$ (%) C 66.12, H 8.72, N -; gef.: C 66.10, H 8.75, N -.

3-Methyl-cyclopent-3-ene-1,1-dicarbonsäure-diethylester (74)



2-Allyl-2-(2-methyl-allyl)-malonsäurediethylester (73) (41.6 mg,

0.164 mmol) wurde entsprechend der allgemeinen Vorschrift in CH_2Cl_2

(1.6 mL) gelöst, **39** (57.6 mg, 8.18 μmol , $B = 0.14$ mmol/g) zugegeben und über Nacht refluxiert. Nach entsprechender Aufarbeitung wurde ein Umsatz von 100 % mittels ^1H -NMR-spektroskopischer Analyse bestimmt und das Produkt wurde in analysenreiner Form als farbloses Öl erhalten.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 1.24 (t, $J = 7$ Hz; 6H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 1.70 (s, 3H, H-6), 2.89 (br s, 2H, H-1), 2.96 (m, 2H, H-4), 4.18 (q, $J = 7$ Hz, 4H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 5.18 (m, 1H, H-3).

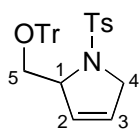
^{13}C NMR (125,8 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 14.0 (CH_3 , $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 16.0 (CH_3 , C-6), 40.8 (CH_2 , C-4), 44.6 (CH_2 , C-1), 59.4 (C_q , C-5), 61.4 (CH_2 , $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 121.3 (CH , C-3), 137.4 (C_q , C-2), 172.4 (C_q , COOEt).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) 3049 (w), 2918 (s), 1731 (ss), 1667 (w), 1250(ss).

LRMS (EI): m/z (%) 226 ($[\text{M}^+]$, 37), 181 (19), 152 (100), 124 (17), 107 (21), 93 (26), 79 (32).

HRMS: ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4$ $[\text{M}^+]$ 226.1205, gef. 226.1213.

CHN-Analyse: ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (%) C 63.70, H 8.02, N -; gef.: C 63.87, H 8.00, N -.

1-(Toluol-4-sulfonyl)-2-trityloxymethyl-2,5-dihydro-1H-pyrrol (76)

N-Allyl-4-methyl-*N*-(1-trityloxymethyl-allyl)-benzolsulfonamid (**75**) (32.3 mg, 0.062 mmol) wurde entsprechend der allgemeinen Vorschrift in CH₂Cl₂ (1.0 mL)

gelöst, **39** (9.6 mg, 3.39 μmol, B = 0.32 mmol/g) zugegeben und über Nacht refluxiert. Nach entsprechender Aufarbeitung wurde ein Umsatz von 90 % mittels ¹H-NMR-spektroskopischer Analyse bestimmt und das Produkt **76** wurde nach chromatographischer Reinigung (SiO₂, Hex:MTBE 3:1) als farbloser Feststoff erhalten.

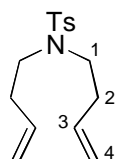
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 2.42 (s, 3H, CH₃-Ts), 3.31 (dd, *J* = 8, 7 Hz, 1H, H-5), 3.52 (dd, *J* = 8, 4 Hz, 1H, H-5), 4.12 (ddd, *J* = 16, 2, 2 Hz, 1H, H-4), 4.18 (ddd, *J* = 16, 2, 2 Hz, 1H, H-4), 4.45 (m, 1H, H-1), 5.68 (m, 1H, H-3), 5.77 (m, 1H, H-2), 7.22-7.34 (m, 11H, Ar), 7.42 (d, *J* = 8 Hz, 6H, Ar), 7.62 (d, *J* = 8 Hz, 2H, Ar).

¹³C NMR (125,8 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 21.5 (CH₃, Ts), 55.8 (CH₂), 66.7 (CH, C-1), 67.0 (CH₂), 86.7 (C_q), 125.4 (CH), 126.0 (CH), 127.4 (CH), 127.8 (CH), 128.7 (CH), 128.8 (CH), 129.6 (CH), 134.5 (C_q), 143.4 (C_q), 144.0 (C_q).

IR (ATR): ν (cm⁻¹) 3058 (w), 2871 (m), 1597 (m), 1449 (s), 1378 (w), 1347 (s), 1164 (ss).

LRMS (EI): *m/z* (%) 495 ([M⁺], <1), 243 (90), 222 (100), 165 (84), 155 (76), 91 (83), 77 (8).

HRMS: ber. für C₃₁H₂₉O₃NS [M⁺] 495.1868, gef. 495.1866.

***N,N*-Di-but-3-enyl-4-methyl-benzensulfonamid (77)**

Zu einer Lösung bestehen aus *p*-Toluolsulfonsäureamid (2.11 g, 12.31 mmol), K₂CO₃ (5.11 g, 36.94 mmol) und einer Spatelspitze TBAI in DMF (50 mL) wurde 4-Brom-1-buten (5 mL, 49.26 mmol) zugetropft und das Reaktionsgemisch über

Nacht bei 60 °C gerührt. Zur Aufarbeitung wurde gesättigte NH₄Cl Lösung zugesetzt und die wässrige Phase mehrmals mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Na₂SO₄ getrocknet, konzentriert und nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, Hex:MTBE 3:1) konnte das dialkylierte Amid **77** (1.31 g, 4.71 mmol, 38 %) als farbloses Öl erhalten werden.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 2.28 (m, 4H, H-2), 2.41 (s, 3H, CH_3 -Ts), 3.18 (m, 4H, H-1), 5.02 (ddt, $J = 10, 2, 2, 2$ Hz, 2H, H-4, Z), 5.05 (ddt, $J = 17, 2, 2, 2$ Hz, 2H, H-4, E), 5.70 (ddt, $J = 17, 10, 7$ Hz, 2H, H-3), 7.28 (d, $J = 8$ Hz, 2H, Ar), 7.68 (d, $J = 8$ Hz, 2H, Ar).

^{13}C NMR (125,8 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 21.4 (CH_3 , Ts), 33.1 (CH_2 , C-2), 47.7 (CH_2 , C-1) 117.0 (CH_2 , C-4), 127.1 (CH, Ar), 129.6 (CH, Ar), 134.6 (CH, C-3), 136.9 (C_q , Ar), 143.1 (C_q , Ar).

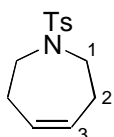
IR (ATR): ν (cm^{-1}) 3078 (w), 2927 (m), 1641 (m), 1599 (w), 1339 (s), 1156 (ss).

LRMS (EI): m/z (%) 280 ($[\text{M}^+]$, <1), 238 (97), 184 (44), 155 (89), 91 (100).

HRMS: ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{S}$ [M^+] 280.1371, gef. 280.1379.

CHN-Analyse: ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{S}$ (%) C 64.48, H 7.58, N 5.01; gef.: C 64.53, H 7.48, N 4.95.

1-(Toluen-4-sulfonyl)-2,3,6,7-tetrahydro-1H-azepin (78)



N,N-Di-but-3-enyl-4-methyl-benzensulfonamid **77** (40.5 mg, 0.145 mmol) wurde entsprechend der allgemeinen Vorschrift in CH_2Cl_2 (1.5 mL) gelöst, **39** (22.7 mg, 7.25 μmol , B = 0.32 mmol/g) zugegeben und über Nacht refluxiert. Nach entsprechender Aufarbeitung wurde ein Umsatz von 100 % mittels ^1H -NMR-spektroskopischer Analyse bestimmt und das Produkt **78** wurde in analysenreiner Form als farbloser Feststoff erhalten.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 2.31 (m, 4H, H-2), 2.42 (s, 3H, CH_3 -Ts), 3.26 (m, 4H, H-1), 5.75 (m, 2H, H-3), 7.29 (d, $J = 8$ Hz, 2H, Ar), 7.66 (d, $J = 8$ Hz, 2H, Ar).

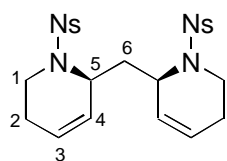
^{13}C NMR (125,8 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 21.5 (CH_3 , Ts), 29.9 (CH_2 , C-2), 48.2 (CH_2) 127.0 (CH, Ar), 129.6 (CH), 130.2 (CH), 136.3 (C_q , Ar), 143.1 (C_q , Ar).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) 3024 (w), 2923 (m), 1654 (w), 1597 (w), 1331 (s), 1155 (ss).

LRMS (EI): m/z (%) 251 ($[\text{M}^+]$, 84), 223 (22), 184 (36), 155 (26), 96 (88), 91 (100).

HRMS: ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}_2\text{S}$ [M^+] 251.0980, gef. 251.0982.

CHN-Analyse: ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}_2\text{S}$ (%) C 62.12, H 6.82, N 5.57; gef.: C 62.13, H 6.50, N 5.76.

1, 1-Di-(*N*-nosyl-(*S*)-2-(1,2,5,6-tetrahydro-pyridyl)-methan (82)

Das *N,N'*-Dibut-3-enyl-*N,N'*-dinosyl-cyclopent-4-enyl-1,3-diamin (**81**) (44.2 mg, 0.073 mmol) wurde entsprechend der allgemeinen Vorschrift in

CH_2Cl_2 (1.0 mL) gelöst, **39** (25.7 mg, 3.65 μmol , $B = 0.14 \text{ mmol/g}$) zugegeben und über Nacht refluxiert. Nach entsprechender Aufarbeitung wurde ein Umsatz von 100 % mittels $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischer Analyse bestimmt und das Produkt **82** wurde in analysenreiner Form als farbloser Feststoff erhalten.

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 1.86-1.97 (m, 3H, H-2 und H-6), 2.06-2.20 (m, 3H, H-2 und H-6), 3.30 (ddd, $J = 15, 12, 4 \text{ Hz}$, 2H, H-1), 4.00 (dd, $J = 15, 6 \text{ Hz}$, 2H, H-1), 4.42 (m, 2H, H-5), 5.71 (br dd, $J = 10, 5 \text{ Hz}$, 2H, H-3 oder H-4), 5.85 (br d, $J = 10 \text{ Hz}$, 2H, H-3 oder H-4), 7.57-7.61 (m, 2H, Ar), 7.64-7.69 (m, 4H, Ar), 8.03-8.08 (m, 2H, Ar).

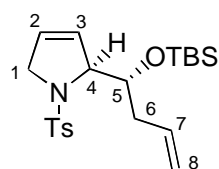
$^{13}\text{C NMR}$ (125,8 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 23.6 (CH_2), 38.5 (CH_2), 40.3 (CH_2), 51.0 (CH, C-5), 124.1 (CH), 125.4 (CH), 126.9 (CH), 130.8 (CH), 132.0 (CH), 133.5 (CH), 133.9 (C_q , Ar), 148.0 (C_q , Ar).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) 3095 (w), 2924 (m), 1701 (m), 1653 (w), 1542 (ss), 1372 (s), 1349 (s), 1162 (s).

LRMS (EI): m/z (%) 362 ($[\text{M}^+ - \text{Ns}]$, 16), 267 (100), 186 (54).

HRMS: ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$ $[\text{M}^+ - \text{Ns}]$ 362.1175, gef. 362.1179.

CHN-Analyse: ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_8\text{S}_2$ (%) C 50.36, H 4.41, N 10.21; gef. C 50.46, H 4.82, N 9.89.

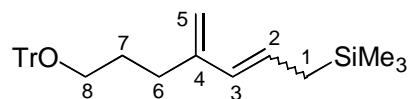
(*S*)-2-[(*R*)-1-(*tert*-Butyl-dimethyl-silanyloxy)-but-3-enyl]-1-(toluen-4-sulfonyl)-2,5-dihydro-1*H*-pyrrol (50)

Das *N*-Allyl-*N*-[(1*S*, 5*R*)-5-(*tert*-butyl-dimethyl-silanyloxy)-cyclopent-2-enyl]-4-methyl-benzen-sulfonamid (**48**) (26.2 mg, 0.064 mmol) wurde entsprechend der allgemeinen Vorschrift in CH_2Cl_2 (1.0 mL) gelöst, mit

Ethen (ca. 10 mL) begast, **39** (8.1 mg, 3.22 μmol , $B = 0.40 \text{ mmol/g}$) zugegeben und über Nacht refluxiert. Nach entsprechender Aufarbeitung wurde ein Umsatz von 100 % mittels $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischer Analyse bestimmt und das Produkt **50** wurde in analysenreiner Form als farbloser Feststoff erhalten.

Charakterisierung siehe spektroskopische Daten zu Kapitel 2

Trimethyl-(4-methylen-7-trityloxy-hept-2-enyl)-silan (**85**)



Das Trityl-geschützte Pent-4-yn-1-ol (**83**) (48.2 mg, 0.148 mmol) und Allyltrimethylsilan (**84**) (70 μ L, 0.443 mmol) wurden entsprechend der allgemeinen Vorschrift in CH_2Cl_2 (1.5 mL) gelöst, **39** (18.7 mg, 7.39 μ mol, B = 0.40 mmol/g) zugegeben und über Nacht refluxiert. Nach Entfernen des flüchtigen Allylsilans unter Vakuum wurde das Produkt **85** (65.1 mg, 0.148 mmol, 100%) als farblose Flüssigkeit erhalten.

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) (Zwei Isomere: $E/Z = 1.2$) 0.09 (s, 18H, SiCH_3), 1.62 (d, $J = 8$ Hz, 2H, H-1, E), 1.74 (d, $J = 9$ Hz, 2H, H-1, Z), 1.81-1.93 (m, 4H, H-7), 2.28 (t, $J = 8$ Hz, 2H, H-6 Z), 2.36 (t, $J = 8$ Hz, 2H, H-6, E), 3.14 (t, $J = 6$ Hz, 2H, H-8 Z), 3.19 (t, $J = 6$ Hz, 2H, H-8, E), 4.81 (s, 1H, H-5, E), 4.85 (s, 1H, H-5, E), 4.89 (s, 1H, H-5, Z), 4.98 (s, 1H, H-5, Z), 5.56 (dt, $J = 12, 9$ Hz, 1H, H-2, Z), 5.74 (d, $J = 12$, 1H, H-3, Z), 5.82 (dt, $J = 16, 8$ Hz, 1H, H-2, E), 5.99 (d, $J = 16$ Hz, 1H, H-3, E), 7.26-7.31 (m, 12H), 7.32-7.39 (m, 12H), 7.50-7.56 (m, 6H).

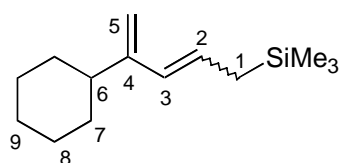
$^{13}\text{C NMR}$ (125,8 MHz, CDCl_3): δ (ppm) -2.1, -1.9, -1.8, -1.6 (CH_3 , $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 19.8 (CH_2 , C-1, Z), 23.5 (CH_2 , C-1, E), 28.7, 29.1, 29.1 (CH_2 , C-6 und C-7), 34.1 (CH_2 , C-6, Z), 53.4, 63.1, 63.4 (CH_2 , C-8), 86.3, 86.3 (C_q , OCPh_3), 111.6, 112.5 (CH_2 , C-5), 126.8 (CH, Ar), 126.9 (CH, C-2 oder C-3), 127.7 (CH, Ar), 127.7 (CH, C-2 oder C-3), 128.3 (CH, C-2, Z), 128.7 (CH, Ar), 130.5 (CH, C-3, E), 144.5 (C_q , Ar), 145.2 (C_q , C-4), 146.2 (C_q , C-4).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) 3058 (w), 3022 (w), 2951 (m), 2870 (w), 1636 (w), 1597 (w), 1449 (s), 1248 (s), 856 (s).

LRMS (EI): m/z (%) 445 ($[\text{M}^+]$, 0), 234 (100), 165 (42), 73 (24).

HRMS: ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{OSi}$ [M^+] 197.1362, gef. 197.1354.

(4-Cyclohexyl-penta-2,4-dienyl)-trimethyl-silan (**87**)



Cyclohexylacetylen (**86**) (31.2 mg, 0.288 mmol) und Allyltrimethylsilan (**84**) (140 μ L, 0.865 mmol) wurden entsprechend der allgemeinen Vorschrift in CH_2Cl_2 (3.0 mL) gelöst, **39** (84.8 mg, 14.42 μ mol,

B = 0.17 mmol/g) zugegeben und über Nacht refluxiert. Nach Entfernen aller restlichen und überschüssigen Substrate unter Vakuum wurde das Produkt **87** (51.3 mg, 0.230 mmol, 80 %) als farblose Flüssigkeit erhalten.

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) (Zwei Isomere: $E/Z = 1.3$) 0.02 (s, 10H, SiCH_3), 0.03 (s, 8H, SiCH_3), 1.11-1.43 (m, 10H), 1.54 (d, $J = 8$ Hz, 2H, H-1, E), 1.64-1.84 (m, 12H), 1.91 (tt, $J = 11, 3$ Hz, 1H, H-6, Z), 2.16 (tt, $J = 11, 3$ Hz, 1H, H-6, E), 4.73 (s, 1H, H-5, E), 4.81 (s, 2H, H-5), 4.93 (s, 1H, H-5, Z), 5.54 (dt, $J = 12, 9$ Hz, 1H, H-2, Z), 5.71-5.80 (m, 2H, H-2 und H-3), 5.86 (d, $J = 16$ Hz, 1H, H-6, H-3, E).

$^{13}\text{C NMR}$ (125,8 MHz, CDCl_3): δ (ppm) -2.0, -1.9, -1.7, -1.6 (CH_3 , $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 19.6 (CH_2), 23.5 (CH_2), 26.4 (CH_2), 26.6 (CH_2), 26.7 (CH_2), 27.0 (CH_2), 32.2 (CH_2), 33.1 (CH_2), 40.2, 45.1 (CH , C-6), 108.6, 109.8 (CH_2 , C-5), 125.8, 127.7 (CH , C-2 und C-3), 128.1 (CH , C-2), 130.4 (CH , C-3), 150.8, 152.4 (C_q , C-4).

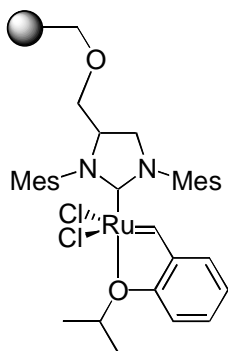
IR (ATR): ν (cm^{-1}) 3005 (w), 2926 (s), 2853 (s), 1636 (m), 1601 (w), 1450 (m), 1247 (s), 852 (s).

LRMS (EI): m/z (%) 222 ($[\text{M}^+]$, 16), 148 (4), 73 (100).

HRMS: ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{Si}$ $[\text{M}^+]$ 222.1804, gef. 222.1808.

zu Kapitel 3.5

Polymergebundener $(\text{IHMe})\text{Cl}_2\text{Ru}(=\text{CH}-o\text{-O}-i\text{PrC}_6\text{H}_4)$ (**40**)



Vorschrift A

Vor der weiteren Verwendung wurde das Polymer **69** (250 mg, B = 1.05 mmol/g) mit einer Lösung aus TMSOTf (0.2 M) und 2,6-Lutidin (0.3 M) in CH_2Cl_2 (20 mL) behandelt und dann mit CH_2Cl_2 (3x), Hexan (3x), CH_2Cl_2 (3x) und Hexan (3x) gewaschen und getrocknet. Das Polymer wurde in einer Lösung aus KOtBu (0.5 M) in THF (6 mL) bei RT für 1 h geschüttelt, filtriert und mit THF (3x) gewaschen. Dann wurde der Träger in einer Lösung aus $\text{Cl}_2\text{Ru}(=\text{CH}-o\text{-O}-i\text{PrC}_6\text{H}_4)\text{PCy}_3$ (**25**) (0.240 g, 0.40 mmol, 2 Äquiv.) in Toluol (0.1 M) bei 70 – 80 °C für 1 h geschüttelt. Nach Filtration, Waschen mit Toluol (5x), CH_2Cl_2 (3x), DMF (3x), CH_2Cl_2 (3x), Pentan (2x), CH_2Cl_2 (2x) und Pentan (2x) und Trocknen wurde der geträgerte Katalysator **40** in Form eines dunkelgrünen Polymers erhalten.

Die Beladung des Polymers **40** betrug beispielhaft 0.81 mmol/g, ausgehend von **69** (B = 1.1 mmol/g ermittelt durch CHN-Analyse) nach Cyclisierung (B = 1.05 mmol/g) und Anbindung des Ruthenium-Komplexes, wobei ein Umsatz der Reaktionen von 100% angenommen wurde und eine Korrektur der Masse durch Massenzunahme einberechnet wurde. Nach RFA-Analytik auf Ruthenium Gehalt im Polymer-gebundenen Katalysator ergab sich eine Beladung von 0.63 mmol/g (aus 47.4 mg Einwaage der Probe, 3.02 mg Ruthenium gefunden).

Voschrift B

Vor der weiteren Verwendung wurde das Polymer **69** (206 mg, B = 1.05 mmol/g) mit einer Lösung aus TMSTf (0.2 M) und 2,6-Lutidin (0.3 M) in CH₂Cl₂ (20 mL) behandelt und dann mit CH₂Cl₂ (3x), Hexan (3x), CH₂Cl₂ (3x) und Hexan (3x) gewaschen und getrocknet. Das Polymer wurde in einer Lösung aus KOtBu (0.5 M) in THF (6 mL) bei RT für 1 h geschüttelt, filtriert und mit THF (3x) gewaschen. Dann wurde der Träger in einer Lösung aus Cl₂(PCy₃)₂RuCHPh (**1**) (0.280 mg, 0.340 mmol, 1.5 Äquiv.) in Toluol (0.09 M) bei 70 - 80 °C für 1 h geschüttelt. Nach Filtration, Waschen mit Toluol (5x), CH₂Cl₂ (3x), MeOH (2x), CH₂Cl₂ (3x), MeOH (2x), CH₂Cl₂ (2x) und Pentan (2x) und Trocknen wurde der geträgerte Katalysator **39** in Form eines dunkelvioletten Polymers erhalten. Im Anschluss wurde das Polymer zu einer Lösung aus CH₂Cl₂, *o*-Isopropoxystyrol (0.055 g, 0.340 mmol, 1.5 Äquiv.) und CuCl (0.034 g, 0.034 mmol, 1.5 Äquiv.) gegeben und 3 h bei 40 °C geschüttelt. Danach wurde der Reaktionsansatz in einen Scheidetrichter überführt und das CuCl abgetrennt, da das Polymer in CH₂Cl₂ aufschwimmt während sich das CuCl am Boden absetzt. Nach Filtration, Waschen mit DMF (3x), CH₂Cl₂ (3x), Pentan (3x), CH₂Cl₂ (3x), und Pentan (3x) und Trocknen wurde der geträgerte Katalysator **40** in Form eines dunkel grünen Polymers erhalten.

Die Beladung des Polymers **40** betrug beispielhaft 0.81 mmol/g, ausgehend von **69** (B = 1.1 mmol/g ermittelt durch CHN-Analyse) nach Cyclisierung (B = 1.05 mmol/g) und Anbindung des Ruthenium-Komplexes, wobei ein Umsatz der Reaktionen von 100% angenommen wurde und eine Korrektur der Masse durch Massenzunahme einberechnet wurde. Nach RFA-Analytik auf Ruthenium Gehalt im polymer gebundenen Katalysator ergab sich eine Beladung von 0.70 mmol/g (aus 46.1 mg Einwaage der Probe, 3.27 mg Ruthenium gefunden).

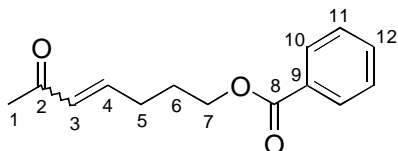
IR (KBr-Pressling): ν (cm^{-1}) 1589 (m), 1576 (m), 1493 (s), 1452 (s), 1262 (m), 1113 (m).

zu Kapitel 3.6

Allgemeine Arbeitsvorschrift zu Studie von Kreuz-Metathesereaktionen unter Verwendung von **40**

Die Metathesesubstrate wurden in einem „Carousel Reaction Station“-Behältnis eingewogen und das Behältnis an das Carousel angeschraubt. Nachdem das Reaktionsgefäß mit Stickstoff begast wurde, wurden die Substrate in der entsprechenden Menge CH_2Cl_2 (0.05 M) gelöst, refluxiert und die angegebene Menge des Katalysators **40** (5 Mol%, Beladung nach CHN und Massenkorrektur) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht (14 h) refluxiert, filtriert, das Polymer mit CH_2Cl_2 und MTBE nachgewaschen und die Lösung einkonzentriert. Die entsprechenden Umsätze wurden $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisch bestimmt und die Produkte wurden nach anschließender säulenchromatographischer Reinigung mittels Hexan/MTBE bzw. Hexan/EtOAc charakterisiert.

(E)-Benzoessäure-6-oxo-hept-4-enyl-ester (9c)



4-Pentenylbenzoat (**8**) (25.3 mg, 0.133 mmol) und Methylvinylketon (**5c**) (18.6 mg, 0.266 mmol) wurden

entsprechend der allgemeinen Vorschrift in CH_2Cl_2 (2.5 mL) gelöst, **40** (8.2 mg, 6.65 μmol , $B = 0.81$ mmol/g) zugegeben und über Nacht refluxiert. Nach entsprechender Aufarbeitung wurde ein Umsatz von 68 % ($E/Z > 20/1$) mittels $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischer Analyse bestimmt und das Produkt **9c** wurde nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , Hexan/EtOAc 5:1) in analysenreiner Form als farbloses Öl erhalten.

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): (*E*-Isomer) δ (ppm) 1.96 (tt, $J = 7, 7$ Hz, 2H, H-6), 2.21 (s, 3H, H-1), 2.40 (dt, $J = 7, 7$ Hz, 2H, H-5), 4.35 (t, $J = 7$ Hz, 2H, H-7), 6.21 (d, $J = 16$ Hz, 1H, H-3), 6.82 (dt, $J = 16, 7$ Hz, 2H, H-4), 7.43 (t, $J = 8$ Hz, 2H, H-11), 7.55 (t, $J = 8$ Hz, 1H, H-12), 8.02 (d, $J = 8$ Hz, 2H, H-10).

$^{13}\text{C NMR}$ (125,8 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 26.9 (CH_3 , C-1), 27.3 (CH_2 , C-6), 29.0 (CH_2 , C-5), 63.9 (CH_2 , C-7), 128.3 (CH, C-11), 129.5 (CH, C-10), 130.1 (C_q , C-9), 131.7 (CH, C-3), 133.0 (CH, C-12), 146.5 (CH, C-4), 166.4 (C_q , C-8), 198.3 (C_q , C-2).

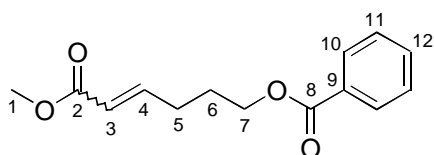
IR (ATR): ν (cm^{-1}) 3062 (w), 2957 (m), 2850 (w), 1715 (s), 1671 (s), 1626 (m), 1270 (ss), 1252 (ss).

LRMS (EI): m/z (%) 155 ($[\text{M}^+ - \text{Ph}]$, <1), 110 (44), 105 (100), 95 (18), 77 (39), 67 (17).

HRMS: ber. für $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3$ $[\text{M}^+ - \text{Ph}]$ 155.0708, gef. 155.0704.

CHN-Analyse: ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (%) C 72.39, H 6.94, N -; gef. C 72.74, H 6.87.

(E)-Benzoessäure-5-methoxycarbonyl-pent-4-enyl ester (9d)



4-Pentenylbenzoat (**8**) (37.3 mg, 0.196 mmol) und

Acrylsäuremethylester (**5d**) (33.8 mg, 0.392 mmol) wurden

entsprechend der allgemeinen Vorschrift in CH_2Cl_2 (2.0 mL) gelöst, **40** (8.9 mg, 9.81 μmol , B = 1.11 mmol/g) zugegeben und über Nacht refluxiert. Nach entsprechender Aufarbeitung wurde ein Umsatz von 96 % ($E/Z > 20/1$) mittels ^1H -NMR-spektroskopischer Analyse bestimmt und das Produkt **9d** wurde nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , Hexan/EE 5:1) in analysenreiner Form als farbloses Öl erhalten.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): (*E*-Isomer) δ (ppm) 1.95 (tt, $J = 7, 7$ Hz, 2H, H-6), 2.38 (dt, $J = 7, 7$ Hz, 2H, H-5), 3.71 (s, 3H, H-1), 4.34 (t, $J = 6$ Hz, 2H, H-7), 5.88 (d, $J = 16$ Hz, 1H, H-3), 7.00 (dt, $J = 16, 7$ Hz, 2H, H-4), 7.43 (t, $J = 8$ Hz, 2H, H-11), 7.55 (t, $J = 8$ Hz, 1H, H-12), 8.03 (d, $J = 8$ Hz, 2H, H-10).

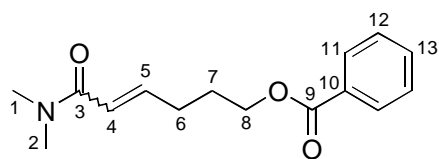
^{13}C NMR (125,8 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 27.1 (CH_2 , C-6), 28.8 (CH_2 , C-5), 51.4 (CH_3 , C-1), 64.0 (CH_2 , C-7), 121.7 (CH, C-3), 128.3 (CH, C-11), 129.5 (CH, C-10), 130.1 (C_q , C-9), 132.9 (CH, C-12), 147.9 (CH, C-4), 166.4 (C_q , C-2 oder C-8), 166.8 (C_q , C-2 oder C-8).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) 3061 (w), 2950 (m), 2849 (w), 1715 (ss), 1658 (s), 1601 (w), 1269 (ss).

LRMS (EI): m/z (%) 248 ($[\text{M}^+ - \text{Ph}]$, <1), 126 (16), 111 (14), 105 (100), 98 (16), 94 (22), 77 (21).

HRMS: ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_4$ $[\text{M}^+]$ 248.1049, gef. 248.1043.

CHN-Analyse: ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (%) C 67.73, H 6.50, N -; gef. C 67.23, H 6.64.

(E)-Benzoessäure-5-dimethylcarbamoyl-pent-4-enyl ester (9e)

4-Pentenylbenzoat (**8**) (32.0 mg, 0.168 mmol) und Dimethylacrylamid (**5e**) (33.3 mg, 0.336 mmol) wurden

entsprechend der allgemeinen Vorschrift in CH_2Cl_2 (2.0 mL) gelöst, **40** (7.6 mg, 8.41 μmol , $B = 1.10 \text{ mmol/g}$) zugegeben und über Nacht refluxiert. Nach entsprechender Aufarbeitung wurde ein Umsatz von 42 % ($E/Z >20/1$) mittels $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischer Analyse bestimmt und das Produkt **9e** wurde nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , Hexan/EE 1:2) in analysenreiner Form als farbloses Öl erhalten.

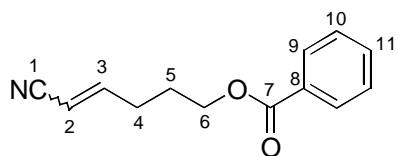
$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): (*E*-Isomer) δ (ppm) 1.95 (tt, $J = 7, 7 \text{ Hz}$, 2H, H-7), 2.38 (dt, $J = 7, 7 \text{ Hz}$, 2H, H-6), 2.99 (s, 3H, H-1 oder H-2), 3.05 (s, 3H, H-1 oder H-2), 4.35 (t, $J = 6 \text{ Hz}$, 2H, H-8), 6.30 (d, $J = 15 \text{ Hz}$, 1H, H-4), 6.90 (dt, $J = 15, 7 \text{ Hz}$, 2H, H-5), 7.44 (t, $J = 8 \text{ Hz}$, 2H, H-12), 7.56 (t, $J = 8 \text{ Hz}$, 1H, H-13), 8.04 (d, $J = 8 \text{ Hz}$, 2H, H-11).

$^{13}\text{C NMR}$ (125,8 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 27.5 (CH_2 , C-7), 29.0 (CH_2 , C-6), 35.7 (CH_3 , C-1 oder C-2), 37.3 (CH_3 , C-1 oder C-2), 64.1 (CH_2 , C-8), 121.1 (CH, C-4), 128.4 (CH, C-12), 129.5 (CH, C-11), 132.9 (CH, C-13), 144.4 (CH, C-5), 166.5 (C_q , C-3 oder C-9), 166.6 (C_q , C-3 oder C-9).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) 3033 (w), 2928 (m), 2856 (w), 1716 (s), 1662 (s), 1620 (s), 1451 (m), 1274 (s), 1115 (m), 713.

LRMS (EI): m/z (%) 261 (M^+ , 22), 139 (24), 126 (24), 105 (100), 95 (28), 77 (45), 67 (26).

HRMS: ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}_3$ [M^+] 261.1365, gef. 261.1359.

Benzoessäure-5-cyano-pent-4-enyl ester (9f)

4-Pentenylbenzoat (**8**) (36.2 mg, 0.190 mmol) und Acrylnitril (**5f**) (13.1 mg, 0.336 mmol) wurden entsprechend der

allgemeinen Vorschrift in CH_2Cl_2 (2.0 mL) gelöst, **40** (8.7 mg, 9.57 μmol , $B = 1.10 \text{ mmol/g}$) zugegeben und über Nacht refluxiert. Nach entsprechender Aufarbeitung wurde ein Umsatz von 15 % ($E/Z 1/3$) mittels $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischer Analyse bestimmt und das Produkt **9f** wurde nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , Hexan/EE 3:1) in analysenreiner Form als farbloses Öl erhalten.

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): (2 Isomere: *E/Z* 1/3) δ (ppm) 1.93 (tt, $J = 7$, 7 Hz, 2H, H-5, *E*), 1.96 (tt, $J = 7$, 7 Hz, 2H, H-5, *Z*), 2.40 (dt, $J = 7$, 7 Hz, 2H, H-4, *E*), 2.61 (dt, $J = 8$, 7 Hz, 2H, H-4, *Z*), 4.34 (t, $J = 7$ Hz, 2H, H-6, *E*), 4.36 (t, $J = 7$ Hz, 2H, H-6, *Z*), 5.37 (d, $J = 11$ Hz, 1H, H-2, *Z*), 5.39 (d, $J = 16$ Hz, 1H, H-2, *E*), 6.53 (dt, $J = 11$, 8 Hz, 2H, H-3, *Z*), 6.75 (dt, $J = 16$, 7 Hz, 2H, H-3, *E*), 7.44 (t, $J = 8$ Hz, 2H, H-10, *Z*), 7.45 (t, $J = 8$ Hz, 2H, H-10, *E*), 7.55 (t, $J = 8$ Hz, 1H, H-11, *Z*), 7.56 (t, $J = 8$ Hz, 1H, H-11, *E*), 8.02 (d, $J = 8$ Hz, 2H, H-9, *E*), 8.04 (d, $J = 8$ Hz, 2H, H-9, *Z*).

$^{13}\text{C NMR}$ (125,8 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 26.9 (CH_2 , C-5, *E*), 27.4 (CH_2 , C-5, *Z*), 28.4 (CH_2 , C-4, *Z*), 29.9 (CH_2 , C-4, *E*), 63.6 (CH_2 , C-6), 100.5, 100.6 (CH, C-2), 115.6 (C_q , C-1), 128.3, 128.4 (CH, C-10), 129.4, 129.5 (CH, C-9), 129.9, 130.0 (C_q , C-8), 133.0, 133.0 (CH, C-11), 153.4 (CH, C-3, *Z*), 154.4 (CH, C-3, *E*), 166.3, 166.4 (C_q , C-7).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) 3063 (w), 2956 (m), 2846 (w), 2219 (m), 1713 (s), 1621 (m), 1601 (w), 1270 (ss).

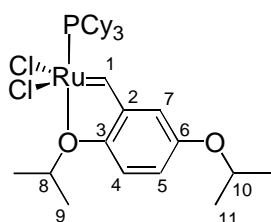
LRMS (EI): m/z (%) 215 ($[\text{M}^+]$, 3), 122 (7), 106 (7), 105 (100), 93 (5), 77 (20).

HRMS: ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ $[\text{M}^+]$ 215.0946, gef. 215.0941.

CHN-Analyse: ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ (%) C 72.54, H 6.09, N 6.51; gef.: C 71.91, H 6.24, N 6.37.

zu Kapitel 3.7

$\text{Cl}_2\text{Ru}(=\text{CH}-2,5\text{-di}-(\text{O}-i\text{PrC}_6\text{H}_4))$ (**92**)



Eine Lösung bestehend aus 2,5-Diisopropoxystyrol (**91**) (0.321 g, 1.458 mmol) und $\text{Cl}_2(\text{PCy}_3)_2\text{RuCHPh}$ (**1**) (1.00 g, 1.458 mmol) in CH_2Cl_2 (30 mL) wurde 48 h bei RT gerührt. Nach Einengen des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch (SiO_2 , CH_2Cl_2) gereinigt und es konnte **92** in Form eines braunen Feststoffes (0.528 g, 0.802 mmol, 66 %) erhalten werden.

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 1.22-1.36 (m, 15H), 1.69-1.87 (m, 21H), 2.09 (br d, $J = 10$ Hz, 6H), 2.32 (m, 3H), 4.50 (qq, $J = 6$, 6 Hz, 1H, H-8 oder H-10), 5.19 (qq, $J = 6$, 6 Hz, 1H, H-8 oder H-10), 6.9 (d, $J = 8$ Hz, 1H, Ar), 7.16-7.20 (m, 2H, Ar) 17.33 (d, $J = 4$ Hz, 1H, H-1).

^{13}C NMR (125,8 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 22.1, 22.1 (CH_3 , $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 26.2, 27.7, 27.8, 30.1, 30.1 (CH_2 , Cy), 35.5 (CH , Cy), 35.7 (CH , Cy), 71.4, 75.3 (CH , C-8 und C-10), 109.9, 113.6, 117.6 (CH , C-4, C-5 und C-7), 144.2, 147.1, 153.4 (C_q , C-2, C-3 und C-6), 279.0 (CH , C-1), 279.1 (CH , C-1).

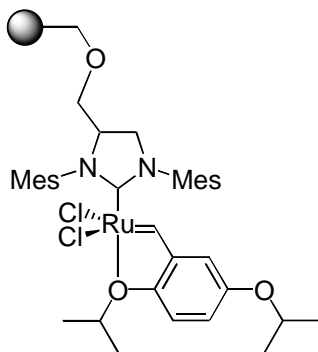
IR (ATR): ν (cm^{-1}) 2974 (m), 2928 (s), 2851 (s), 1703 (m), 1579 (w), 1485 (w), 1447 (s), 1104 (m).

LRMS (EI): m/z (%) 658 ($[\text{M}^+]$, 92), 462 (37), 412 (40), 375 (41), 281 (64), 198 (44), 124 (78), 83 (76), 55 (100).

HRMS: ber. für $\text{C}_{31}\text{H}_{51}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{PRu}$ [M^+] 658.2040, gef. 658.2051.

CHN-Analyse: ber. für $\text{C}_{31}\text{H}_{51}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{PRu}$ (%) C 56.53, H 7.80, N -; gef.: C 56.19, H 7.52, N -.

Polymergebundene (IHMes) $\text{Cl}_2\text{Ru}(=\text{CH}-2,5\text{-di}-(\text{O}-i\text{PrC}_6\text{H}_4))$ (**93**)



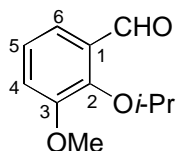
Vor der weiteren Verwendung wurde das Polymer **69** (219 mg, $B = 1.05$ mmol/g) mit einer Lösung aus TMSOTf (0.2 M) und 2,6-Lutidin (0.3 M) in CH_2Cl_2 (20 mL) behandelt und dann mit CH_2Cl_2 (3x), Pentan (3x), CH_2Cl_2 (3x) und Pentan (3x) gewaschen und getrocknet. Dann wurde der Träger in einer Lösung aus $\text{Cl}_2\text{Ru}(=\text{CH}-(2,5\text{-di-O-}i\text{PrC}_6\text{H}_4))\text{PCy}_3$ (**92**) (0.301 g, 0.457 mmol, 2 Äquiv.) in Toluol (0.1 M) bei 70 – 80 °C für 1 h geschüttelt. Nach Filtration, Waschen mit Toluol (5x), CH_2Cl_2 (3x), DMF (3x), CH_2Cl_2 (3x), Pentan (2x), CH_2Cl_2 (2x) und Pentan (2x) und Trocknen wurde der geträgerte Katalysator **93** in Form eines dunkelgrünen Polymers erhalten.

Die Beladung des Polymers **93** betrug beispielhaft 0.77 mmol/g, ausgehend von **69** ($B = 1.1$ mmol/g ermittelt durch CHN-Analyse) nach Cyclisierung ($B = 1.05$ mmol/g) und Anbindung des Ruthenium-Komplexes, wobei ein Umsatz der Reaktionen von 100% angenommen wurde und eine Korrektur der Masse durch Massenzunahme einberechnet wurde. Nach RFA-Analytik auf Ruthenium Gehalt im Polymer-gebundenen Katalysator ergab sich eine Beladung von 0.71 mmol/g (aus 47.4 mg Einwaage der Probe, 3.02 mg Ruthenium gefunden).

IR (KBr-Pressling): ν (cm^{-1}) 2975 (m), 2918 (m), 1701 (w), 1606 (w), 1577 (w), 1484 (s), 1256 (s), 1104 (m), 942 (m).

zu Kapitel 4.2

2-Isopropoxy-3-methoxy-benzaldehyde (**95**)



2-Hydroxy-3-methoxy-benzaldehyd (**94**) (2.00 g, 13.14 mmol) wurde zu einer Suspension bestehend aus NaH (631 mg, 15.77 mmol, 60%) in DMF (26 mL) bei 0°C zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt und Isopropylbromid (1.9 mL, 19.72 mmol) zugesetzt. Anschließend wurde die Mischung 36 h auf 50°C erwärmt. Nach erfolgter Reaktion wurde gesättigte NH_4Cl -Lösung zugesetzt und die wässrige Phase mittels MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H_2O und gesättigter NaCl Lösung gewaschen, mittels Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und unter Vakuum konzentriert. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch (SiO_2 , Hex:MTBE 8:1) gereinigt und **95** (1.70 g, 67 %) wurde als farbloses Öl erhalten.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 1.31 (d, $J = 6$ Hz, 6H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 3.88 (s, 3H, OCH_3), 4.63 (qq, $J = 6, 6$ Hz, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 7.07-7.14 (m, 2H, Ar), 7.42 (dd, $J = 7, 2$ Hz, 1H, Ar), 10.45 (s, 1H, CHO).

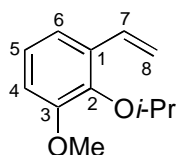
^{13}C NMR (125.8 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 22.3 (CH_3 , $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 56.0 (CH_3 , OCH_3), 76.3 (CH, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 117.8 (CH, Ar), 118.9 (CH, Ar), 123.6 (CH, Ar), 130.9 (C_q , Ar), 150.6 (C_q , Ar), 153.2 (C_q , Ar), 190.9 (CH, CHO).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) 3071 (w), 2976 (s), 2868 (w), 1690 (s), 1582 (m), 1480 (s), 1262 (s).

LRMS (EI): m/z (%) 194 ($[\text{M}^+]$, 8), 152 (100), 122 (9), 106 (42).

HRMS: ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$ $[\text{M}^+]$ 194.0943, gef. 194.0949.

2-Isopropoxy-3-methoxy-styren (**96**)



Zu einer Lösung bestehend aus *t*-BuOK (584 mg, 5.20 mmol) und Methyltriphenylphosphoniumbromid (1.86 g, 5.20 mmol) wurde Diethylether (20 mL) bei 0°C zugegeben und die Suspension 10 min. bei dieser Temperatur

gerührt. Anschließend wurde 2-Isopropoxy-3-methoxy-benzaldehyd (**95**) (505 mg, 2.60 mmol) in Et₂O (6 mL) zugegeben und die Reaktionslösung weitere 5 min. bei 0°C gerührt. Darauffolgend wurde gesättigte NH₄Cl Lösung zugesetzt und die wässrige Phase mittels MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl Lösung gewaschen, mittels Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und unter Vakuum konzentriert. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch (SiO₂, Hex:MTBE 40:1) gereinigt und **96** (487 mg, 97 %) wurde als farbloses Öl erhalten.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 1.29 (d, *J* = 6 Hz, 6H, OCH(CH₃)₂), 3.84 (s, 3H, OCH₃), 4.42 (qq, *J* = 6, 6 Hz, OCH(CH₃)₂), 5.26 (d, *J* = 11 Hz, 1H, H-8, *Z*), 5.71 (d, *J* = 18 Hz, 1H, H-8, *E*), 6.82 (d, *J* = 8 Hz, 1H, Ar), 7.00 (dd, *J* = 8, 8 Hz, 1H, Ar), 7.09 (dd, *J* = 11, 18 Hz, 1H, H-7), 7.14 (d, *J* = 8 Hz, 1H, Ar).

¹³C NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 22.5 (CH₃, OCH(CH₃)₂), 55.7 (CH₃, OCH₃), 75.4 (CH, OCH(CH₃)₂), 111.5 (CH, Ar), 114.2 (CH₂, C-8), 117.6 (CH, Ar), 123.4 (CH, C-7), 132.2 (CH, Ar), 132.7 (C_q, Ar), 144.6 (C_q, Ar), 153.2 (C_q, Ar).

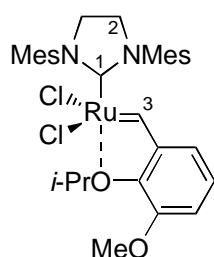
3071 (w), 2976 (s), 2868 (w), 1690 (s), 1582 (m), 1480 (s), 1262 (s)

IR (ATR): ν (cm⁻¹) 3085 (w), 2974 (s), 1628 (w), 1575 (s), 1475 (s), 1263 (s).

LRMS (EI): *m/z* (%) 192 ([M⁺], 27), 150 (100), 135 (14), 121 (10), 107 (26), 77 (10).

HRMS: ber. für C₁₂H₁₆O₂ [M⁺] 192.1150, gef. 192.1148.

(IHMeS)Cl₂Ru(=CH-*o*-O-iPr-*m*-O-MeC₆H₃) (41)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden zu einer Lösung aus 2-Isopropoxy-3-methoxy-styren (**96**) (136 mg, 0.71 mmol) in CH₂Cl₂ (35 mL) CuCl (38 mg, 0.39 mmol) und **23** (300 mg, 0.35 mmol) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde anschließend 1 h refluxiert, einkonzentriert, in einer minimalen Menge CH₂Cl₂ aufgenommen und über eine mit Watte befüllte Pasteurpipette filtriert. Das Filtrat wurde unter Vakuum einkonzentriert und säulenchromatographisch (SiO₂, Hex:MTBE 2:1) gereinigt. Es konnte **41** (188 mg, 81 %) als grüner Feststoff erhalten werden.

¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) 1.15 (d, *J* = 6 Hz, 6H, OCH(CH₃)₂), 2.40 (br s, 18H, CH₃-Mes), 3.78 (s, 3H, OCH₃), 4.14 (s, 4H, H-2), 5.69 (qq, *J* = 6, 6 Hz, 1H, OCH(CH₃)₂), 6.54

(d, $J = 8$ Hz, 1H, CH-Ar), 6.88 (dd, $J = 8, 8$ Hz, 1H, CH-Ar), 7.06 (br s, 4H, CH-Mes), 7.15 (d, $J = 8$ Hz, 1H, CH-Ar), 16.51 (s, 1H, H-3).

^{13}C NMR (125.8 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) 18.4 (CH_3 , Mes), 20.2 (CH_3 , Mes), 20.9 (CH_3 , $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 21.6 (CH_3 , $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 51.5 (br, CH_2 , C-2), 56.3 (CH_3 , OCH_3), 80.5 (CH, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 114.1 (CH, Ar), 115.4 (CH, Ar), 123.4 (CH, Ar), 129.2 (br, CH, Mes), 138.8 (C_q), 138.9 (C_q), 139.7 (C_q), 139.9 (C_q), 147.6 (C_q), 149.6 (C_q), 210.6 (C_q , C-2), 297.6 (CH, C-3).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) 3482 (w), 2971 (s), 2918 (s), 1701 (m), 1607 (w), 1574 (s), 1475 (s), 1445 (s), 1267 (ss), 1106 (s), 852 (w), 759 (w).

LRMS (FAB): m/z (%) 656 ($[\text{M}^+]$, 2), 578 (6), 541 (2), 441 (5), 405 (34) 307 (37), 147 (22), 109 (23), 91 (42), 69 (78), 55 (100).

HRMS: Signal zu klein.

CHN-Analyse: ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}_2\text{Ru}$ (%) C 58.53, H 6.14, N 4.27; gef. C 58.18, H 5.90, N 4.51.

zu Kapitel 4.3

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Studie von Ringschussmetathesen (RCM) unter Verwendung von 41.

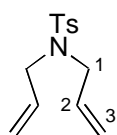
Das entsprechende Dien wurde in einem Zweihalskolben unter Stickstoffatmosphäre in der jeweils angegebenen Menge frisch absolutiertem CH_2Cl_2 gelöst (Konzentration 0.05 M) und das geschlossene System 10 min. gerührt, um sicherzustellen, dass sich die Temperatur der Reaktionslösung auf Raumtemperatur (ca. 24°C) einstellt. Die jeweilige Katalysatormenge **41** wurde in einem Wägeschiff an einer Feinwaage eingewogen und mit Wägeschiff der Reaktionslösung zugesetzt. Nach der jeweils angegebenen Zeit wurde die Reaktionslösung mit frisch destilliertem Ethylvinylether gequenchet und unter Vakuum konzentriert. Die entsprechenden Umsätze wurden ^1H -NMR spektroskopisch bestimmt und das Produkt wurde anschließend säulenchromatographisch mittels Hexan/MTBE bzw. Hexan/EE gereinigt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Studie von Ringöffnungsmetathese/Kreuzmetathese (ROM/CM) unter Verwendung von 41.

Das Cycloalken **104** wurde in einem Zweihalskolben unter Stickstoffatmosphäre in der jeweils angegebenen Menge frisch absolutiertem CH_2Cl_2 gelöst (Konzentration 0.05 M),

anschließend wurden 2 Äquivalente des Kreuzmetathese Partners **5** mittels Mikroliterspritze zugetropft und das geschlossenen System 10 min. gerührt, um sicherzustellen, dass sich die Temperatur der Reaktionslösung auf Raumtemperatur (ca. 24°C) einstellt. Die jeweilige Katalysatormenge **41** wurde in einem Wägeschiff an einer Feinwaage eingewogen und mit Wägeschiff der Reaktionslösung zugesetzt. Nach der jeweilig angegebenen Zeit wurde die Reaktionslösung mit frisch destilliertem Ethylvinylether gequenchet und unter Vakuum konzentriert. Die entsprechenden Umsätze wurden ¹H-NMR spektroskopisch bestimmt und das Rohprodukt wurde anschließend säulenchromatographisch mittels Hexan/MTBE bzw. Hexan/EE gereinigt.

N, N-Diallyl-*p*-toluolsulfonsäureamid (**88**)



Toluolsulfonsäurechlorid (7.51 g, 40.655 mmol) wurde in 40 mL Dichlormethan gelöst und auf 0°C abgekühlt. Anschließend wurde langsam *N, N*-Diallylamin (7.9 g, 81.309 mmol) zugetropft, auf RT erwärmt und 1 h gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit verdünnter Salzsäure und anschließend mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend eingengt. Das Rohprodukt wurde chromatographisch (SiO₂, Hex:MTBE 3:2) gereinigt und **88** (9.71 g, 38.62 mmol, 95 %) wurde als farbloses Öl erhalten.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 2.41 (s, 3H, CH₃-Ts), 3.80 (d, *J* = 6 Hz, 4H, H-2), 5.11-5.17 (m, 4H, H-3), 5.61(ddt, *J* = 17, 10, 6 Hz, 2H, H-2), 7.29 (d, *J* = 8 Hz, 2H, CH-Ts), 7.75 (d, *J* = 8 Hz, 2H, CH-Ts).

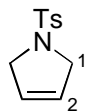
¹³C NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 21.5 (CH₃, CH₃-Ts), 49.3 (CH₂, C-1), 118.9 (CH₂, C-3), 127.1 (CH), 129.6 (CH), 132.6 (CH), 137.4 (C_q, Ts), 143.2 (C_q, Ts).

IR (ATR): ν (cm⁻¹) 3082 (w), 2922 (m), 1643 (m), 1598 (m), 1343 (s), 1155 (ss), 762 (s).

LRMS (EI): *m/z* (%) 251 ([M⁺], 16), 224 (16), 155 (61), 96 (64), 91 (100).

HRMS: ber. für C₁₃H₁₇NO₂S [M⁺] 251.0980, gef. 251.0981.

CHN-Analyse: ber für C₁₃H₁₇NO₂S (%) C 62.12, H 6.82, N 5.57; gef. C 62.07, H 6.85, N 5.68.

1-(p-Toluolsulfonyl)-2,5-dihydro-*H*-pyrrole (89)

N,N-Diallyl-*p*-toluolsulfon-säureamid (**88**) (97.9 mg, 0.389 mmol) wurde entsprechend der allgemeinen Vorschrift in CH_2Cl_2 (7.8 mL) gelöst, **41** (1.283 mg, 1.954 μmol) zugegeben, 10 min. bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit Ethylvinylether (2 mL) gequench. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , Hex:EE 10:1) wurde das RCM-Produkt **89** (85.2 mg, 0.382 mmol, 98 %) als farbloser Feststoff erhalten.

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 2.42 (s, 3H, CH_3 -Ts), 4.11 (s, 4H, H-1), 5.64 (s, 2H, H-2), 7.31 (d, $J = 8$ Hz, 2H, CH -Ts), 7.71 (d, $J = 8$ Hz, 2H, CH -Ts).

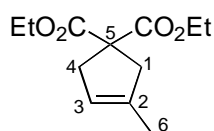
$^{13}\text{C NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 21.5 (CH_3 , CH_3 -Ts), 54.8 (CH_2 , C-1), 125.4 (CH), 127.4 (CH), 129.7 (CH), 137.2 (C_q , Ts), 143.4 (C_q , Ts).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) 2907 (w), 2858 (m), 1596 (m), 1339 (s), 1162 (ss), 822 (m).

LRMS (EI): m/z (%) 223 ($[\text{M}^+]$, 32), 155 (34), 91 (93), 68 (100).

HRMS: ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{S}$ $[\text{M}^+]$ 223.0667, gef. 223.0667.

CHN-Analyse: ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{S}$ (%) C 59.17, H 5.87, N 6.27; gef. C 59.06, H 5.93, N 6.10.

3-Methyl-cyclopent-3-ene-1,1-dicarbonsäure-diethylester (74)

2-Allyl-2-(2-methyl-allyl)-malonsäure-diethylester (**73**) (158.1 mg, 0.622 mmol) wurde entsprechend der allgemeinen Vorschrift in CH_2Cl_2 (12.5 mL) gelöst, **41** (2.041 mg, 3.108 μmol) zugegeben, 20 min. bei RT gerührt und anschließend mit Ethylvinylether (4 mL) gequench. Da durch säulenchromatographische Reinigung (SiO_2 , Hex:MTBE 10:1) keine vollständige Trennung von Edukt und Produkt möglich war, wurde der Umsatz (85%) $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ermittelt. Durch wiederholte säulenchromatographische Aufreinigung (SiO_2 , Hex:MTBE 10:1) konnte das RCM-Produkt **74** (102.7 mg, 0.454 mmol, 73 %) jedoch als farbloses Öl erhalten werden.

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 1.24 (t, $J = 7$ Hz; 6H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 1.70 (s, 3H, H-6), 2.89 (br s, 2H, H-1), 2.96 (m, 2H, H-4), 4.18 (q, $J = 7$ Hz, 4H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 5.18 (m, 1H, H-3).

^{13}C NMR (125,8 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 14.0 (CH_3 , $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 16.0 (CH_3 , C-6), 40.8 (CH_2 , C-4), 44.6 (CH_2 , C-1), 59.4 (C_q , C-5), 61.4 (CH_2 , $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 121.3 (CH , C-3), 137.4 (C_q , C-2), 172.4 (C_q , COOEt).

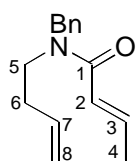
IR (ATR): ν (cm^{-1}) 3049 (w), 2918 (s), 1731 (ss), 1667 (w), 1250(ss).

LRMS (EI): m/z (%) 226 ($[\text{M}^+]$, 37), 181 (19), 152 (100), 124 (17), 107 (21), 93 (26), 79 (32).

HRMS: ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4$ $[\text{M}^+]$ 226.1205, gef. 226.1213.

CHN-Analyse: ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (%) C 63.70, H 8.02, N -; gef.: C 63.87, H 8.00, N -.

N-Benzyl-N-but-3-enyl-crotonamid (97)



N-Butenyl-*N*-benzylamin (790 mg, 4.90 mmol) und Triethylamin (1.47 mL, 19.0 mmol) wurden in THF (80 mL) gelöst und auf 0°C abgekühlt.

Crotonoylchlorid (823 mg, 7.84 mmol) wurde langsam zugetropft und bei Raumtemperatur 1 h gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit Na_2CO_3 (250 mL, 10%) gequenchet und weitere 35 min. gerührt. Anschließend wurde mit MTBE (150 mL) extrahiert und die organische Phase mit Na_2CO_3 (10%), Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, mittels MgSO_4 getrocknet und eingengt. Der Rückstand wurde chromatographisch (SiO_2 , Hex:MTBE 3:1) gereinigt und **97** (955 mg, 85 %) wurde als schwach gelbes Öl erhalten.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) (2 Rotationsisomere im Verhältnis 1:1) 1.82 (d, $J = 6$ Hz, 1.5H, H-4), 1.91 (d, $J = 6$ Hz, 1.5H, H-4), 2.31 (m, 2H, H-6), 3.34 (t, $J = 7$ Hz, 1H, H-5), 3.46 (t, $J = 7$ Hz, 1H, H-5), 4.59 (s, 1H, N- CH_2 -Ph), 4.66 (s, 1H, N- CH_2 -Ph), 4.98-5.10 (m, 2H, H-8), 5.75 (m, 1H, H-7), 6.20 (d, $J = 15$ Hz, 0.5H, H-2), 6.29 (d, $J = 15$ Hz, 0.5H, H-2), 6.99 (m, 1H, H-3), 7.18 (d, $J = 7$ Hz, 1H, Ar), 7.22-7.38 (m, 4H, Ar).

^{13}C NMR (125,8 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 18.1 (CH_3 , C-4), 18.2 (CH_3 , C-4), 32.1 (CH_2 , C-6), 33.4 (CH_2 , C-6), 46.0 (CH_2 , C-5), 46.5 (CH_2 , C-5), 49.0 (CH_2 , N- CH_2 -Ph), 51.3 (CH_2 , N- CH_2 -Ph), 116.6 (CH_2 , C-8), 117.3 (CH_2 , C-8), 121.5 (CH , C-2), 121.8 (CH , C-2), 126.3 (CH , Ar), 127.2 (CH , Ar), 127.5 (CH , Ar), 128.0 (CH , Ar), 128.5 (CH , Ar), 128.8 (CH , Ar), 134.3 (CH , C-7), 135.4 (CH , C-7), 137.2 (C_q , Ar), 137.8 (C_q , Ar), 142.2 (CH , C-3), 142.3 (CH , C-3), 166.6 (C_q , C-1), 167.0 (C_q , C-1).

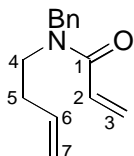
IR (ATR): ν (cm^{-1}) 3064 (m), 2914 (m), 1662 (ss), 1617 (ss), 1448 (s), 1422 (s), 734 (m), 700 (m).

LRMS (EI): m/z (%) 229 ($[M^+]$, 6), 214 (4), 188 (86), 120 (77), 91 (76), 69 (100).

HRMS: ber. für $C_{15}H_{19}NO$ $[M^+]$ 229.1467, gef. 229.1463.

CHN-Analyse: ber. für $C_{15}H_{19}NO$ (%) C 78.56, H 8.35, N 6.11; gef.: C 78.26, H 8.33, N 6.10.

N-Benzyl-N-but-3-enyl-acrylamid (99)



N-Butenyl-*N*-benzylamin (688 mg, 4.27 mmol) und Triethylamin (1.2 mL, 8.50 mmol) wurden in CH_2Cl_2 (50 mL) gelöst und auf $0^\circ C$ abgekühlt. Eine Lösung aus Acryloylchlorid (0.42 mL, 5.16 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) wurde

langsam zugetropft und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit MTBE (150 mL) verdünnt, mit 1N HCl, gesättigter $NaHCO_3$ -Lösung und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, mittels $MgSO_4$ getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wurde chromatographisch (SiO_2 , Hex:MTBE 2:1) gereinigt und **99** (704 mg, 3.27 mmol, 76 %) wurde als schwach gelbes Öl erhalten.

1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) (2 Rotationsisomere im Verhältnis 1:1) 2.27 (dt, $J = 8$, 8 Hz, 1H, H-5), 2.34 (dt, $J = 8$, 8 Hz, 1H, H-5), 3.34 (t, $J = 8$ Hz, 1H, H-4), 3.48 (t, $J = 8$ Hz, 1H, H-4), 4.59 (s, 1H, N- CH_2 -Ph), 4.66 (s, 1H, N- CH_2 -Ph), 4.99-5.08 (m, 2H, H-7), 5.61-5.82 (m, 2H, H-2 und H-6), 6.34-6.54 (m, 1.5H, H-3), 6.58-6.65 (m, 0.5H, H-3), 7.16 (d, $J = 8$ Hz, 1H, Ar), 7.22-7.36 (m, 4H, Ar).

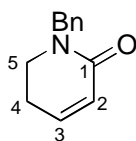
^{13}C NMR (125,8 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) 31.9 (CH_2 , C-5), 33.3 (CH_2 , C-5), 46.0 (CH_2 , C-4), 46.5 (CH_2 , C-4), 48.9 (CH_2 , N- CH_2 -Ph), 51.3 (CH_2 , N- CH_2 -Ph), 116.6 (CH_2 , C-7), 117.5 (CH_2 , C-7), 126.2 (CH, Ar), 127.2 (CH), 127.4 (CH), 127.5 (CH), 127.7 (CH), 128.0 (CH), 128.2 (CH_2 , C-3), 128.4 (CH_2 , C-3), 128.4 (CH), 128.7 (CH), 134.0 (CH, C-2), 135.2 (CH, C-2), 136.8 (C_q , Ar), 137.4 (C_q , Ar), 166.2 (C_q , C-1), 166.6 (C_q , C-1).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) 3065 (m), 2928 (m), 1649 (ss), 1613 (s), 1446 (s), 1428 (s), 733 (m), 698 (m).

LRMS (EI): m/z (%) 215 ($[M^+]$, 4), 174 (88), 120 (60), 91 (100), 55 (29).

HRMS: ber. für $C_{14}H_{17}NO$ $[M^+]$ 215.1310, gef. 215.1315.

CHN-Analyse: ber. für $C_{14}H_{17}NO$ (%) C 78.10, H 7.96, N 6.51; gef.: C 77.71, H 7.56, N 6.45.

1-Benzyl-5,6-dihydro-1H-pyridin-2-on (98)

N-Benzyl-*N*-but-3-enyl-crotonamid (**97**) (92.4 mg, 0.403 mmol) wurde entsprechend der allgemeinen Vorschrift in CH₂Cl₂ (8 mL) gelöst, **41** (264.6 mg, 0.4029 μmol) zugegeben, 20 min. bei RT gerührt und anschließend mit Ethylvinylether (2 mL) gequenchet. Durch säulenchromatographische Reinigung (SiO₂, Hex:EE 1:1) konnte das RCM-Produkt **98** (69.8 mg, 0.373 mmol, 93%) als farbloses Öl erhalten werden.

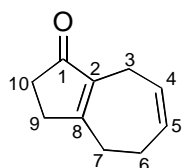
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 2.31 (m, 2H, H-4), 3.31 (t, *J* = 8 Hz, 2H, H-5), 4.62 (s, 2H, N-CH₂-Ph), 5.95 (ddd, *J* = 10, 1, 1 Hz, 1H, H-2), 6.54 (ddd, *J* = 10, 4, 4 Hz, 1H, C-3), 7.23-7.34 (m, 5H, Ar).

¹³C NMR (125,8 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 24.1 (CH₂, C-4), 44.5 (CH₂, C-5), 49.6 (CH₂, N-CH₂-Ph), 125.3 (CH, C-2), 127.3 (CH, Ar), 127.9 (CH, Ar), 128.5 (CH, Ar), 137.4 (C_q, Ar), 139.4 (CH, C-3), 164.5 (C_q, C-1).

IR (ATR): ν (cm⁻¹) 3029 (m), 2938 (m), 1664 (ss), 1609 (s), 1483 (s), 1446 (m), 731 (m), 699 (m).

LRMS (EI): *m/z* (%) 187 ([M⁺], 100), 91 (74), 83 (38).

HRMS: ber. für C₁₂H₁₃NO [M⁺] 187.0997, gef. 187.0997.

3,4,5,8-Tetrahydro-2H-azulen-1-on (101)

Der Cyclisierungsvorläufer (2-Allyl-3-but-3-enyl-cyclopent-2-enon) **100** (161.9 mg, 0.919 mmol) wurde entsprechend der allgemeinen Vorschrift in CH₂Cl₂ (18.5 mL) gelöst, **41** (3.0158 mg, 4.593 μmol) zugegeben, die Lösung wurde 20 min. bei RT gerührt und anschließend mit Ethylvinylether (4 mL) gequenchet. Durch säulenchromatographische Reinigung (SiO₂, Hex:MTBE 2:1) konnte das RCM-Produkt **101** (119.8 mg, 0.808 mmol, 88 %) als farbloses Öl erhalten werden.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 2.28-2.39 (m, 4H), 2.41-2.50 (m, 4H), 2.95 (m, 2H, H-3), 5.77 (dt, *J* = 11, 6 Hz, 1H, H-4), 5.84 (m, 1H, H-5).

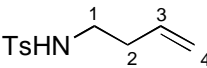
$^{13}\text{C NMR}$ (125,8 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 22.4 (CH_2 , C-3), 24.6 (CH_2), 31.0 (CH_2), 31.3 (CH_2), 33.4 (CH_2), 129.0 (CH, C-4), 130.9 (CH, C-5), 137.2 (C_q , C-2), 174.3 (C_q , C-8), 208.8 (C_q , C-1).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) 3025 (w), 2912 (m), 1696 (ss), 1639 (s), 1440 (m), 1424 (m).

LRMS (EI): m/z (%) 148 ($[\text{M}^+]$, 100), 133 (30), 105 (36), 91 (68).

HRMS: ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$ $[\text{M}^+]$ 148.0888, gef. 148.0883.

N-But-3-enyl-toluolsulfonamid (107)

 Toluolsulfonsäureamid (4.00 g, 23.36 mmol) und K_2CO_3 (9.69 g, 70.09 mmol) wurden in DMF (47 mL) suspendiert, auf 60°C erhitzt. Anschließend wurde dem Reaktionsgemisch langsam Butenylbromid (9.5 mL, 93.46 mmol) zugetropft und 15 h bei 60°C gerührt. Nach erfolgter Reaktion wurde gesättigte NH_4Cl -Lösung zugesetzt und die wässrige Phase mittels MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H_2O und gesättigter NaCl -Lösung gewaschen, mittels MgSO_4 getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer konzentriert. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch (SiO_2 , Hex:MTBE 3:1) gereinigt und **107** (1.55 g, 59 %) wurde als farbloses Öl erhalten.

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 2.20 (dt, $J = 7, 7$ Hz, 2H, H-2), 2.42 (s, 3H, CH_3 -Ts), 3.01 (dt, $J = 7, 7$ Hz, 2H, H-1), 4.60 (br s, 1H, NH), 5.03 (d, $J = 17$ Hz, 1H, H-4, *E*), 5.06 (d, $J = 10$ Hz, 1H, H-4, *Z*), 5.62 (ddt, $J = 17, 10, 7$ Hz, 1H, H-3), 7.31 (d, $J = 8$ Hz, 2H, Ts), 7.74 (d, $J = 8$ Hz, 2H, Ts).

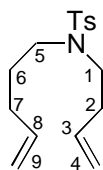
$^{13}\text{C NMR}$ (125,8 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 21.5 (CH_3 , CH_3 -Ts), 33.6 (CH_2 , C-2), 42.0 (CH_2 , C-1), 118.1 (CH_2 , C-4), 127.1 (CH, Ts), 129.7 (CH, Ts), 134.1 (CH, C-3), 136.9 (C_q , Ts), 143.4 (C_q , Ts).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) 3283 (br), 3080 (w), 2925 (w), 1642 (m), 1599 (m), 1325 (s), 1160 (ss), 815 (m).

LRMS (EI): m/z (%) = 225 ($[\text{M}^+]$, <1), 184 (91), 155 (98), 91 (100), .

HRMS: ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{S}$ $[\text{M}^+]$ 225.0824, gef. 225.0821.

CHN-Analyse: ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{S}$: C 58.64, H 6.71, N 6.22; gef.: C 58.51, H 6.74, N 6.08.

N-But-3-enyl-N-pent-4-enyl-toluolsulfonamid (102)

Natriumhydrid (266 mg, 6.58 mmol, 60%ig) wurde in 13 mL DMF suspendiert und die Suspension wurde auf 0°C abgekühlt. Anschließend wurde langsam N-But-3-enyl-toluolsulfonamid (**107**) (902 mg, 4.00 mmol) zugetropft, auf

Raumtemperatur erwärmt und 1 h gerührt. Daraufhin wurde eine Lösung bestehend aus 5-Brom-1-penten (0.95 mL, 8.03 mmol) in DMF (3 mL) zugetropft und eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Der Reaktionslösung wurde MTBE zugesetzt und das Gemisch wurde mit gesättigter NH₄Cl-Lösung und anschließend mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Das Rohprodukt wurde chromatographisch (SiO₂, Hex:MTBE 10:1) gereinigt und **102** (963 mg, 3.28 mmol, 82 %) wurde als farbloses Öl erhalten.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 1.64 (dddd, *J* = 8, 8, 7, 7 Hz, 2H, H-6), 2.04 (ddd, *J* = 8, 7, 7 Hz, 2H, H-7), 2.28 (ddd, *J* = 8, 7, 7 Hz, 2H, H-2), 2.41 (s, 3H, CH₃-Ts), 3.12 (dd, *J* = 8, 7 Hz, 2H, H-5), 3.17 (m, 2H, H-1), 4.95-5.07 (m, 4H, H-4 und H-9), 5.74 (m, 2H, H-3 und H-8), 7.28 (d, *J* = 8 Hz, 2H, Ts), 7.67 (d, *J* = 8 Hz, 2H, Ts).

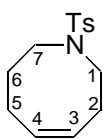
¹³C NMR (125,8 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 21.4 (CH₃, CH₃-Ts), 27.8 (CH₂, C-6), 30.7 (CH₂, C-7), 33.3 (CH₂, C-2), 47.7 (CH₂, C-5 oder C-1), 47.9 (CH₂, C-5 oder C-1), 115.2 (CH₂, C-9), 117.0 (CH₂, C-4), 127.1 (CH, Ts), 129.6 (CH, Ts), 134.7 (CH, C-3), 137.0 (C_q, Ts), 137.4 (CH, C-8), 143.0 (C_q, Ts).

IR (ATR): ν (cm⁻¹) 3077 (w), 2928 (m), 1641 (m), 1599 (m), 1340 (s), 1157 (ss), 815 (m).

LRMS (EI): *m/z* (%) 293 ([M⁺], <1), 252 (100), 198 (38), 155 (55), 91 (67).

HRMS: ber. für C₁₆H₂₃NO₂S [M⁺] 293.1450, gef. 293.1445.

CHN-Analyse: ber. für C₁₆H₂₃NO₂S (%) C 65.49, H 7.90, N 4.77; gef.: C 65.46, H 7.92, N 4.64.

(Z)-1-(Toluen-4-sulfonyl)-1,2,3,4,7,8-hexahydro-azocin (103)

N-But-3-enyl-N-pent-4-enyl-toluolsulfonamid (**102**) (115.8 mg, 0.395 mmol) wurde entsprechend der allgemeinen Vorschrift in CH₂Cl₂ (8 mL) gelöst, **41**

(1.2957 mg, 1.973 μmol) zugegeben, die Lösung wurde 10 min. bei RT gerührt und anschließend mit Ethylvinylether (2 mL) gequencht. Durch säulenchromatographische

Reinigung (SiO₂, Hex:MTBE 4:1) konnte das RCM-Produkt **103** (77.1 mg, 0.291 mmol, 74 %) als farbloses Öl erhalten werden.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 1.75 (m, 2H, H-6), 2.23 (m, 2H, H-5), 2.30 (m, 2H, H-2), 2.41 (s, 3H, CH₃-Ts), 3.09 (t, *J* = 6 Hz, 2H, H-7), 3.15 (m, 2H, H-1), 5.71 (m, 2H, H-3 und H-4), 7.28 (d, *J* = 8 Hz, 2H, Ts), 7.67 (d, *J* = 8 Hz, 2H, Ts).

¹³C NMR (125,8 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 21.4 (CH₃, CH₃-Ts), 23.3 (CH₂, C-5), 28.1 (CH₂, C-2), 29.4 (CH₂, C-6), 48.3 (CH₂, C-7), 50.8 (CH₂, C-1), 126.8 (CH, Ts), 128.3 (CH, C-3 oder C-4), 129.6 (CH, Ts), 131.4 (CH, C-3 oder C-4), 136.9 (C_q, Ts), 142.9 (C_q, Ts).

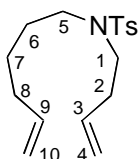
IR (ATR): ν (cm⁻¹) 3018 (w), 2934 (m), 1647 (w), 1598 (m), 1332 (s), 1156 (ss), 814 (m).

LRMS (EI): *m/z* (%) 265 ([M⁺], 14), 198 (100), 155 (81), 110 (95), 91 (80), 81 (58).

HRMS: ber. für C₁₄H₁₉NO₂S [M⁺] 265.1137, gef. 265.1133.

CHN-Analyse: ber. für C₁₄H₁₉NO₂S (%) C 63.36, H 7.22, N 5.28; gef.: C 63.28, H 7.23, N 5.27.

N-But-3-enyl-N-hex-5-enyl-toluolsulfonamid (**108**)



Natriumhydrid (306 mg, 7.66 mmol, 60%ig) wurde in 15 mL DMF suspendiert und die Suspension wurde auf 0°C abgekühlt. Anschließend wurde langsam N-But-3-enyl-toluolsulfonamid (**107**) (1.15 g, 5.10 mmol) zugetropft, auf

Raumtemperatur erwärmt und 1 h gerührt. Daraufhin wurde eine Lösung bestehend aus 6-Brom-1-hexen (1.38 mL, 10.21 mmol) in DMF (3 mL) zugetropft und eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Der Reaktionslösung wurde MTBE zugesetzt, das Gemisch wurde mit gesättigter NH₄Cl-Lösung und anschließend mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Das Rohprodukt wurde chromatographisch (SiO₂, Hex:EE 3:2) gereinigt und **108** (1.193 mg, 3.88 mmol, 76%) als farbloses Öl erhalten.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 1.37 (m, 2H, H-7), 1.53 (m, 2H, H-6), 2.04 (dt, *J* = 7, 7 Hz, 2H, H-8), 2.28 (dt, *J* = 8, 7 Hz, 2H, H-2), 2.42 (s, 3H, CH₃-Ts), 3.11 (t, *J* = 8 Hz, 2H, H-5), 3.16 (m, 2H, H-1), 4.92-5.07 (m, 4H, H-4 und H-10), 5.73 (m, 2H, H-3 und H-9), 7.28 (d, *J* = 8 Hz, 2H, Ts), 7.68 (d, *J* = 8 Hz, 2H, Ts).

^{13}C NMR (125,8 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 21.4 (CH_3 , CH_3 -Ts), 27.8 (CH_2 , C-7), 30.7 (CH_2 , C-6), 33.2 (CH_2 , C-8), 33.3 (CH_2 , C-2), 47.7 (CH_2 , C-5 oder C-1), 47.9 (CH_2 , C-5 oder C-1), 115.2 (CH_2 , C-10), 117.0 (CH_2 , C-4), 127.1 (CH , Ts), 129.6 (CH , Ts), 134.7 (CH , C-3), 137.0 (C_q , Ts), 137.4 (CH , C-9), 143.0 (C_q , Ts).

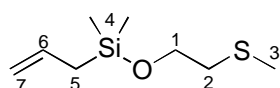
IR (ATR): ν (cm^{-1}) 3076 (m), 2928 (m), 1641 (m), 1599 (m), 1340 (s), 1157 (ss), 815 (m).

LRMS (EI): m/z (%) 307 ($[\text{M}^+]$, <1), 226 (100), 198 (9), 155 (45), 110 (22), 91 (50).

HRMS: ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{NO}_2\text{S}$ $[\text{M}^+]$ 307.1606, gef. 307.1610.

CHN-Analyse: ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{NO}_2\text{S}$ (%) C 66.41, H 8.20, N 4.56; gef.: C 66.21, H 8.13, N 4.47.

Allyl-dimethyl-(2-(methylthio)-ethoxy)-silan (105d)



2-(Methylthio)-ethanol (0.500 g, 5.425 mmol) und Triethylamin (1 mL, 7.185 mmol) wurden in absolutiertem Et_2O (10 mL) gelöst und auf 0°C abgekühlt. Anschließend wurde langsam Allylchlorodimethylsilan (1 mL, 6.849 mmol) zugetropft und 1 h bei RT gerührt. Nach Filtration, Einengen des Filtrates und säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , Hex:MTBE 20:1) des Rückstandes wurde das gewünschte Silan **104d** (0.697 g, 3.661 mmol, 67 %) als farblose Flüssigkeit erhalten.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 0.14 (s, 6H, H-4), 1.64 (d, $J = 8$ Hz, 2H, H-5), 2.14 (s, 3H, H-3), 2.63 (t, $J = 7$ Hz, 2H, H-2), 3.77 (t, $J = 7$ Hz, 2H, H-1), 4.88 (br d, $J = 10$ Hz, 1H, H-7, Z), 4.91 (br d, $J = 18$ Hz, 1H, H-7, E), 5.80 (ddt, $J = 18, 10, 8$ Hz, 1H, H-6).

^{13}C NMR (125,8 MHz, CDCl_3): δ (ppm) -2.5 (CH_3 , C-4), 16.1 (CH_3 , C-3), 24.3 (CH_2 , C-5), 36.1 (CH_2 , C-2), 62.4 (CH_2 , C-1), 113.8 (CH_2 , C-7), 133.8 (CH , C-6).

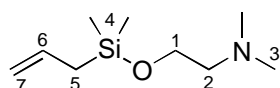
IR (ATR): ν (cm^{-1}) 3077 (m), 2957 (s), 2917 (s), 1631 (s), 1254 (s), 1085 (ss), 836 (s).

LRMS (EI): m/z (%) 148 ($[\text{M}^+ - \text{CH}^3]$, 5), 149 (100), 105 (20), 75 (93).

HRMS: ber. für $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OSSi}$ $[\text{M}^+ - \text{CH}^3]$ 175.0613, gef. 175.0613.

CHN-Analyse: zu flüchtig.

Allyl-dimethyl-(2-(dimethylamino)-ethoxy)-silan (109)



Zu einer auf 0°C gekühlten Lösung bestehend aus 2-(Dimethylamino)-ethanol (0.500 g, 5.609 mmol) und Triethylamin (1 mL, 7.185 mmol) in

absolutiertem Et₂O (11 mL) wurde langsam Allylchlorodimethylsilan (1 mL, 6.849 mmol) zugetropft und es wurde 2 h bei RT gerührt. Nach Filtration, Einengen des Filtrates und säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, Hex:MTBE 20:1) des Rückstandes wurde das Silan **109** (0.777 g, 4.147 mmol, 74 %) als farblose Flüssigkeit erhalten.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 0.11 (s, 6H, H-4), 1.62 (d, *J* = 8 Hz, 2H, H-5), 2.24 (s, 6H, H-3), 2.43 (t, *J* = 6 Hz, 2H, H-2), 3.68 (t, *J* = 6 Hz, 2H, H-1), 4.84 (br d, *J* = 10 Hz, 1H, H-7, *Z*), 4.88 (br d, *J* = 18 Hz, 1H, H-7, *E*), 5.80 (ddt, *J* = 18, 10, 8 Hz, 1H, H-6).

¹³C NMR (125,8 MHz, CDCl₃): δ (ppm) -2.6 (CH₃, C-4), 24.3 (CH₂, C-5), 46.0 (CH₃, C-3), 61.0 (CH₂, C-1 oder C-2), 61.4 (CH₂, C-1 oder C-2), 113.6 (CH₂, C-7), 134.0 (CH, C-6).

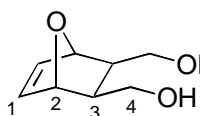
IR (ATR): ν (cm⁻¹) 3078 (m), 2956 (s), 2820 (s), 1631 (s), 1254 (s), 1105 (s), 838 (ss).

LRMS (EI): *m/z* (%) 187 ([M⁺], 14), 172 (10), 146 (26), 58 (100).

HRMS: ber. für C₉H₂₁NOSi [M⁺] 187.1392, gef. 187.1399.

CHN-Analyse: zu flüchtig.

5exo, 6exo-Bis(hydroxymethyl)-7-oxa-bicyclo[2,2,1]hept-2-en (**110**)



Zu einer auf 0°C gekühlten Lösung bestehend aus 7-Oxa-bicyclo[2,2,1]hept-5-en-2exo,3exo-dicarbonsäureanhydrid (4.28 g, 25.77 mmol) in THF (120 mL), wurde langsam LiAlH₄ (2.05 g, 54.11 mmol) zugegeben. Nach erfolgter Zugabe wurde die Reaktionslösung langsam auf RT erwärmt und über Nacht gerührt. Anschließend wurde Et₂O (300 mL) zugegeben und so lange H₂O zugetropft, bis die Gasentwicklung beendet war. Die Lösung wurde abfiltriert, mit MgSO₄ getrocknet, eingengt, und durch säulenchromatographische Reinigung (SiO₂, CH₂Cl₂:MeOH 10:1) des Rückstandes wurde der Bicyclus **110** (1.96 g, 12.56 mmol, 49 %) als farbloses Öl erhalten.

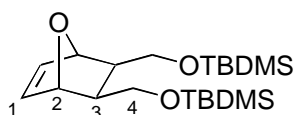
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 1.96 (m, 2H, H-3), 3.37 (br s, 2H, OH), 3.78-3.89 (m, 4H, H-4), 4.69 (s, 2H, H-2), 6.40 (s, 2H, H-1).

¹³C NMR (125,8 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 42.5 (CH, C-3), 62.9 (CH₂, C-4), 81.3 (CH, C-2), 135.8 (CH, C-1).

IR (ATR): ν (cm⁻¹) 3334 (br s), 2936 (s), 2884 (m), 1311 (m), 1026 (ss), 894 (s).

LRMS (EI): *m/z* (%) nicht möglich.

CHN-Analyse: ber. für C₈H₁₂O₃ (%) C 61.52, H 7.74, N -; gef.: C 61.89, H 7.67, N -.

5exo, 6exo-Bis(*t*-butyl-dimethyl-silanyloxymethyl) -7-oxa-bicyclo[2,2,1]hept-2-en (104)

Zu einer Lösung bestehend aus 5exo, 6exo-Bis(hydroxymethyl)-7-oxa-bicyclo[2,2,1]hept-2-en (**110**) (1.72 g, 11.00 mmol) und Imidazol (2.25 g, 33.00 mmol) in CH_2Cl_2 (22 mL), wurde TBDMSCl (3.65 g, 24.20 mmol) bei 0°C zugegeben. Die Reaktionslösung wurde auf RT erwärmt und 1 h gerührt. Die Reaktionslösung wurde filtriert, und durch säulenchromatographische Reinigung (SiO_2 , Hex:MTBE 20:1) des Rückstandes wurde der Bicyclus **104** (3.73 g, 9.70 mmol, 88 %) als farbloses Öl erhalten.

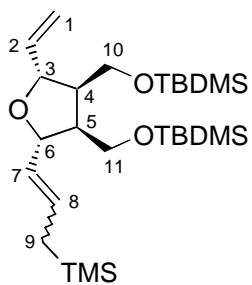
$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 0.05 (s, 3H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.06 (s, 3H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.90 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.77 (m, 2H, H-3), 3.53 (m, 2H, H-4), 3.76 (br dd, $J = 10, 6$ Hz, 2H, H-4), 4.81 (s, 2H, H-2), 6.35 (s, 2H, H-1).

$^{13}\text{C NMR}$ (125,8 MHz, CDCl_3): δ (ppm) -5.3 (CH_3 , $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), -5.2 (CH_3 , $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 18.3 (C_q , $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 25.9 (CH_3 , $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 42.5 (CH, C-3), 62.4 (CH_2 , C-4), 80.4 (CH, C-2), 135.5 (CH, C-1).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) 2954 (s), 2929 (s), 2857 (s), 1472 (m), 1256 (s), 1080 (s), 836 (ss).

LRMS (EI): m/z (%) nicht möglich.

CHN-Analyse: ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_3\text{Si}$ (%) C 62.44, H 10.48, N -; gef.: C 62.30, H 10.61, N -.

(2S*, 3S*, 4R*, 5R*)-3,4-Bis(*t*-butyl-dimethylsilanyloxymethyl)-2-(3-trimethylsilylpropenyl)-5-vinyl-tetrahydrofuran (106a)

Bicyclus **104** (157.4 mg, 0.409 mmol) und Allyltrimethylsilan (**105a**) (131 μL , 0.818 mmol) wurden entsprechend der allgemeinen Vorschrift in CH_2Cl_2 (8 mL) gelöst, **41** (0.1343 mg, 0.205 μmol) zugegeben, die Lösung wurde 5 min. bei RT gerührt und anschließend mit Ethylvinylether (2 mL) gequench. Durch säulenchromatographische Reinigung (SiO_2 , Hex:MTBE 10:1) konnte das ROM/CM-Produkt **106a** (169.4 mg, 0.340 mmol, 83 %) als farbloses Öl erhalten werden.

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) ($E/Z = 1/1$) -0.01 (s, 3H), 0.01 (s, 3H), 0.04 (s, 3H), 0.05 (m, 9H), 0.06 (s, 3H), 0-89 (m, 18H, $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$), 1.46-1.61 (m, 2H, H-9), 2.09-2.23 (m, 2H, H-4 und H-5), 3.63-3.82 (m, 4H, H-10 und H-11), 4.18 (dd, $J = 8, 8$ Hz, 0.5H, H-6), 4.28

C-14), 76.3, 81.8, 82.2, 82.3 (CH, C-3 und C-6), 115.3, 115.5 (CH₂, C-1), 131.0, 131.0, 131.8, 131.9 (CH, C-7 und C-8), 139.4, 139.6 (CH, C-2).

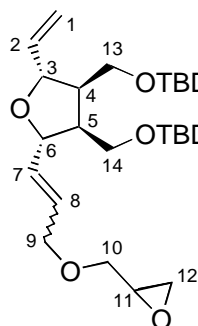
IR (ATR): ν (cm⁻¹) 2954 (s), 2928 (s), 2857 (s), 1720 (s), 1643 (w), 1472 (m), 1255 (s), 1089 (s), 836 (ss).

LRMS (EI): m/z (%) 482 ([M⁺], <1), 425 (42), 189 (31), 147 (67), 89 (67), 73 (100).

HRMS: ber. für C₂₆H₅₀O₄Si₂ [M⁺] 482.3248, gef. 482.3259.

CHN-Analyse: ber. für C₂₆H₅₀O₃Si₂ (%) C 64.67, H 10.44, N -; gef.: C 64.63, H 10.21, N -.

(2S*, 3S*, 4R*, 5R*)-3,4-Bis-(*t*-butyl-dimethylsilanyloxymethyl)-2-(3-oxiranylmethoxypropenyl)-5-vinyl-tetrahydrofuran (106c)



Bicyclus **104** (89.7 mg, 0.233 mmol) und Allylglycidylether (**105c**) (56 μ L, 0.466 mmol) wurden entsprechend der allgemeinen Vorschrift in CH₂Cl₂ (4.5 mL) gelöst, **41** (0.7655 mg, 1.166 μ mol) wurde zugegeben, die Reaktionslösung wurde 5 min. bei RT gerührt und anschließend mit Ethylvinylether (2 mL) gequenchet. Durch säulenchromatographische Reinigung (SiO₂, Hex:MTBE 5:1) konnte das ROM/CM-Produkt **106c** (58.8 mg, 0.118 mmol, 51 %) als farbloses Öl erhalten werden.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) (Vier Isomere: Zwei Diastereomere 1/1, jeweils *E/Z* = 4/1) 0.04 (br s, 12H, OSi(CH₃)₂), 0.88 (br s, 18H, OSi(CH₃)₃), 2.14-2.23 (m, 2H), 2.59-2.63 (m, 1H), 2.79 (dt, *J* = 4, 4 Hz, 1H), 3.14 (m, 1H), 3.34-3.45 (m, 1H), 3.63-3.85 (m, 5H), 3.99-4.49 (m, 3H), 4.59 (br t, *J* = 6 Hz, 1H), 5.07 (br d, *J* = 10 Hz, 0.2H), 5.11 (dd, *J* = 10, 4 Hz, 0.8H), 5.22 (br d, *J* = 17 Hz, 0.2H), 5.24 (br d, *J* = 17 Hz, 0.8H), 5.54-5.79 (m, 2H), 5.84 (m, 1H, H-2).

¹³C NMR (125,8 MHz, CDCl₃): δ (ppm) -5.6, -5.5, -5.5, -5.5, (CH₃, OSi(CH₃)₂), 18.1, 18.2 (C_q, OSi(CH₃)₂), 25.8, 25.8, 25.9, 26.0 (CH₃, OSi(CH₃)₂), 44.3, 44.4, 44.4 (CH₂, C-12), 48.9, 49.0, 49.1, 49.7, 49.9, 50.6, 50.7, 50.8 (CH, C-4, C-5 und C-11), 60.2, 60.6, 60.7, 60.7, 60.8, 61.0, 61.1, 61.3 (CH₂, C-13 und C-14), 67.0, 67.1, 70.6, 70.6, 70.8, 71.3, 71.3, 71.4 (CH₂, C-9 und C-10), 76.1, 76.7, 81.1, 81.3, 81.7, 82.3, 82.4, 82.7 (CH, C-3 und C-6), 115.0, 115.5, 115.7 (CH₂, C-1), 127.5, 127.5, 128.6, 128.7, 133.8, 133.9, 134.4, 134.4 (CH, C-7 und C-8), 139.2, 139.4, 139.7 (CH, C-2).

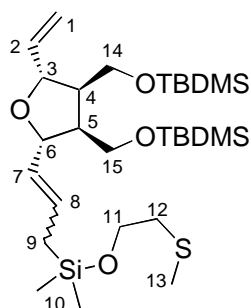
IR (ATR): ν (cm⁻¹) 2954 (s), 2929 (s), 2857 (s), 1644 (w), 1255 (s), 1090 (s), 837 (ss)..

LRMS (EI): m/z (%) 455 ($[M^+-(tert-Bu)]$, 8), 189 (20), 147 (48), 131 (100), 89 (84), 73 (95).

HRMS: ber. für $C_{23}H_{43}O_5Si_2$ [$M^+-(tert-Bu)$] 455.2649, gef. 455.2651.

CHN-Analyse: ber. für $C_{27}H_{52}O_5Si_2$ (%) C 63.23, H 10.22, N -; gef.: C 63.10, H 9.86, N -.

(2S*, 3S*, 4R*, 5R*)-3,4-Bis-(*t*-butyl-dimethylsilanyloxymethyl)-2-(3-(dimethyl-(2-methylsulfanyl-ethoxy)-silanyl)-propenyl)-5-vinyl-tetrahydrofuran (106d)



Bicyclus **104** (70.0 mg, 0.182 mmol) und Allyl-dimethyl-(2-methylthio)-ethoxy-silan (**105d**) (45.0 g, 0.237 mmol) wurden entsprechend der allgemeinen Vorschrift in CH_2Cl_2 (3.6 mL) gelöst, **41** (3.602 mg, 5.485 μ mol) wurde zugegeben, und die Reaktionslösung wurde 14 h in der Siedehitze gerührt und anschließend mit Ethylvinylether (2 mL) gequenchet. Durch säulenchromatographische Reinigung (SiO_2 , Hex:MTBE 20:1) konnte das ROM/CM-Produkt **106d** (73.2 mg, 0.127 mmol, 70 %) als farbloses Öl erhalten werden.

1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) (Zwei Isomere: $E/Z = 1/1$) 0.03 (s, 3H, $OSi(CH_3)_2$), 0.04 (s, 3H, $OSi(CH_3)_2$), 0.04 (s, 3H, $OSi(CH_3)_2$), 0.05 (s, 3H, $OSi(CH_3)_2$), 0.12 (s, 3H, H-10), 0.14 (s, 1.5H, H-10), 0.15 (s, 1.5H, H-10), 0.89 (s, 9H, $OSiC(CH_3)_3$), 0.90 (s, 4.5H, $OSiC(CH_3)_3$), 0.90 (s, 4.5H, $OSiC(CH_3)_3$), 1.58-1.66 (m, 1.5H, H-9), 1.73 (dd, $J = 9$, 2 Hz, 0.5H, H-9), 2.09-2.23 (m, 5H, H-4, H-5 und H-13), 2.62 (t, $J = 7$ Hz, 2H, H-12), 3.63-3.80 (m, 6H, H-11, H-14 und H-15), 4.19 (t, $J = 8$ Hz, 0.5H, H-6), 4.27 (td, $J = 7$, 6 Hz, 1H, H-3), (dd, $J = 8$, 7 Hz, 0.5H, H-6), 5.08 (dd, $J = 10$, 4 Hz, 1H, H-1, *Z*), 5.23 (ddt, $J = 17$, 8, 2 Hz, 1H, H-1, *E*), 5.34-5.41 (m, 1H, H-7), 5.56 (dt, $J = 10$, 9 Hz, 0.5H, H-8, *Z*), (dt, $J = 16$, 8 Hz, 0.5H, H-8, *E*), 5.87 (dddd, $J = 17$, 10, 6, 2 Hz, 1H, H-2).

^{13}C NMR (125,8 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) -5.5, -5.5, -5.5 (CH_3 , $OSi(CH_3)_2$), -2.4, -2.4, 2.3, 2.3 (CH_3 , C-10), 16.1, 16.1 (CH_3 , C-13), 18.1, 18.2 (C_q , $OSiC(CH_3)_3$), 18.9, 22.4 (CH_2 , C-9), 25.8, 25.9, 25.9 (CH_3 , $OSiC(CH_3)_3$), 36.3, 36.3 (CH_2 , C-12), 49.0, 49.0, 49.1, 50.1 (CH, C-4 und C-5), 60.5, 60.6, 60.9, 61.0 (C-14 und C-15), 62.4, 62.4 (CH_2 , C-11), 76.3, 82.0, 82.0, 82.1 (CH, C-3 und C-6), 115.1, 115.2 (CH_2 , C-1), 127.7, 128.2 (CH, C-8), 129.7, 130.6 (CH, C-7), 139.7, 139.9 (CH, C-2).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) 2954 (s), 2928 (s), 2857 (s), 1644 (w), 1472 (m), 1252 (s), 1087 (s), 836 (ss).

LRMS (EI): m/z (%) 574 ($[M^+]$, <1), 223 (3), 189 (4), 149 (100), 133 (6), 89 (8), 75 (23).

HRMS: ber. für $C_{28}H_{58}O_4SSi_3$ [M^+] 574.3364, gef. 574.3371.

CHN-Analyse: ber. für $C_{28}H_{58}O_4SSi_3$ (%) C 58.48, H 10.17, N -; gef.: C 58.44, H 10.02, N -.

III ANHANG

1 Abkürzungsverzeichnis

| | |
|----------|---|
| Ac | Acetyl |
| ADMET | Acyclic diene metathesis polymerization |
| AD-mix | Asymmetrischer Dihydroxylierungs-Mix |
| Alloc | Allyloxycarbonyl |
| ar | Aromat |
| ber. | Berechnet |
| Bn | Benzyl |
| CM | Cross metathesi |
| CHN | Elementaranalyse |
| DC | Dünnschichtchromatographie |
| DMAP | 4-Dimethylaminopyridin |
| DMF | Dimethylformamid |
| DMSO | Dimethylsulfoxid |
| DVB | Divinylbenzol |
| EE | Essigsäureethylester |
| ee | Enantiomeric excess |
| Et | Ethyl |
| FAB | Fast atom bombardment |
| G | Gramm |
| GC | Gaschromatographie |
| gef. | Gefunden |
| ges. | Gesättigt |
| H | Stunden |
| HPLC | High pressure liquid chromatography |
| HR | High resolution |
| Hz | Hertz |
| IR | Infrarot |
| <i>J</i> | Kopplungskonstante |
| konz. | Konzentriert |
| Me | Methyl |
| MHZ | Megahertz |
| min. | Minuten |

| | |
|----------|---|
| Mes | Mesityl |
| MS | Massenspektrometrie |
| Ms | Mesyl |
| MTBE | Methyl- <i>tert</i> -butylether |
| NHC | <i>N</i> -heterocyclische Carben |
| NMR | Nuclear Magnetic Resonance |
| NMO | <i>N</i> -Methylmorpholin- <i>N</i> -oxid |
| Ph | Phenyl |
| ppm | parts per million |
| PPTS | Pyridinium- <i>p</i> -toluolsulfonsäure |
| RCM | Ring closing metathesis |
| ROM | Ring opening metathesis |
| ROMP | Ring opening metathesis polymerization |
| RT | Raumtemperatur |
| Schmp. | Schmelzpunkt |
| TBAF | Tetrabutylammoniumfluorid |
| TBAI | Tetrabutylammoniumiodid |
| TBDMS | <i>tert</i> -Butyldimethylsilyl |
| TBDMSOTf | <i>tert</i> -Butyldimethylsilyltriflat |
| THF | Tetrahydrofuran |
| TMS | Trimethylsilyl |
| TMSOTf | Trimethylsilyltriflat |
| Tr | Trityl (Triphenylmethyl) |
| Ts | Tosyl |

2 Literaturverzeichnis

- 1 Calderon, N. *Chem. Eng. News* **1967**, *12*, 98.
- 2 a) Schuster, M.; Blechert, S. *Chemie in unserer Zeit* **2001**, *1*, 24. b) Fürstner, A. *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3140; Fürstner, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3012. (c) Grubbs, R. H.; Chang, S. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 4413. (d) Armstrong, S. K. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 371. (e) Fürstner, A. *Top. Organomet. Chem.* **1998**, *1*, 37. (f) Ivin, K. J. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **1998**, *133*, 1. (g) Randall, M. L.; Snapper, M. L. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **1998**, *133*, 29. (h) Schuster, M.; Blechert, S. *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2124; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2036. (i) Grubbs, R. H.; Miller, S. J.; Fu, G. C. *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 446. (j) Schmalz, H. G. *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1981; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1833.
- 3 (a) Bradshaw, C. P. C.; Howmann, E. J.; Turner, L. *J. Catal.* **1967**, *7*, 269. (b) Lewandos, G. S.; Pettit, R. *Tetrahedron Lett.* **1971**, *28*, 789. (c) Grubbs, R. H.; Brunck, T. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2538. (d) Herisson, J. L.; Chauvin, Y. *Makromol. Chem.* **1970**, *46*, 223.
- 4 a) Schrock, R. R. *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 98. b) Übersicht: Collman, J. P.; Hegedus, L. S.; Norton, J. R.; Finke, R. G. *Principles and Application of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, **1987**.
- 5 (a) Nguyen, S. T.; Johnson, L. K.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3974. (b) Nguyen, S. T.; Grubbs, R. H.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9858. (c) Schwab, P.; France, M. B.; Ziller, J. W.; Grubbs, R. H. *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2179; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2039. (d) Schwab, P.; Grubbs, R. H.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 100.
- 6 (a) Schrock, R. R., Murdzek, J. S.; Baznan, G. C.; Robbins, J.; Dimare, M.; O'Regan, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3875. (b) Baznan, G. C.; Khosravi, E.; Schrock, R. R.; Feast, W. J.; Gibson, V. C.; O'Regan, M. B.; Thomas, J. K.; Davis, W. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8378. (c) Baznan, G. C.; Oskam, J. H.; Cho, H. N.; Park, L. Y.; Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6899.
- 7 (a) Nicolaou, K. C.; Winssinger, N.; Pastor, J.; Ninkovic, S.; Sarabia, F.; He, Y.; Vourloumis, D.; Yang, Z.; Li, T.; Giannakakou, P.; Hamel, E. *Nature* **1997**, *387*, 268. (b) Nicolaou, K. C.; Vourloumis, D.; Li, T.; Pastor, J.; Winssinger, N.; He, Y.; Ninkovic, S.; Sarabia, F.; Vallberg, H.; Roschangar, F.; King, N. P.; Finlay, M. R. V.;

- Giannakakou, P.; Verdier-Pinard, P.; Hamel, E. *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2181; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2097.
- 8 Ausgewählte Beispiele: (a) Schmiedeberg, N.; Kessler, H. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 59. (b) Tang, Q.; Wareing, J. R. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 1399. (c) Brown, R. C. D.; Castro, J. L.; Moriggi, J.-D. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 3681. (d) Knerr, L.; Schmidt, R. R. *Synlett* **1999**, 1802. (e) Piscopio, A. D.; Miller, J. F.; Koch, K. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 8189. (f) Blackwell, H. E.; Grubbs, R. H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 3281. (g) Nicolaou, K. C.; Winssinger, N.; Pastor, J.; Murphy, F. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 2534. (h) Schuster, M.; Pernerstorfer, J.; Blechert, S. *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2111; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1979. (i) Miller, S. J.; Blackwell, H. E.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9606. (j) van Marseveen, J. H.; den Hartog, J. A. S.; Engelen, V.; Finner, E.; Visser, C. G.; Kruse, C. G. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 8249. (k) J. Pernerstorfer, M. Schuster, S. Blechert *Chem. Commun.* **1997**, 1949. (l) Peters, J.-U.; Blechert, S. *Synlett*, **1997**, 348. Pernerstorfer, J.; Schuster, M.; Blechert, S. *Chem. Commun.* **1997**, 1949.
- 9 Ausgewählte Referenzen: (a) Randall, M. L.; Tallarico, J. A.; Snapper, M. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *115*, 9610. (b) Schneider, M. F.; Blechert, S. *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 479; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 410. (c) Schneider, M. F.; Lucas, N.; Velder, J. *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 257; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 257. (d) Stragies, R.; Blechert, S. *Synlett* **1998**, 169.
- 10 Ausgewählte Referenzen: (a) Novak, B. M.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 960. (b) Wu, Z.; Benedictino, A. D.; Grubbs, R. H. *Makromolekules* **1993**, *26*, 4975. (c) Brunelle, D. J. *Ring-Opening Polymerization, Mechanism, Catalysis, Structure, Utility*; Hanser; München, 1993. (d) Schrock, R. R. *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1447. (e) Ivin, K. J.; Mol, J. C. *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*; Academic Press; New York, 1997. (f) Delaude, L.; Demonceau, A.; Noels, A. F. *Macromolekules* **1999**, *32*, 2091. (g) Robson, D. A.; Gibson, V. C.; Davies, R. G.; North, M. *Macromolekules* **1999**, *32*, 6371. (h) Barrett, A. G. M.; Cramp, S. M.; Roberts R. S. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1083.
- 11 Snapper, M. L.; Limanto, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8071.
- 12 (a) Morgan, J. P.; Morrill, C.; Grubbs, R. H. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 67. (b) Randl, S.; Connon, J. S.; Blechert, S. *Chem. Commun.* **2001**, 1796. (c) Choi, T.-L.; Lee C. W.; Chatterjee A. K.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10417.

- 13 (a) Dräxler, A. *Lichtbogen* **1980**, *19*, 4. (b) Dräxler, A.; Konietzny, A. *Lichtbogen* **1986**, *35*, 24.
- 14 Ohm, R. F. *Chemtech* **1980**, 198.
- 15 Ausgewählte Referenzen: (a) Lindmark-Hamberg, M.; Wagener, K. B. *Macromolecules* **1987**, *20*, 2951. (b) Wagener, K. B.; Smith, Jr., D. W. *Macromolecules* **1991**, *24*, 6073. (c) Patton, J. T.; Boncella, J. M.; Wagener, K. B. *Macromolecules* **1992**, *25*, 3892. (d) Smith, Jr., D. W.; Wagener, K. B. *Macromolecules* **1993**, *26*, 1633. (e) Tao, D.; Wagener, K. B. *Macromolecules* **1994**, *27*, 1281.
- 16 Philipps Petroleum Company *Hydrocarbon Process* **1967**, *46*, 223.
- 17 (a) Freitas, E. R.; Gum, C. R. *Chem. Eng. Prog.* **1979**, *75*, 73. (b) Shell International Chemical Company, *SHOP-Linear Alpha Olefins* **1982**.
- 18 Ausgewählte Referenzen: (a) Crowe, W. E.; Goldberg, D. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5162. (b) Barrett, A. G. M.; Beall, C. J.; Gibson, V. C.; Giles, M. R.; Walker, G. L. P. *Chem. Commun.* **1996**, 2229. (c) Gibson, S. E.; Gibson, V. C.; Keen, S. P. *Chem. Commun.* **1997**, 1107. (d) Barrett, A. G. M.; Baugh, S. P. D.; Gibson, V. C.; Giles, M. R.; Marshall, E. L.; Procopiou, P. A. *Chem. Commun.* **1997**, 155. (e) Barrett, A. G. M.; Baugh, S. P. D.; Gibson, V. C.; Giles, M. R.; Marshall, E. L.; Procopiou, P. A. *Chem. Commun.* **1997**, 155. (f) Brümmer, O.; Rückert, A.; Blechert, S. *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 441. (g) Feng, J.; Schuster, M.; Blechert, S. *Synlett* **1997**, 129. (h) O'Leary, D. J.; Blackwell, H. E.; Washenfelder, R. A.; Grubbs, R. H. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 7427. (i) O'Leary, D. J.; Blackwell, H. E.; Washenfelder, R. A.; Miura, K.; Grubbs, R. H. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 1091. (j) Roy, R.; Dominique, R.; Das, S. K. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 5408. (k) Gessler, S.; Randl, S.; Blechert, S. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 9973. (l) Randl, S.; Gessler, S.; Wakamatsu, H.; Blechert, S. *Synlett* **2001**, *3*, 430. (m) Chatterjee, A. K.; Choi, T.-L.; Grubbs, R. H. *Synlett* **2001**, 1034. (n) Chatterjee, A. K.; Sanders, D. P.; Grubbs, R. H. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1939. (o) Goldberg, S. D.; Grubbs, R. H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 807. (p) Kujawa-Welten, M.; Pietraszuk, C.; Marciniak, B. *Organometallics* **2002**, *21*, 840. (q) Langer, P.; Holtz, E. *Synlett* **2002**, 110.
- 19 (a) Smith III, A. B.; Kozmin, S. A.; Paone, D. V. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7423. (b) Smith III, A. B.; Kozmin, S. A.; Adams, C. M.; Paone, D. V. *J. Am. Chem. Soc.*

- 2000**; *122*, 4984. (c) Smith III, A. B.; Adams, C. M.; Kozmin, S. A.; Paone, D. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5925.
- 20 Siehe z. B. (a) Stragies R.; Blechert, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9584. (b) Voigtmann, U; Blechert, S. *Synthesis* **2000**, 893. (c) Voigtmann, U.; Blechert, S. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3971. (d) Weatherhead, G. S.; Ford, J. G.; Alexanian, E. J.; Schrock, R. R.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1828. (e) Stragies, R.; Blechert, S. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 8179. (f) Harrity, J. P. A.; Visser, M. S.; Gleason, J. D.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1488.
- 21 Siehe z. B. (a) Kim, S.-H.; Bowden, N.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10801. (b) Kim, S.-H.; Zuercher, W. J.; Bowden, N. B.; Grubbs, R. H. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1037.
- 22 Siehe z. B. Stragies, R.; Blechert, S. *Synlett* **1998**, 169.
- 23 Hoye, T. R.; Donaldson, S. M.; Vos, T. J. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 277.
- 24 (a) Stragies, R.; Schuster, M.; Blechert, S. *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2628; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2518. (b) Schürer, S. C.; Blechert, S. *Synlett* **1998**, 166. (c) Schürer, S. C.; Blechert, S. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 1877. (d) Schürer, S. C.; Blechert, S. *Chem. Comm.* **1999**, 1203. (e) Schürer, S. C.; Blechert, S. *Synlett*, **1999**, 1879.
- 25 Ausgewählte Referenzen: (a) Fürstner, A.; Picquet, M. P.; Bruneau, C.; Dixneuf, P. H. *Chem. Commun.* **1998**, 1315. (b) Weskamp, T.; Schattenmann, W. C.; Spiegler, M.; Herrmann, W. A. *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2631; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 2490. (c) Kingsbury, J. S.; Harrity, J. P. A.; Bonitatebus, Jr., P. J.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 791. (d) Huang, J.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P.; Peterson, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2674. (e) Hansen, S. M.; Volland, M. A. O.; Rominger, F.; Eisenträger, F.; Hofmann, P. *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1360; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 1273. (f) Weskamp, T.; Kohl, F. J.; Hieringer, W.; Gleich, D.; Herrmann, W. A. *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2573; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 2416.
- 26 (a) Sanford, M. S.; Ulman, M.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 749. (b) Sanford, M. S.; Love, J.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6543. (c) Dias, E. L.; Nguyen, S. T.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3887.

- 27 Übersicht über Synthese und erste Anwendungen von NHC-Liganden: (a) Herrmann, W. A.; Köcher, C. *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2256; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2162. Für einen Vergleich von Phosphanen mit NHC siehe: Huang, J.; Schanz, H.-J.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P. *Organometallics* **1999**, *18*, 2370.
- 28 (a) Herrmann, W. A.; Gooßen, L. J.; Köcher, C.; Artus, G. R. J. *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2980; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2805. (b) Regitz, M. *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 791; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 725. (c) Herrmann, W. A.; Elison, M.; Fischer, J.; Köcher, C.; Artus, G. R. J. *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2602; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2371.
- 29 Westkamp, T.; Schattenmann, W. C.; Spiegler, M.; Herrmann, W. A. *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2631; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 2490; Corrigendum: *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 277; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 262.
- 30 (a) Huang, J.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P.; Peterson, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2674. (b) Westkamp, T.; Kohl, F. J.; Hieringer, W.; Gleich, D.; Herrmann, W. A. *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2573; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 2416. (c) Huang, J.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P.; Peterson, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2674. (d) Scholl, M.; Ding, S.; Woo Lee, C.; Grubbs, R. H. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953. e) Chatterjee, A. K.; Grubbs, R. H. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1751.
- 31 For the development of $L_2X_2Ru=CHR$ Olefin Metathesis Catalyst see: Trnka, T. M.; Grubbs, R. H. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18.
- 32 Maynard, H. D.; Grubbs, R. H. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4137
- 33 Parquette, L. A.; Schloss, J. D.; Efremov, I.; Fabris, F.; Gallou, F. Méndez-Andino, J.; Yang, J. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1259.
- 34 Ahn, Y. M.; Yang, K.-L.; Georg, G. I. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1411.
- 35 Kingsbury, J. S.; Harrity, J. P.; Bonitatebus, Jr, P. J.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 791-799.
- 36 Gessler, S.; Randl, S.; Blechert, S. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 9973.
- 37 Garber, S. B.; Kingsbury, J. S.; Gray, B. L.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Chem.*, **2000**, *112*, 8168.
- 38 Imhof, S.; Randl, S.; Blechert, S. *Chem. Commun.* **2001**, 1692.

- 39 Wakamatsu, H., Blechert, S. *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 832; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 794.
- 40 SonBinh, T.; Grubbs, R. H. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *497*, 195.
- 41 Ahmed, M.; Barrett, A. G. M.; Braddock, D. C.; Cramp S. M.; Procopiou, P. A. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 8657.
- 42 Ahmed, M.; Arnauld, T.; Barrett, A. G. M.; Braddock, D. C.; Procopiou, P. A. *Synlett*, **2000**, 1007.
- 43 Jafarpour, L.; Nolan, S. P. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 4075.
- 44 Yao, Q. *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4060; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2001**, *39*, 3896.
- 45 Kingsbury, J. S.; Garber, S. B.; Giftos, J. M.; Gray, B. L.; Okamoto, M. M.; Farrer, R. A.; Fourkas, J. T.; Hoveyda, A. H. *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4381; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2001**, *40*, 4251.
- 46 Guengerich, F. P.; DiMari, S. J.; Broquist, H. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2055.
- 47 Für einen Review der die Synthese und biologische Aktivität von Swainsonin und anderen Glycosidase Inhibitoren adressiert, siehe: Nishimura, Y. In *Studies in Natural Products Chemistry*; Atta-ur-Rahman, Ed.; Elsevier: Amsterdam, **1992**; Vol. 10, 495-583.
- 48 Für einen aktuellen Review siehe: El Nemr, A. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 8579.
- 49 Für einige ausgewählte aktuelle Synthesen von (-)-Swainsonin siehe: (a) Zhao, H.; Hans, S.; Cheng, X.; Mootoo, D. R. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 1761. (b) de Vicente, J.; Arrayas, R. G.; Canada, J.; Carretero, J. C. *Synlett* **2000**, 53. (c) Trost, B. M.; Patterson, D. E. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3279.
- 50 Ausgewählte Beispiele: (a) Trost, B. M.; Patterson, D. E. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 1339. (b) Trost, B. M.; van Vranken, D. L. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 395. (c) Trost, B. M.; Van Vranken, D. L.; Bingel, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9327.
- 51 Chavez, F., Sherry, A. D. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2990.
- 52 Kunz, H.; Unverzagt, C. *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 426; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 436.
- 53 Mukai, C.; Sugimoto, Y.; Miyazawa, K.; Yamaguchi, S.; Hanaoka, M. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 6281.

- 54 de Vicente, J.; Arrayas, R. G.; Canada, J.; Carretero, J. C. *Synlett* **2000**, 53.
- 55 Kolb, H. C.; van Nieuwenhze, M. S.; Sharpless, K. B. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2483.
- 56 Lajos, L.; Zubovics, Z.; Kurti, M.; Schafer, I. (Egyt Gyo. Gyar), DE 2916140, **1979** [*Chem. Abstr.* **1980**, *92*, 181226w].
- 57 Doktorarbeit Dr. Stephan C. Schürer, TU Berlin, Fakultät II, Institut für Chemie.
- 58 In Zusammenarbeit mit Dr. Stephan C. Schürer und Dr. Simon Gessler, TU Berlin, Fakultät II, Institut für Chemie.
- 59 Lachmann, B.; Wanzlick, H.-W. *Liebigs Ann. Chem.* **1969**, *729*, 27.
- 60 Synthese der verwendeten Edukte siehe: Experimenteller Teil, Versuchsvorschriften und spektroskopische Daten zu Kapitel 3.4
- 61 Ergebnisse der Untersuchung von Dr. Simon Gessler
- 62 Ergebnisse der Untersuchungen von Dipl. Chem. Stefan Randl, TU Berlin, Fakultät II, Institut für Chemie.
- 63 Ergebnisse der Untersuchungen von Dr. Steven J. Connon, TU Berlin, Fakultät II, Institut für Chemie.
- 64 Ergebnisse der Untersuchungen von Dipl. Chem. Mirko Zaja, TU Berlin, Fakultät II, Institut für Chemie.
- 65 In Zusammenarbeit mit Dr. Hideaki Wakamatsu, TU Berlin, Fakultät II, Institut für Chemie.
- 66 Synthese der verwendeten Edukte siehe: Experimenteller Teil, Versuchsvorschriften und spektroskopische Daten zu Kapitel 4.3
- 67 Spagnol, G.; Heck, M.-P.; Nolan, S. P.; Mioskowski, C. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1767

CURRICULUM VITAE: NICOLE BUSCHMANN**PERSÖNLICHE DATEN**

Geboren am: 27.03.1974 in Kaiserslautern
Nationalität: deutsch
Familienstand: ledig

SCHULISCHE AUSBILDUNG

Aug 1980 – Juli 1984 **Luitpold Grundschule in Kaiserslautern**
Aug 1984 – Juni 1993 **Integrierte Gesamtschule in Kaiserlautern**
Abschluss: Abitur

STUDIUM

Okt 1993 – April 1996 **Grundstudium an der Universität Kaiserslautern**
Abschluss: Vordiplom
Mai 1996 – Okt 1998 **Hauptstudium an der Universität Kaiserslautern**
Abschluss: Diplom
Nov 1997 – Feb 1998 **Auslandssemester an der University of Edinburgh**
Arbeitsgruppenleiter: Dr. P. Bailey
Thema: "An Investigation of Triphenylguanidine as a Bridging Ligand for a Cobalt Dimer" und "Magnesium-based Ziegler-Natta Catalysis Supported by Nitrogen Ligands"

Nov 1998 – März 1999 **Diplomarbeit an der Universität Kaiserslautern, Fachbereich Organische Chemie**
Arbeitsgruppenleiter: Dr. B. Witulski (Prof. Dr. M. Regitz)
Thema: "Hydroborierung *N*-funktionalisierter 1-Alkynylamide und deren Einsatz in der Suzuki Reaktion"

Apr 1999 – Juli 1999 **Forschungsprojekt im Anschluss an die Diplomarbeit**
"Synthese von (*E*)- β -Arylenamiden und 3-(2'-Amidovinyl)-indolen durch eine Sequenz bestehend aus Hydroborierung von 1-Alkynylamiden und Suzuki-Miyaura Kreuzkupplungsreaktion"

DISSERTATION

Seit Jul 1999 **Dissertation an der Technischen Universität Berlin, Institut für Organische Chemie**
Arbeitsgruppenleiter: Prof. Dr. S. Blechert
Thema: „Beiträge zur Weiterentwicklung der Olefinmetathese: Naturstoffsynthese und Neue Katalysatoren“

Aug 2000 Teilnahme an der **BASF Summer School 2000**, August 2000, in Ludwigshafen, Deutschland

Sep – Okt 2000 und Aug – Sep 2001 **Lehraufträge**
Betreuung von Praktika für Lebensmittel-, Biotechnologen und Brauereimeister

STIPENDIUM

Seit Aug 1999 **Doktorandenstipendium des Graduiertenkollegs**
"Synthetische, mechanistische und reaktionstechnische Aspekte von Metallkatalysatoren"

Aug 1999 – Aug 2001 Stipendiaten- und Kollegiaten-Sprecher im Graduiertenkolleg

WISSENSCHAFTLICHE PUBLIKATIONEN

Witulski, B.*; Buschmann, N.; Bergsträsser, U.: Hydroboration and Suzuki-Miyaura Coupling Reactions with the Electronically Modulated Variant of an Ynamine: The Synthesis of (E)- β -Arylenamides, *Tetrahedron* **2000**, 56, 8473-8480.

Schürer, S. C.; Gessler, S.; Buschmann, N.; Blechert, S.*: Synthese und Anwendung eines permanent immobilisierten Olefinmetathese-Katalysators, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4062-4065., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2000**, 39, 3898-3901.

Randl, S.; Buschmann, N.; Connon, S. J.; Blechert, S.*: Highly Efficient and Recyclable Polymer-Bound Catalyst for Olefin Metathesis Reactions, *Synlett* **2001**, 1547-1550.

Buschmann, N.; Rückert, A.; Blechert, S.*: A New Approach to (-)-Swainsonine by Ruthenium-Catalyzed Ring Rearrangement, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 4325-4329.