

# Neue Carbenliganden für chirale Metathese-Katalysatoren

Von der Fakultät für Naturwissenschaften genehmigte  
Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium  
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von

Eduard Rais

---

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum vom November 2013 bis Mai 2017 im Fach Organische Chemie am Department Chemie der Universität Paderborn im Arbeitskreis von Prof. Dr. René Wilhelm angefertigt.

Erstgutachter: Prof. Dr. René Wilhelm

Zweitgutachter: Prof. Dr. Dirk Kuckling

Einreichung: 10. Mai 2017

Mündliche Prüfung: 09. Juni 2017

## **Eigenständigkeitserklärung**

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln verfasst habe. Die Dissertation wurde zuvor keiner Prüfungsbehörde in gleicher oder ähnlicher Form vorgelegt. Die Promotionsordnung vom 12. November 2012 der Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Paderborn ist mir bekannt.

Paderborn, 10. Mai 2017

---

Ort, Datum

---

Eduard Rais

## Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei Prof. Dr. Wilhelm bedanken. Er gab mir die Möglichkeit dieses interessante Themengebiet zu bearbeiten und gewährte mir dabei stets sehr viele Freiheiten. Ich konnte sehr viel von ihm lernen und möchte insbesondere seine jederzeit exzellente Betreuung hervorheben, die meine Motivation und meinen Ehrgeiz steigerte.

Herrn Prof. Dr. Kuckling danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Bei Herrn Priv.-Doz. Dr. Egold bedanke ich mich für seine hilfreichen Diskussionen bei Fragen bezüglich der Organometallchemie und der NMR-Spektroskopie. Frau Stolte danke ich für das zügige Messen meiner zahlreichen NMR-Proben.

Herrn Dr. Flörke danke ich für die Aufklärung der Kristall- und Molekülstrukturen.

Des Weiteren bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. Henkel für das Überlassen der Glovebox. Herrn Dr. Weber, Frau Zukowski und Frau Knaup danke ich für die Messungen der Massenspektren.

Ansonsten möchte ich mich bei allen Mitgliedern der organischen Chemie und bei den Chemielaboranten-Azubis für die gemeinsame Zeit bedanken. Vor allem danke ich Marta für die super Zusammenarbeit, zusätzlich auch Maren und Annette.

Bei meinen Eltern möchte ich mich für die Unterstützung in all den Jahren bedanken. Sie ermöglichten es mir so weit zu kommen.

Ein besonderer Dank geht an meine Freundin Jasmin, die mir während der gesamten Zeit viel Unterstützung und Geduld entgegengebracht hat, damit ich mich erfolgreich auf die Promotion konzentrieren konnte.

## Publikationsliste

Im Rahmen dieser Dissertation sind bisher folgende Publikationen entstanden:

- „Reactivity of Grubbs-Hoveyda II Complexes including Extended *N*-Heterocyclic Carbenes with a Bicyclic Camphor-Based Framework“ Eduard Rais, Ulrich Flörke, René Wilhelm, *Synthesis* **2017**, *49*, 2852 - 2864.
- „Synthesis and investigation of new cyclic haloamidinium salts“ Eduard Rais, Ulrich Flörke, René Wilhelm, *Zeitschrift für Naturforschung B* **2016**, *71*, 667 – 676.
- „Chiral Imidazolium Salts with TIPS Groups for the Palladium-Catalyzed  $\alpha$ -Arylation and as Chiral Solvating Agents“ Mazhar Amjad Gilani, Eduard Rais, René Wilhelm, *Synlett* **2015**, *11*, 1638 – 1641.
- „Synthesis of New Camphor-Based Carbene Ligands and Their Application in a Copper-Catalyzed Michael Addition with  $B_2Pin_2$ “ Maximilian Koppenwallner, Eduard Rais, Magdalena Uzarewicz-Baig, Sobia Tabassum, Mazhar Amjad Gilani, René Wilhelm, *Synthesis* **2015**, *06*, 789 – 800.
- Eduard Rais, Ulrich Flörke, René Wilhelm, *Acta Crystallographica Section E* **2015**, *E71*, 919 – 922.
- Eduard Rais, Ulrich Flörke, René Wilhelm, *Acta Crystallographica Section E* **2015**, *E71*, m177 – m178.
- Eduard Rais, Ulrich Flörke, René Wilhelm, *Acta Crystallographica Section E* **2015**, *E71*, m160 – m161.

## Abkürzungsverzeichnis

|                 |   |
|-----------------|---|
| <b>Ad</b>       | Adamantyl                                   |
| <b>Ad'</b>      | 2-Adamantyl                                 |
| <b>arom</b>     | aromatisch                                  |
| <b>Arom</b>     | Aromat                                      |
| <b>BINAP</b>    | 2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl |
| <b>Bu</b>       | Butyl                                       |
| <b>cod</b>      | 1,5-Cyclooctadien                           |
| <b>Cp</b>       | Cyclopentadienyl                            |
| <b>Cy</b>       | Cyclohexyl                                  |
| <b>dba</b>      | Dibenzylidenaceton                          |
| <b>DIAD</b>     | Di- <i>iso</i> -propylazodicarboxylat       |
| <b>DIPEA</b>    | Di- <i>iso</i> -propylethylamin             |
| <b>DMAc</b>     | Dimethylacetamid                            |
| <b>DMF</b>      | Dimethylformamid                            |
| <b>DMSO</b>     | Dimethylsulfoxid                            |
| <b>dppf</b>     | 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen         |
| <b>ee</b>       | Enantiomerenüberschuss                      |
| <b>eq</b>       | Äquivalent(e)                               |
| <b>Et</b>       | Ethyl                                       |
| <b>EtOAc</b>    | Ethylacetat                                 |
| <b><i>i</i></b> | <i>iso</i>                                  |
| <b>KHMDS</b>    | Kaliumhexamethyldisilazid                   |
| <b>L</b>        | Ligand                                      |
| <b>LDA</b>      | Lithiumdi- <i>iso</i> -propylamid           |
| <b>LM</b>       | Lösungsmittel                               |

|                 |                                   |
|-----------------|-----------------------------------|
| <b>M</b>        | Metall                            |
| <b>MeCN</b>     | Acetonitril                       |
| <b>Mes</b>      | Mesityl                           |
| <b>NHC</b>      | <i>N</i> -Heterocyclisches Carben |
| <b>OAc</b>      | Acetat                            |
| <b>OPiv</b>     | Pivalat                           |
| <b>OTf</b>      | Trifluormethansulfonat            |
| <b>Ph</b>       | Phenyl                            |
| <b>Pin</b>      | Pinacolat                         |
| <b>Pr</b>       | Propyl                            |
| <b>PTSA</b>     | <i>para</i> -Toluolsulfonsäure    |
| <b>Py</b>       | Pyridin                           |
| <b>q</b>        | quartär                           |
| <b>R</b>        | Rest                              |
| <b><i>t</i></b> | tertiär                           |
| <b>TBS</b>      | <i>tert</i> -Butyldimethylsilyl   |
| <b>TEOS</b>     | Tetraethoxysilan                  |
| <b>THF</b>      | Tetrahydrofuran                   |
| <b>TMS</b>      | Trimethylsilyl                    |
| <b>Ts</b>       | Tosyl                             |
| <b>X</b>        | Halogen                           |

## Kurzfassung

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurden *N*-Heterocyclische Carbenvorstufen ausgehend von enantiomerenreiner (+)-Camphersäure dargestellt. Die synthetisierten Carbenvorstufen haben eine N–C–N-Einheit, die sich in einem starren bicyclischen System befindet, das sich aus einem sechs- und einem siebengliedrigen Ring zusammensetzt. Aus diesem Grund weisen die daraus generierbaren Carbene eine höhere Basizität als Carbene mit Imidazol- oder Imidazolin-Grundgerüst auf. Die gesteigerte Basizität bzw.  $\sigma$ -Donoreigenschaft kann insbesondere bei katalytischen Anwendungen in Form von Metallkomplexen vorteilhaft sein. Des Weiteren handelte es sich um chirale enantiomerenreine Carbenvorstufen die sich als Liganden oder Organokatalysatoren in asymmetrischen Reaktionen einsetzen lassen.

Es konnten Carbenvorstufen mit unterschiedlichen Seitenarmen dargestellt werden. Mit den durch Deprotonierung erhaltenen NHCs konnten Palladiumkomplexe synthetisiert und isoliert werden. Außerdem wurde unter anderem die enantioselektive  $B_2Pin_2$ -Addition an  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Carbonylverbindungen untersucht, wobei bis zu 94 % Ausbeute bei einer Enantioselektivität von 83 % erzielt werden konnten.

Der Großteil dieser Arbeit befasst sich mit der Synthese von neuen rutheniumbasierten Katalysatoren für die Olefinmetathese. Die mit den campherbasierten NHCs hergestellten Grubbs-II-Katalysatoren zeigten in einer asymmetrischen Ringöffnungskreuzmetathese bis zu 38 % Enantiomerenüberschuss. Allerdings stellten sich diese Katalysatoren als empfindlich heraus, sodass diese nicht weiter untersucht wurden. Grubbs-Hoveyda-II-Katalysatoren mit campherbasierten NHCs waren stabiler und konnten einfach isoliert werden. In asymmetrischen Ringöffnungskreuzmetathese Reaktionen wurde eine Enantioselektivität von bis zu 43 % bei gleichzeitig hohen Substratumsätzen gemessen. In weiteren Versuchen konnte zudem die Aktivität der neuen Katalysatoren quantifiziert und verglichen werden. Aus den gewonnenen Daten konnten die Einflüsse der verschiedenen NHC-Seitenarme auf Stabilität, Selektivität und Aktivität der Katalysatoren ermittelt werden.

## Abstract

Within the scope of this thesis, *N*-heterocyclic carbene precursors were prepared from enantiomerically pure (+)-camphoric acid. The synthesized carbene precursors have an N–C–N-unit, which is located in a rigid bicyclic system composed of a six- and a seven-membered ring. For this reason, the carbenes which can be generated therefrom have a higher basicity than carbenes with an imidazole or imidazoline skeleton. The increased basicity or  $\sigma$ -donor property can be advantageous in catalytic applications with metal complexes. Furthermore, the chiral enantiomerically pure carbene precursors can be used as ligands or organocatalysts in asymmetric reactions.

Carbene precursors with different side arms could be synthesized. With the NHCs obtained by deprotonation, palladium complexes could be formed and isolated. In addition, the enantioselective addition of  $B_2Pin_2$  to  $\alpha, \beta$ -unsaturated carbonyl compounds was investigated. Up to 94 % yield was achieved with an enantioselectivity of 83 %.

The majority of this thesis deals with the synthesis of new ruthenium-based catalysts for olefin metathesis. The Grubbs II catalysts with the camphor-based NHCs showed up to 38 % enantiomeric excess in an asymmetric ring-opening cross-metathesis. However, these catalysts turned out to be sensitive, so they were not further investigated. Grubbs-Hoveyda II catalysts with camphor-based NHCs were more stable and could be easily isolated. In asymmetric ring-opening cross-metathesis reactions, an enantioselectivity of up to 43 % was achieved with simultaneously high substrate conversions. In further experiments, the activity of the new catalysts could also be quantified and compared. The influence of the different NHC side arms on the stability, selectivity and activity of the catalysts could be determined from the obtained data.

# Inhaltsverzeichnis

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>1</b> | <b>Theorie</b>  | <b>1</b>  |
| 1.1      | Carbene . . . . .   | 1         |
| 1.1.1    | Allgemeine Eigenschaften und Stabilität von Carbenen . . . . .  | 1         |
| 1.1.2    | Synthese von Carbenvorstufen und Generierung von Carbenen . . . . .                                       | 8         |
| 1.1.3    | Reaktionen von Carbenen . . . . .   | 11        |
| 1.1.4    | Übergangsmetall-Carbenkomplexe . . . . .  | 14        |
| 1.1.5    | Einsatz von <i>N</i> -heterocyclischen Carbenen in der Übergangsmetallkatalyse . . . . .                  | 19        |
| 1.2      | Olefinmetathese . . . . .   | 22        |
| 1.2.1    | Geschichte und Entwicklung der Olefinmetathese . . . . .  | 22        |
| 1.2.2    | Enantioselektive Olefinmetathese . . . . .  | 34        |
| <b>2</b> | <b>Ergebnisse und Diskussion</b>  | <b>39</b> |
| 2.1      | Einleitung und Zielsetzung . . . . .  | 39        |
| 2.2      | Synthese der Carbenvorstufen . . . . .  | 42        |
| 2.2.1    | Darstellung des Campherdiamins . . . . .  | 42        |
| 2.2.2    | Monoarylierung des Campherdiamins . . . . .   | 43        |
| 2.2.3    | Cyclisierung der arylierten Diamine . . . . .   | 50        |
| 2.2.4    | Quartärnisierung der cyclisierten Verbindungen . . . . .  | 53        |
| 2.2.5    | Adamantan als Seitenarm . . . . .   | 63        |
| 2.2.6    | Synthese achiraler Carbenvorstufen . . . . .  | 66        |
| 2.3      | Untersuchung von Bromamidiniumsalzen . . . . .  | 67        |
| 2.4      | Darstellung und Isolierung von NHC-Metallkomplexen . . . . .  | 71        |
| 2.5      | Anwendung der campherbasierten Carbene in asymmetrischen Reaktionen                                       | 77        |
| 2.5.1    | Induktion von axialer Chiralität . . . . .  | 77        |
| 2.5.2    | B <sub>2</sub> Pin <sub>2</sub> -Addition an $\alpha, \beta$ -ungesättigte Carbonylverbindungen . . . . . | 81        |

|          |   |            |
|----------|---|------------|
| 2.6      | Synthese und Erprobung neuer rutheniumhaltiger Metathesekatalysatoren                                 | 85         |
| 2.6.1    | Alternative Synthesewege für Rutheniumkomplexe . . . . .  | 85         |
| 2.6.2    | Synthese von achiralen Grubbs-II-Katalysatoren . . . . .  | 91         |
| 2.6.3    | Synthese und Einsatz von Grubbs-II-Katalysatoren mit campher-<br>basierten Carbenen . . . . .         | 94         |
| 2.6.4    | Synthese von Grubbs-Hoveyda-II-Katalysatoren mit campherbasierten<br>Carbenen . . . . .               | 100        |
| 2.6.5    | Synthese eines Rutheniumkomplexes mit cyclometalliertem NHC-<br>Liganden . . . . .                    | 116        |
| 2.6.6    | Substratsynthese für die Olefinmetathese . . . . .  | 117        |
| 2.6.7    | Asymmetrische Olefinmetathese mit campherbasierten Grubbs-Hoveyda-<br>II-Katalysatoren . . . . .      | 122        |
| 2.6.8    | Aktivitätsmessungen mit campherbasierten Grubbs-Hoveyda-II-<br>Katalysatoren . . . . .                | 129        |
| 2.7      | Zusammenfassung und Ausblick . . . . .  | 134        |
| <b>3</b> | <b>Experimenteller Teil</b>   | <b>136</b> |
| 3.1      | Allgemeines . . . . .   | 136        |
| 3.2      | Synthese von Carbenvorstufen . . . . .  | 139        |
| 3.2.1    | Synthese der Bromaryle . . . . .  | 140        |
| 3.2.2    | Monoarylierung des Campherdiamins . . . . .   | 143        |
| 3.2.3    | Cyclisierung der monoarylierten Diamine . . . . .   | 152        |
| 3.2.4    | Quartärnisierung der cyclisierten Diamine . . . . .   | 158        |
| 3.2.5    | Synthese des Triarylderivats . . . . .  | 174        |
| 3.2.6    | Synthese der achiralen Carbenvorstufen . . . . .  | 177        |
| 3.3      | Synthese der Metallkomplexe . . . . .   | 180        |
| 3.4      | Asymmetrische Reaktionen . . . . .  | 183        |
| 3.4.1    | Induktion von axialer Chiralität . . . . .  | 183        |
| 3.4.2    | B <sub>2</sub> Pin <sub>2</sub> -Addition an $\alpha, \beta$ -ungesättigte Carbonylverbindungen . . . | 187        |
| 3.5      | Synthese von Rutheniumkatalysatoren . . . . .   | 189        |
| 3.5.1    | Darstellung von Rutheniumkomplexen . . . . .  | 189        |
| 3.5.2    | Synthese der Grubbs-II-Katalysatoren mit campherbasierten Car-<br>benen . . . . .                     | 192        |

|       |  |     |
|-------|--|-----|
| 3.5.3 | Synthese der Grubbs-Hoveyda-II-Katalysatoren mit campherbasierten Carbenen . . . . . | 194 |
| 3.6   | Substratsynthese für die Olefinmetathese . . . . .                                   | 210 |
| 3.7   | Katalysierte asymmetrische Olefinmetathese . . . . .                                 | 219 |
| 3.8   | Aktivitätsmessungen der Metathesekatalysatoren . . . . .                             | 224 |

|                             |  |            |
|-----------------------------|--|------------|
| <b>Literaturverzeichnis</b> |  | <b>225</b> |
|-----------------------------|--|------------|

# Abbildungsverzeichnis

|      |  |     |
|------|--|-----|
| 1.1  | Elektronenkonfiguration von Singulett- und Triplettcarbenen . . . . .                    | 3   |
| 1.2  | Geometrie von Carbenen . . . . .   | 3   |
| 1.3  | Einflüsse mesomerer Effekte auf Carbene . . . . .  | 5   |
| 1.4  | Stabilisierender Push-Pull-Effekt in Diaminocarbenen . . . . .                           | 6   |
| 1.5  | Stabilität von Carbenen . . . . .  | 7   |
| 1.6  | Elektronendonoreigenschaft verschiedener NHCs . . . . .                                  | 12  |
| 1.7  | Unterschiede zwischen Fischer-, Schrock- und Wanzlick-Arduengo-Carbenen                  | 15  |
| 1.8  | Strukturelle Unterschiede von NHC- und Phosphinliganden . . . . .                        | 20  |
| 1.9  | Beispiele für chirale NHC-Vorstufen . . . . .  | 20  |
| 1.10 | Früher vorgeschlagene Übergangszustände bei der Olefinmetathese . . . . .                | 23  |
| 1.11 | Übergangsmetalle für die Olefinmetathese . . . . .                                       | 25  |
| 1.12 | Molekülstruktur des Grubbs-II-Katalysators . . . . .                                     | 29  |
| 2.1  | Molekülstruktur eines monoarylierten Campherdiamins . . . . .                            | 50  |
| 2.2  | Molekülstruktur einer campherbasierten Carbenvorstufe . . . . .                          | 61  |
| 2.3  | Molekülstruktur einer campherbasierten Carbenvorstufe . . . . .                          | 61  |
| 2.4  | Molekülstruktur eines Cobaltkomplexes . . . . .  | 70  |
| 2.5  | Molekülstruktur eines Palladiumkomplexes mit NHC- und Phosphinligand                     | 72  |
| 2.6  | Molekülstruktur eines Palladiumkomplexes mit zwei NHC-Liganden . . . . .                 | 73  |
| 2.7  | Molekülstruktur eines dibenzylsubstituierten Diimidazolin-Salzes . . . . .               | 76  |
| 2.8  | Molekülstruktur eines Bishydrazins . . . . .   | 90  |
| 2.9  | <sup>1</sup> H-NMR Spektrum von einem Grubbs-II-Katalysator . . . . .                    | 100 |
| 2.10 | <sup>1</sup> H und <sup>13</sup> C-NMR Spektrum eines campherbasierten Carbens . . . . . | 106 |
| 2.11 | Grubbs-Hoveyda-II-Katalysator bei der Säulenchromatographie . . . . .                    | 107 |
| 2.12 | <sup>1</sup> H-NMR Spektrum von einem Grubbs-Hoveyda-II-Katalysator . . . . .            | 113 |
| 2.13 | Cyclovoltogramme eines Grubbs-Hoveyda-II-Katalysators . . . . .                          | 114 |
| 2.14 | Molekülstruktur eines campherbasierten Grubbs-Hoveyda-II-Katalysators                    | 115 |

|   |     |
|---|-----|
| 2.15 Umsatz-Zeit-Diagramm bei der RCM von Diethyldiallylmalonat . . . . . | 130 |
| 2.16 Umsatz-Zeit-Diagramm bei der RCM von Diallyltosylamin . . . . .      | 132 |

# Tabellenverzeichnis

|      |   |     |
|------|---|-----|
| 1.1  | Zwischenstufen des Kohlenstoffs . . . . .                                   | 2   |
| 1.2  | Präferenz von Olefinmetathesekatalysatoren für funktionellen Gruppen .      | 27  |
| 2.1  | Buchwald-Hartwig Aminierungen mit Campherdiamin . . . . .                   | 45  |
| 2.2  | Test von Reduktionsmitteln für ein Campherimin . . . . .                    | 49  |
| 2.3  | Cyclisierung der monoarylierten Campherdiamine . . . . .                    | 51  |
| 2.4  | Synthetisierte Camphercarbenvorstufen . . . . .                             | 55  |
| 2.5  | Strukturdaten von campherbasierten Carbenvorstufen . . . . .                | 60  |
| 2.6  | Versuche zur Einführung von Adamantansubstituenten . . . . .                | 63  |
| 2.7  | Suzuki-Reaktionen . . . . .   | 79  |
| 2.8  | B <sub>2</sub> Pin <sub>2</sub> -Addition an Zimtsäuremethylester . . . . . | 84  |
| 2.9  | Versuche zur Synthese von Rutheniumkomplexen . . . . .                      | 87  |
| 2.10 | Synthese von achiralen Grubbs-II-Katalysatoren . . . . .                    | 92  |
| 2.11 | Synthese und Erprobung von campherbasierten Grubbs-II-Katalysatoren.        | 96  |
| 2.12 | Synthesen von campherbasierten Grubbs-Hoveyda-II-Komplexen. . . . .         | 108 |
| 2.13 | Strukturdaten eines campherbasierten Grubbs-Hoveyda-II-Katalysators .       | 115 |
| 2.14 | Synthetisierte <i>meso</i> -Olefine . . . . .                               | 118 |
| 2.15 | Asymmetrische Ringöffnungskreuzmetathese . . . . .                          | 124 |
| 2.16 | Asymmetrische Ringöffnungskreuzmetathese . . . . .                          | 128 |
| 2.17 | Asymmetrische Ringschlussmetathese . . . . .                                | 129 |

# 1 Theorie

## 1.1 Carbene

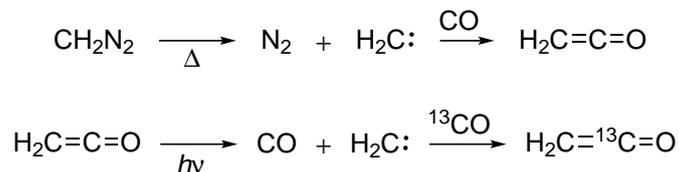
Seit den ersten Hinweisen über die Existenz von Carbenen bis hin zur heutigen Zeit hat diese Substanzklasse insbesondere in den letzten Jahrzehnten eine enorme Bedeutung erlangt. Durch zahlreiche Forschungsarbeiten konnten sich Carbene mittlerweile als Liganden, Reagenzien und Katalysatoren in vielen Gebieten der Chemie etablieren.<sup>[1]</sup>

### 1.1.1 Allgemeine Eigenschaften und Stabilität von Carbenen

Neben Carbokationen, Carbanionen und Radikalen sind Carbene eine wichtige Gruppe reaktiver Zwischenstufen in der Chemie des Kohlenstoffs. Als Carbene werden neutrale zweifachsubstituierte Kohlenstoffatome ( $R_2C:$ ) bezeichnet, die ein Elektronensextett besitzen.<sup>[2]</sup>

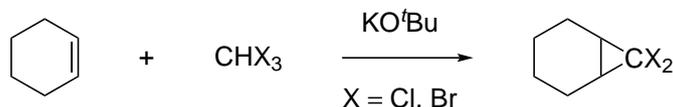
Die Geschichte der Carben-Chemie geht bis in das 19. Jahrhundert zurück, als Chemiker durch die Existenz von Kohlendioxid und Kohlenmonoxid inspiriert wurden, dass Kohlenstoff sowohl vier- als auch zweibindig auftreten könne. So wurde versucht, durch das Dehydratisieren von Methanol mit konzentrierter Schwefelsäure oder Phosphorpentoxid, Methylen ( $H_2C:$ ) zu synthetisieren. Allerdings waren diese und folgende Versuche erfolglos. Geuther untersuchte 1862 die basische Hydrolyse von Chloroform und kam zu dem Ergebnis, dass Dichlormethylen eine Zwischenstufe dieser Reaktion sein muss.<sup>[3]</sup> Ein Nachweis konnte damals allerdings nicht erbracht werden. Durch die Untersuchungen von Staudinger entstand die Annahme, dass Carbene nur als hochreaktive Zwischenstufe auftreten und nicht isolierbar sind. Er führte 1912 den ersten chemischen Nachweis für die Existenz des Methylens durch, indem er Diazomethan in Gegenwart von Kohlenmonoxid zersetzte und das Carben *in situ* zu einem Keten umsetzte (Schema 1.1).<sup>[4]</sup>

Untersuchungen der Photolyse des Ketens mit Umsetzung von isotonenmarkiertem Kohlenmonoxid erfolgte zu einem späteren Zeitpunkt (Schema 1.1).<sup>[5]</sup>



Schema 1.1

Carbene erhielten erstmals ab 1954 große Beachtung, nachdem Doering ihre Reaktionen mit Olefinen untersuchte (Schema 1.2).<sup>[6]</sup>



Schema 1.2

Carbene haben durch das Elektronensextett eine Gemeinsamkeit mit Carbokationen. Andererseits verfügen sie wie bei Carbanionen über zwei nichtbindende Elektronen (Tab. 1.1).

Tabelle 1.1: Zwischenstufen des Kohlenstoffs.

| Zwischenstufe |                           | Anzahl der kovalenten Bindungen | Anzahl der Valenzelektronen |
|---------------|---------------------------|---------------------------------|-----------------------------|
| Carbene       | $\text{R}_2\text{C:}$     | 2                               | 6                           |
| Carbokationen | $\text{R}_3\text{C}^+$    | 3                               | 6                           |
| Carbanionen   | $\text{R}_3\text{C:}^-$   | 3                               | 8                           |
| Radikale      | $\text{R}_3\text{C}\cdot$ | 3                               | 7                           |

Eine Aufteilung von Carbenen kann anhand der Elektronenkonfiguration am zweibindigen Kohlenstoffatom getroffen werden. Im Gegensatz zu Carbanionen müssen die beiden freien, nichtbindenden Elektronen nicht gepaart sein. Kohlenstoff besitzt vier äußere Orbitale ( $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$ ), bei Carbenen stehen zwei für die Ausbildung der kovalenten Bindung (zwei  $sp$ -Orbitale) und zwei weitere ( $2p_y$ ,  $2p_z$ ) für die nichtbindenden Elektronen zur Verfügung. Sind die beiden freien Orbitale energetisch gleichwertig, so werden

sie entsprechend der Hundschen Regel mit jeweils einem Elektron besetzt, wobei die Spins parallel ausgerichtet sind. Ist die Energie der beiden freien Orbitale dagegen unterschiedlich, so besetzen die beiden Elektronen wahrscheinlich das energieärmere Orbital mit gepaartem Spin. Befinden sich beide Elektronen mit entgegengesetztem Spin im selben Orbital, so ergibt sich eine Spinmultiplizität von 1, sodass diese Verbindungen als Singulettcarbene bezeichnet werden. Befinden sich die Elektronen dagegen mit parallelem Spin in unterschiedlichen Orbitalen (Spinmultiplizität = 3), spricht man von Triplettcarbensen (Abb. 1.1).



Abbildung 1.1: Elektronenkonfiguration eines Singulettcarbensen (links) und eines Triplettcarbensen (rechts).

Die Geometrie von Carbensen hängt von ihren Substituenten ab, es existieren lineare Strukturen bei denen das Kohlenstoffatom  $sp$ -hybridisiert ist und gewinkelte Strukturen mit  $sp^2$ -Hybridisierung am Carbenkohlenstoff (Abb. 1.2). Experimentelle Untersuchungen zeigten, dass die meisten Carbene eine gewinkelte Struktur mit Triplett-Grundzustand aufweisen.<sup>[7]</sup> Allerdings bilden Carbene mit Dihalogen-, Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoffsubstituenten einen Singulett-Grundzustand. Substituenten haben durch induktive und mesomere Effekte einen Einfluss auf die bevorzugte Elektronenkonfiguration, sodass sich diese auf die Geometrie auswirkt.

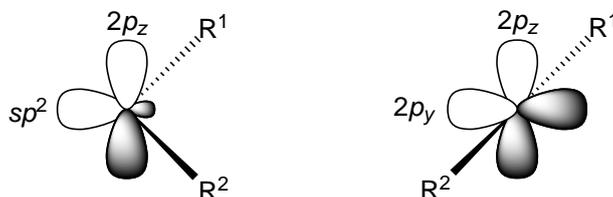


Abbildung 1.2: Geometrie eines  $sp^2$ -hybridisierten Carbensen (links) und eines  $sp$ -hybridisierten Carbensen (rechts).

Methylen ist gewinkelt aufgebaut ( $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ -Bindungswinkel =  $135^\circ$ ) und besitzt einen Triplett-Grundzustand. Die Singulettkonfiguration ist um  $33,4 \text{ kJ/mol}$  energiereicher. Das freie Elektronenpaar befindet sich dabei im  $sp^2$ -Atomorbital, weil dort die Elektronen durch die größere Kernnähe besser stabilisiert werden. Der Bindungswinkel beim Singulettmethylen ist mit  $105^\circ$  kleiner als bei der Triplettkonfiguration.

Elektronenziehende Substituenten wie z. B. bei  $\text{F}_2\text{C}$ : steigern durch ihren  $-I$ -Effekt die Elektronegativität des Kohlenstoffatoms, sodass kernnahe Elektronen besser stabilisiert werden können und sich dadurch die beiden nichtbindenden Elektronen im  $sp^2$ -Atomorbital aufhalten. Das Ergebnis ist ein gewinkeltes Molekül mit Singulett-Grundzustand. Elektronenschiebende Substituenten wie z. B. in  $\text{Li}_2\text{C}$ : steigern durch ihren  $+I$ -Effekt die Elektronendichte, sodass die Elektron-Elektron-Abstoßung durch Coulomb-Wechselwirkungen zunimmt und die beiden nichtbindenden Elektronen sich bevorzugt ungepaart in den beiden  $2p$ -Orbitalen aufhalten. Das Molekül wird dadurch linear und hat eine Triplett-Konfiguration.

Mesomere Effekte der Substituenten führen bei Carbenen bevorzugt zu einer Singulett-Konfiguration. Bei einem ausgeprägten  $+M$ -Effekt kommt es zu Wechselwirkungen der freien Elektronenpaare der Heteroatome (beispielsweise Stickstoffatome) mit dem  $2p_z$ -Orbital des Carbenkohlenstoffs (Abb. 1.3). Die nichtbindenden Elektronen halten sich dabei bevorzugt im  $sp^2$ -Atomorbital auf.  $-M$ -Substituenten führen zu einer linearen Konfiguration der Carbene. Das doppelt besetzte  $2p_z$ -Atomorbital wechselwirkt mit den unbesetzten Atomorbitalen der Heteroatome und überträgt Elektronendichte.<sup>[8]</sup>

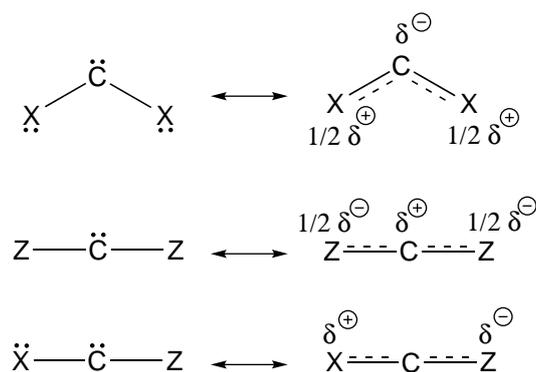


Abbildung 1.3: Einflüsse mesomerer Effekte ( $X = \pi$ -Elektronendonor;  $Z = \pi$ -Elektronenakzeptor).

Kohlenstoffatome mit  $sp^2$ -Hybridisierung und Singulettgrundzustand haben ähnliche elektronische Verhältnisse wie Carbeniumionen; im Triplettzustand ähneln sie eher denen von freien Radikalen. Triplettcarbene können somit als Diradikale angesehen werden und sind hochreaktiv. Ursprünglich wurde angenommen, dass sie zu reaktiv sind um isoliert werden zu können, da sie nicht durch thermodynamische Effekte stabilisiert werden. Die einzige Möglichkeit zur Abschwächung ihrer Reaktivität besteht darin, sie durch sterisch anspruchsvolle Substituenten zu schützen. Allgemein stabilisieren sterisch anspruchsvolle Substituenten alle Typen von Carbenen (kinetische Stabilisierung).

Singulettcarbene sind weniger reaktiv und einfacher zu stabilisieren. Die dazu verwendeten Substituenten sollten am besten die Neutralität des Carbenzentrums beibehalten, sodass verschiedene Wege beschritten werden können. Es können beispielsweise zwei Substituenten eingesetzt werden, welche  $\pi$ -Donor- und  $\sigma$ -Akzeptoreigenschaften aufweisen. Dadurch liegen eine Push-Mesomerie und eine Pull-Induktivität vor. Als Beispiele lassen sich in diesem Fall Diaminocarbene anführen. Auch zwei  $\pi$ -Akzeptor- und  $\sigma$ -Donorsubstituenten, die zu einer Pull-Mesomerie und einer Push-Induktivität führen sind möglich (z. B. Diborylcarbene). Der gemischte Einsatz der zuvor genannten Substituententypen ergibt beispielsweise Phosphinosilylcarbene.<sup>[9]</sup>

Am vielversprechendsten stellten sich bisher Diaminocarbene heraus. Wanzlick erkannte bereits Anfang der 60er Jahre, dass die Stabilität von Carbenen bei Anwesenheit von Diaminostubstituenten stark ansteigt (Push-Pull-Effekt, Abb. 1.4).<sup>[10]</sup>

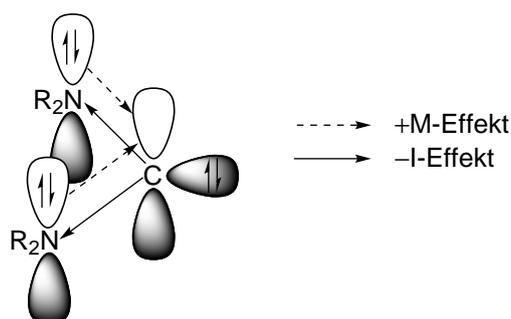
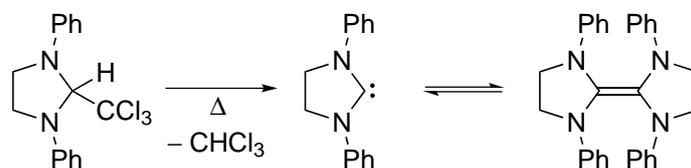
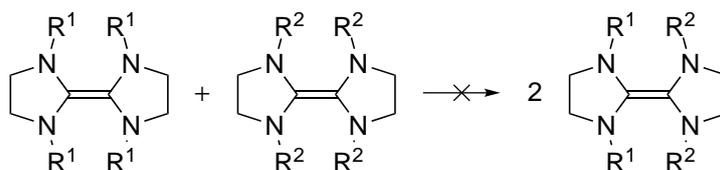


Abbildung 1.4: Stabilisierender Push-Pull-Effekt in Diaminocarbenen.

Ein Versuch zur Darstellung von stabilen Carbenen (Schema 1.3) zeigte damals bei der Analyse ein Molekulargewicht, was sich genau zwischen dem Carben und dem Dimer befand. Es wurde daraufhin davon ausgegangen, dass ein Gleichgewicht vorliegen müsse.<sup>[11]</sup> Allerdings konnte schnell durch Reaktionen mit dem Gemisch gezeigt werden, dass die dabei entstandenen Produkte (z. B. Metallkomplexe) ebenfalls alleine vom Dimer abstammen konnten. Auch Kreuzungsreaktionen (Schema 1.4) konnten beweisen, dass keine Carbene im Gleichgewicht vorlagen.<sup>[12]</sup>

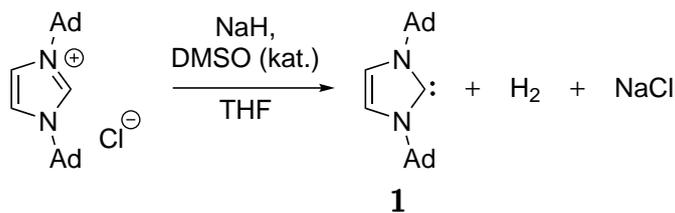


Schema 1.3



Schema 1.4

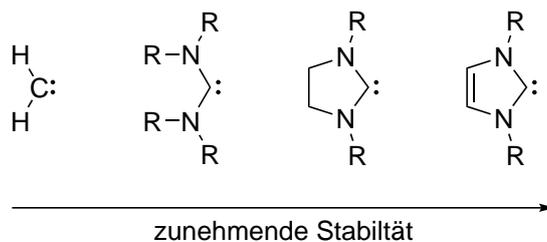
Der Glaube an die Existenz von stabilen isolierbaren Carbenen wurde damals durch weitere fehlgeschlagene Versuche nicht weiter verfolgt, bis 1991 das erste stabile Carben **1** von Arduengo isoliert und charakterisiert werden konnte (Schema 1.5).<sup>[13]</sup>



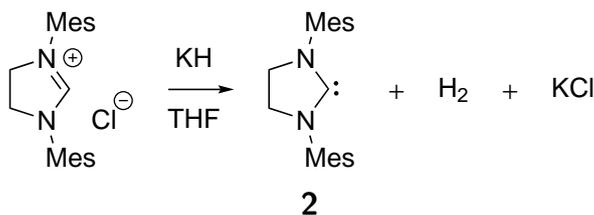
Schema 1.5

Zur Darstellung des Carbens wurden sterisch anspruchsvolle Adamantylgruppen als Substituenten ausgewählt. Die Deprotonierung des Imidazoliumsalzes erfolgte mit Natriumhydrid und katalytischen Mengen Dimethylsulfoxid. Die dabei anfallenden Nebenprodukte konnten leicht abgetrennt werden. Durch Röntgendiffraktometrie konnte der eindeutige Beweis geliefert werden, dass ein Carben entstanden ist, welches bis zum Schmelzpunkt von 240 °C in Abwesenheit von Wasser und Sauerstoff durchaus stabil ist, ohne sich dabei zu zersetzen.

Die ungewöhnliche Stabilität von *N*-heterocyclischen Carbenen (NHCs) ist nur zum Teil eine Folge der sterischen Abschirmung durch voluminöse Substituenten am Ring, sondern ist im Wesentlichen auch auf die elektronische Stabilisierung durch mesomere Wechselwirkungen zurückzuführen (Abb. 1.5). Die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome wechselwirken mit dem unbesetzten *p*-Orbital des *sp*<sup>2</sup>-hybridisierten Carbens.

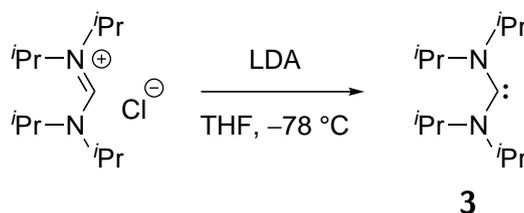
Abbildung 1.5: Ansteigende Stabilität von Carbenen.<sup>[7]</sup>

Aromazität innerhalb des Rings ist ebenfalls ein Faktor (5-Zentren-6-Elektronen-Stabilisierung). Es existieren allerdings auch stabile gesättigte Analoga wie beispielsweise **2** (Schema 1.6).<sup>[14]</sup>



Schema 1.6

Die Notwendigkeit eines Ringsystems für stabil isolierbare Carbene konnte erstmals 1996 durch die Darstellung des acyclischen Carbens **3** verneint werden (Schema 1.7).<sup>[15]</sup>

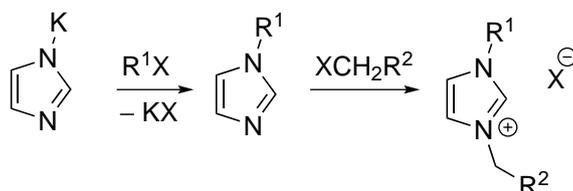


Schema 1.7

### 1.1.2 Synthese von Carbovorstufen und Generierung von Carbenen

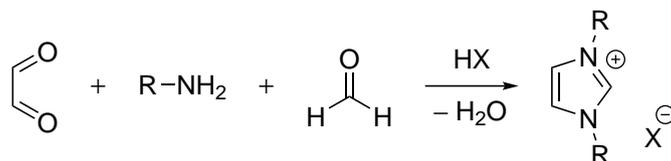
Durch die zunehmende Bedeutung von *N*-heterocyclischen Carbenen steigt auch deren Bedarf, sodass ein großes Interesse an einfachen Synthesen besteht. NHCs werden häufig durch Deprotonierung von Imidazoliumsalzen dargestellt, aus diesem Grund wurden mehrere Syntheserouten für die Darstellung dieser Carbovorläufer entwickelt.<sup>[16]</sup> Neben den größtenteils fünfgliedrigen existieren auch noch vier-, sechs- und siebengliedrige NHCs.<sup>[1]</sup>

Zur Synthese von Carbovorstufen können Substitutionen am Imidazoliumring vorgenommen werden, sodass auch unsymmetrische Salze erhalten werden (Schema 1.8).<sup>[17]</sup>



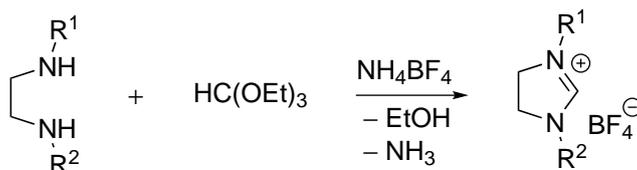
Schema 1.8

Zum anderen kann das Salz durch eine Kondensationsreaktion von Glyoxal, Formaldehyd und einem primären Amin in Anwesenheit einer Säure synthetisiert werden (Schema 1.9).<sup>[18]</sup> Nachteilig ist die Tatsache, dass nur symmetrische Salze auf diese Weise entstehen können.



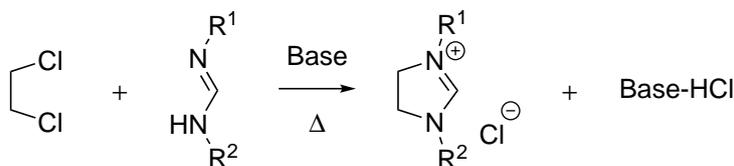
Schema 1.9

Die Cyclisierung von sekundären Diaminen kann dagegen auch unsymmetrische, gesättigte Salze liefern (Schema 1.10).<sup>[19]</sup> Durch diese Methode kann eine ganze Reihe von cyclischen Carbenvorstufen (Vier-, Fünf- und Sechsringe) gewonnen werden.



Schema 1.10

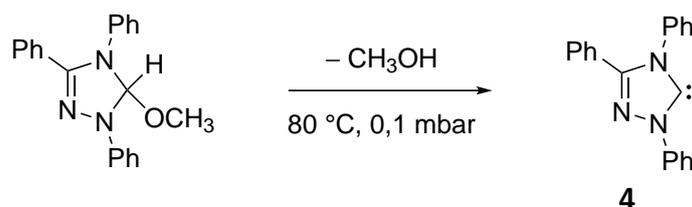
Reaktionen mit Formamidinderivaten, Dichlorethan und einer Base lassen sich ebenfalls zur Synthese von unsymmetrischen, gesättigten Carbenvorstufen einsetzen (Schema 1.11).<sup>[20]</sup>



Schema 1.11

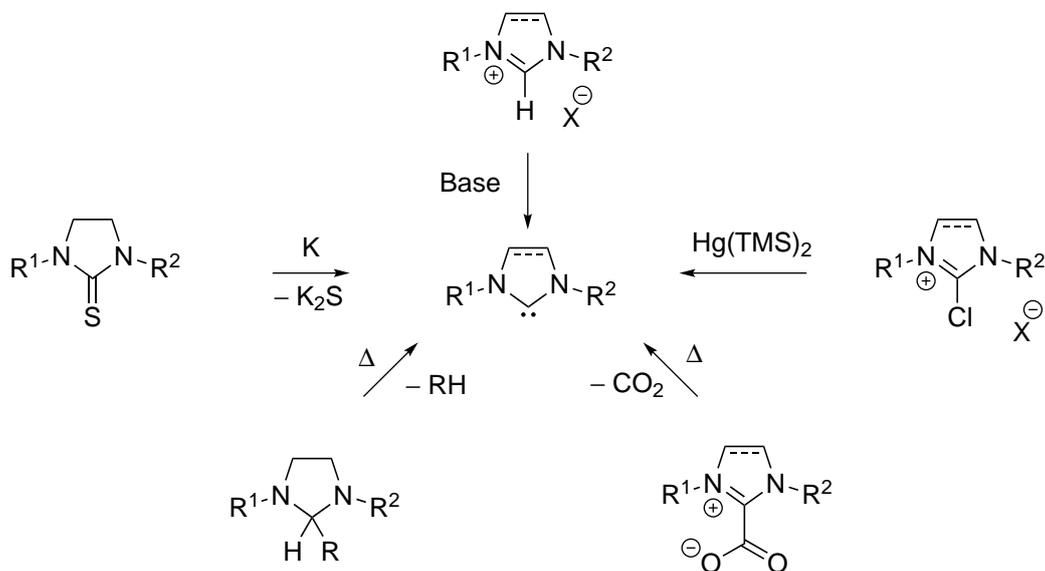
Zur Darstellung von Carbenen können verschiedene Wege beschrrieben werden, wobei die Deprotonierung von Carbenvorstufen durch eine Base die verbreiteteste Methode ist (Schema 1.13<sup>[21]</sup>). Kuhn konnte 1993 zeigen, dass Carbene aus Thioharnstoffderivaten durch Reaktion mit flüssigem Kalium in siedendem THF darstellbar sind.<sup>[22]</sup>

Enders veröffentlichte 1995 eine zusätzliche Möglichkeit durch die thermische  $\alpha$ -Eliminierung von Methanol (möglich sind z. B. auch Chloroform oder  $C_6F_5H$ ) im Vakuum.<sup>[23]</sup> Sein hergestelltes Triazolcarben **4** war gleichzeitig das erste kommerziell verfügbare Carben (Schema 1.12).



Schema 1.12

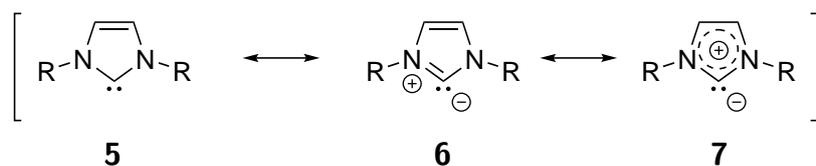
Die Zersetzung von NHC- $CO_2$ -Addukten<sup>[24–26]</sup> oder NHC-Metallkomplexen<sup>[27]</sup> liefert ebenfalls Carbene. Eine weitere Möglichkeit zur Generierung ist die Umsetzung von 2-Chlor-Imidazoliumsalzen mit Quecksilberbis(trimethylsilan). Produkte dieser Reaktion sind Quecksilber, Trimethylsilanchlorid und das Carben.<sup>[28]</sup>



Schema 1.13

### 1.1.3 Reaktionen von Carbenen

Carbenkohlenstoffatome zeigen entweder ein elektrophiles oder nukleophiles Verhalten, was von den Substituenten und ihren Akzeptor- oder Donoreigenschaften abhängt. Donorsubstituenten wie z. B. OR, OS und NR<sub>2</sub> führen neben ihrem stabilisierenden Effekt zu einem nukleophilen Charakter der Carbene, während alle anderen Substituenten vorwiegend zu elektrophilen Carbenen führen. Die Grenzstruktur **6** und **7** unterstreicht den nukleophilen Charakter des *N*-heterocyclischen Carbens **5** (Schema 1.14).



Schema 1.14

Die Elektronendonoreigenschaft von Carbenen lässt sich quantifizieren, indem Übergangsmetallkomplexe mit den entsprechenden Carbenliganden hergestellt und z. B. die (*trans*)-C=O-Streckschwingung aus dem IR-Spektrum (Tolman electronic parameter) oder die chemische Verschiebung des Carbenkohlenstoffatoms aus dem <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum bestimmt wird.<sup>[29,30]</sup>

Die Basizität von Carbenen mit Imidazolgrundgerüst kann durch Substituenten an unterschiedlichen Positionen modifiziert werden. Substituenten an der 4- und 5-Position modifizieren den pK<sub>a</sub>-Wert stark. Ähnliche Effekte haben auch die Substituenten an den Stickstoffatomen. Allgemein stellt sich heraus, dass elektronenziehende Substituenten die  $\sigma$ -Donorfähigkeit verringern, elektronenschiebende Substituenten bewirken das Gegenteil. Auch der N–C–N-Bindungswinkel verfügt über einen großen Einfluss auf die Basizität (Abb. 1.6); dabei steigt mit größer werdendem Bindungswinkel der pK<sub>a</sub>-Wert an.<sup>[31]</sup>

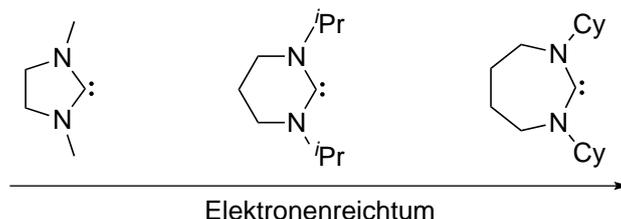
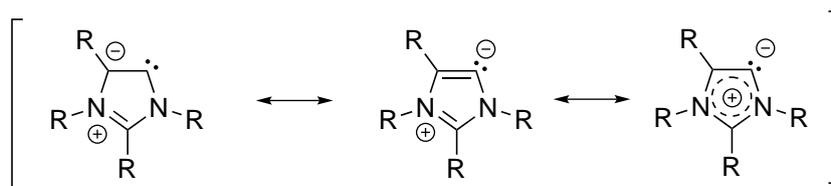


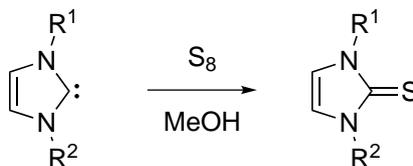
Abbildung 1.6: Ansteigende Elektronendonoreigenschaft und zunehmende sterische Hinderung verschiedener NHCs. [21]

Mit einem Anstieg des  $pK_a$ -Werts kann auch ein Anstieg der Nucleophilie angenommen werden. Die Donoreigenschaften lassen sich des Weiteren noch zusätzlich steigern, wenn die Anzahl der Stickstoffatome, die direkt mit dem Ylidcenter verknüpft sind, reduziert wird oder der Heterocyclus zu sechs- oder siebengliedrigen Ringen aufgeweitet wird. [31,32] Abnormale *N*-heterocyclische Carbene (Schema 1.15) verfügen im Vergleich zu ihren normalen Analoga über eine nochmals gesteigerte Basizität.



Schema 1.15

Nucleophile Carbene haben die Tendenz ihre Koordinationszahl und Bindigkeit zu erhöhen. So addieren diese beispielsweise Schwefel (Schema 1.16). [33]

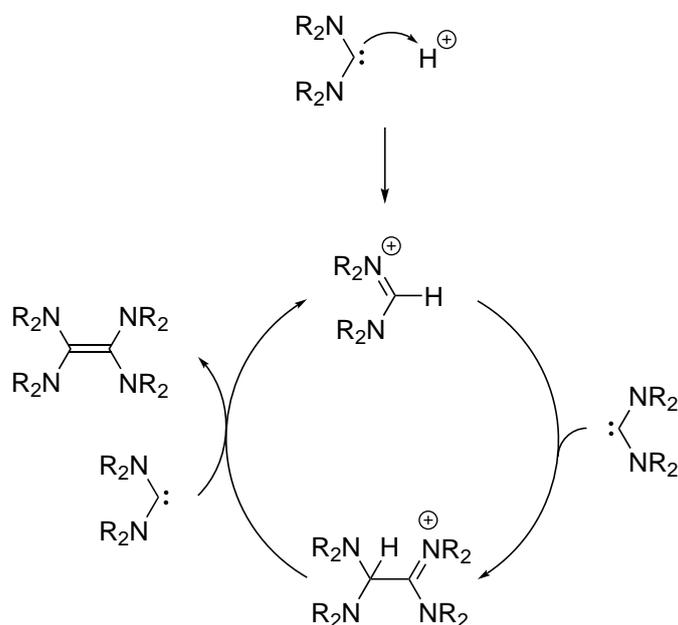


Schema 1.16

Eine wichtige Eigenschaft von Carbenen ist die Reaktion mit Alkenen, weil dabei Cyclopropane entstehen, die auf anderen Wegen nur schwer zugänglich sind (Schema 1.2). Cyclopropane können durch die Reaktion mit Singulettcarbenen stereospezifisch dargestellt werden. *Cis*-Alkene ergeben *cis*-disubstituierte und *trans*-Alkene *trans*-disubstituierte

Cyclopropane. Triplett-Carbene reagieren hingegen mit sterisch einheitlichen Alkenen zu einem Gemisch stereoisomerer Cyclopropane. Die Ursache ist der konzertierte Reaktionsmechanismus des Singulettcarbens, wohingegen Triplett-Carbene als Diradikal stufenweise reagieren und dabei Rotationen möglich sind.<sup>[34]</sup>

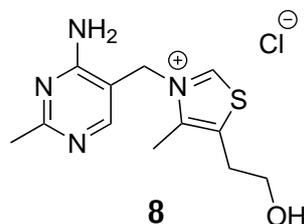
Wasser oder Hydroxid-Ionen führen bei NHCs zu einer Ringöffnung/Zersetzung, wobei ungesättigte NHCs langsamer als ihre gesättigten Analoga reagieren.<sup>[35]</sup> Mit Protonen wird eine Dimerisierung katalysiert (Schema 1.17).<sup>[36]</sup> Aus diesem Grund muss sehr stark darauf geachtet werden, dass Reaktionen unter Schutzgas und unter wasserfreien Bedingungen durchgeführt werden.



Schema 1.17

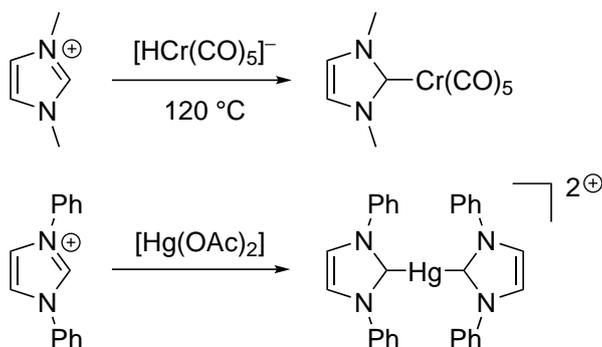
Neben den aufgezeigten Reaktionen existieren noch weitere wie z. B. die Arndt-Eistert Homologisierung,<sup>[37]</sup> die Reimer-Tiemann Reaktion<sup>[38]</sup> oder die Insertion in C–H-Bindungen.

Die biochemische Bedeutung von Carbenen lässt sich anhand des Thiamins **8** aufzeigen.<sup>[39]</sup> Das daraus gebildete Carben, kann als Schlüsselintermediat in allen metabolischen Schritten des Thiamins angesehen werden und z. B. die Benzoin-Reaktion katalysieren.



### 1.1.4 Übergangsmetall-Carbenkomplexe

Verbindungen mit einer M=C-Doppelbindung werden als Carbenkomplexe oder Metall-Alkyliden-Komplexe bezeichnet. Die Entdeckung der Substanzklasse erfolgte 1964 durch Fischer.<sup>[40]</sup> Bereits vor der Isolierung des ersten stabilen Carbens wurden 1968 von Öfele, Wanzlick und Schönherr *N*-heterocyclische Carbenkomplexe synthetisiert. Öfele setzte dabei ein Imidazoliumsalz mit einem Übergangmetallhydrid um (Schema 1.18),<sup>[41]</sup> wohingegen Wanzlick und Schönherr Imidazoliumsalze mit Übergangmetallacetaten reagieren ließen.<sup>[42]</sup> Die Triebkraft zur Bildung eines Übergangsmetall-NHC-Komplexes ist teilweise so hoch, dass bereits schwach basische Acetat-Ionen zur Deprotonierung der NHC-Vorstufe ausreichen können.



Schema 1.18

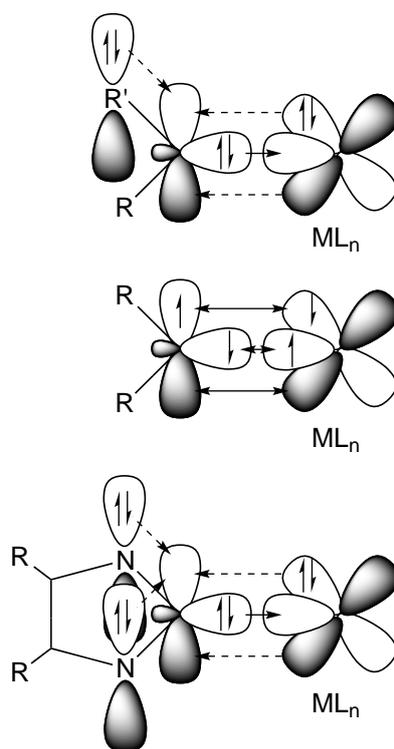
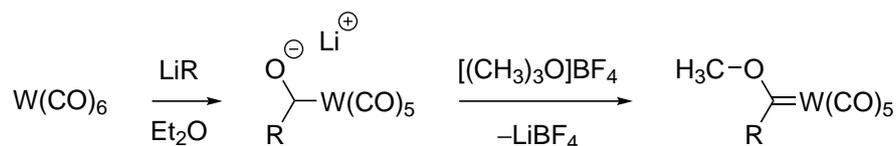


Abbildung 1.7: Unterschiede zwischen Fischer- (oben), Schrock- (mitte) und Wanzlick-Arduengo-Carbenen (unten).<sup>[16]</sup>

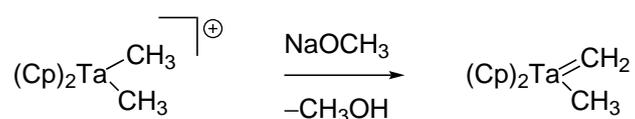
Carbenkomplexe lassen sich in unterschiedliche Klassen einteilen:

- Fischer-Carbenkomplexe** sind Koordinationsverbindungen mit Singulettcarbenen und Übergangsmetallen mit niedriger Oxidationszahl. Am Carbenkohlenstoff befindet sich immer ein Phenylsubstituent oder ein Heteroatom (z. B. O, N, S) mit einem freien Elektronenpaar, das als  $\pi$ -Donorsubstituent fungiert und das Singulettcarben stabilisiert. Die Metall-Carben-Rückbindung ist schwach. Die Komplexe sind koordinativ und elektronisch (18 VE) gesättigt, das Metall wird daher selten angegriffen. Durch die positive Partiaalladung am Carbenkohlenstoffatom sind die Komplexe elektrophil. Ein Beispiel zur Darstellung ist in Schema 1.19 gezeigt.<sup>[40]</sup>



Schema 1.19

- **Schrock-Carbenkomplexe** sind Koordinationsverbindungen mit Triplettcarbenen und Übergangsmetallen mit hoher Oxidationszahl. Die Substituenten des Carbenkohlenstoffs sind Wasserstoff, Alkyl- oder Arylgruppen, weil Triplettcarbene nicht mit +M- oder -M-Substituenten bestehen können. Die Metall-Carben-Rückbindung ist stark. Die Metallatome werden durch starke  $\pi$ -Donoren stabilisiert. Das Carbenkohlenstoff trägt eine negative und das Metallzentrum eine positive Partialladung. Die Metallatome können wegen des Elektronendefizits nucleophil angegriffen werden. Eine beispielhafte Synthese ist in Schema 1.20 dargestellt.<sup>[43]</sup>

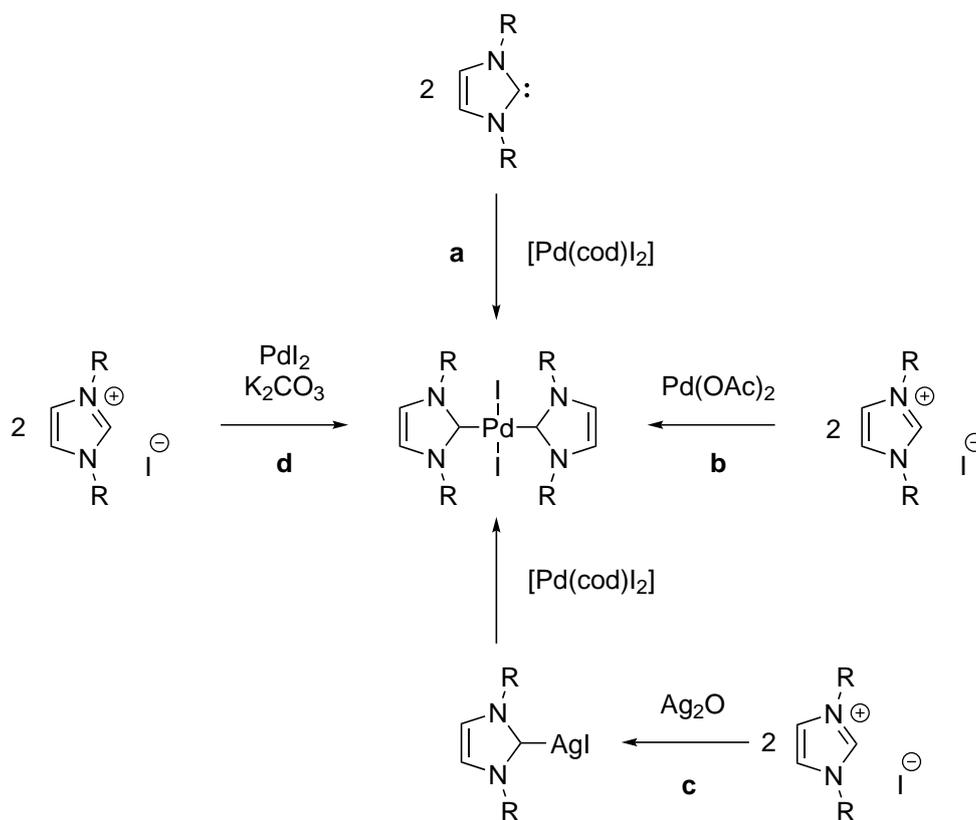


Schema 1.20

- **Wanzlick-Arduengo- bzw. Arduengo-Carbenkomplexe** sind Koordinationsverbindungen *N*-heterocyclischer Carbene mit Hauptgruppen- oder Übergangsmetallen. Im Gegensatz zu Fischer-Carbenkomplexen hat das Carbenkohlenstoff keinen elektrophilen sondern einen stark nukleophilen Charakter, sodass die Carbene praktisch als weiche 2-Elektronendonorliganden angesehen werden können. Die  $\pi$ -Rückbindung in diesen Komplexen ist schwächer als in den beiden zuvor genannten, sodass die Metall-Carbenkohlenstoffbindung sehr lang ist. Deshalb wird sie als Einfachbindung angesehen und im überwiegenden Teil der Literatur auch so dargestellt. In ihrer Reaktivität unterscheiden sich diese Verbindungen deutlich von Fischer- und Schrock-Carbenkomplexen, insbesondere die Stabilität ist deutlich größer.

Die häufigste Prozedur zur Herstellung von *N*-heterocyclischen Carbenkomplexen ist ein einfacher Ligandenaustausch. Allerdings setzt dies voraus, dass das Carben als eigenständige Spezies vorliegt oder zumindest intermediär gebildet werden kann. Aus diesem Grund werden in den meisten Fällen folgende Synthesemöglichkeiten (Schema 1.21<sup>[16]</sup>) angewendet:

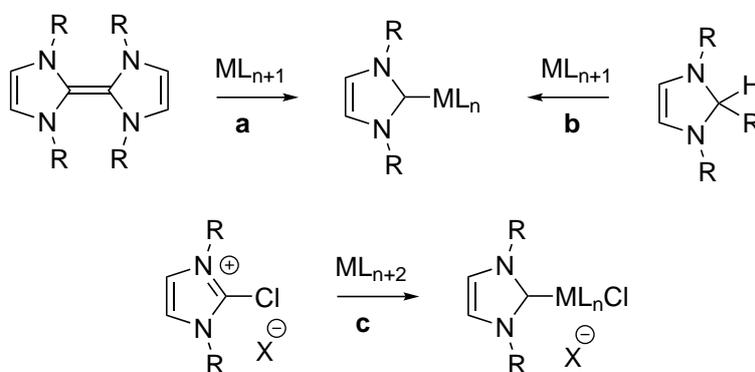
- Umsetzung eines Übergangsmetallkomplexes mit einem freien Carben (**a**).
- Einsatz eines Imidazoliumsalzes mit einem Übergangsmetallkomplex, der ein basisches Anion oder eine basische Funktion besitzt (**b**).
- Benutzen eines Carben-Transfer-Vermittlers (Transmetallierung) (**c**).
- Reaktion eines Imidazolsalzes mit einem Übergangsmetallsalz in Gegenwart einer Base (**d**).



Schema 1.21

Für (thermisch) empfindliche und schwierig handhabbare Liganden (z. B. acyclische Carbene) sind die zuvor genannten Methoden weniger geeignet. Des Weiteren setzen diese Methoden eine ausreichende Acidität der Carbenvorstufen voraus. Einige andere, seit Arduengos Entdeckung allerdings nicht häufig verwendete Möglichkeiten sind in Schema 1.22 dargestellt:

- Spaltung von elektronenreichen Dimeren (**a**).
- $\alpha$ -Eliminierung (**b**).
- Oxidative Addition (**c**).



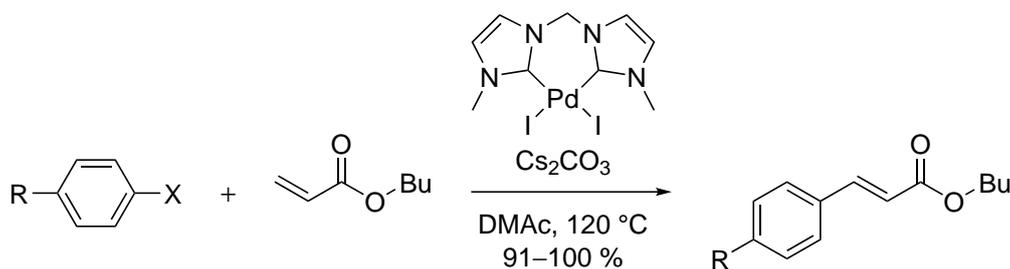
Schema 1.22

Durch oxidative Addition besteht ein Zugang zu Metaldiamino- und Fischer-Carbenkomplexen mit elektronenreichen Übergangsmetallen (Ni, Pd, Pt), die auf anderen Wegen nur schwer zugänglich sind.<sup>[44–46]</sup> Im Vergleich zu den anderen Komplexbildungsmethoden handelt sich dabei um die einzige Methode, bei der die Oxidationsstufe des Metallzentrums erhöht wird. Es ist eine sehr saubere und einfache Methode, mit der selektiv ein einzelner NHC-Ligand eingeführt werden kann, sodass auch gemischte NHC-Phosphin-Metallkomplexe erhalten werden können.

NHCs können als Ersatzliganden für Phosphine, Amine und Ether angesehen werden. Durch die geringe Elektronegativität des Kohlenstoffs sind sie stärkere Zweielektronendonoren als Amine und können eher mit elektronenreichen Phosphinen verglichen werden.

### 1.1.5 Einsatz von *N*-heterocyclischen Carbenen in der Übergangsmetallkatalyse

In zahlreichen Fällen werden Phosphinliganden für Katalysatoren verwendet. 1995 entdeckte Herrmann, dass sich Übergangsmetall-Carbenkomplexe sehr gut als Katalysatoren in der Heck-Reaktion einsetzen lassen (Schema 1.23).<sup>[47]</sup> Seitdem werden Phosphinliganden zunehmend verdrängt. Die ersten katalytischen Experimente mit NHC-Metallkomplexen wurden bereits Anfang der 1980er Jahre von Lappert durchgeführt.<sup>[48]</sup>



Schema 1.23

Nachteilhaft an Phosphinliganden ist deren Luftempfindlichkeit und ihre Dissoziation von den Komplexen bei hohen Temperaturen. Die starke Metallbindung in NHC-Komplexen führen zu stabileren Komplexen, die unempfindlicher gegenüber Dissoziation, Luft, Wasser und erhöhten Temperaturen sind. Dadurch lässt sich eine überschüssige Zugabe, wie häufig bei Phosphinliganden praktiziert, vermeiden.

NHCs übertreffen Phosphine im Bezug auf Elektronen-Donoreigenschaften.<sup>[49]</sup> Die hohe katalytische Aktivität der NHC-Übergangsmetallkomplexe in diversen Reaktionen wird häufig durch die hohe Donoreigenschaft der Carbenliganden erklärt.<sup>[50]</sup> Ein weiterer Vorteil von NHCs ist die Komplexbildung mit einer Vielzahl von Metallen, wobei auch hohe Oxidationsstufen von Metallzentren stabilisiert werden.<sup>[51]</sup>

Strukturell unterscheiden sich NHCs stark von den meist kegelförmigen Phosphinliganden (Abb. 1.8). Der sterische Einfluss in der Nähe des Reaktionszentrums ist größer, da die Substituenten von NHC-Liganden im Gegensatz zu Phosphinliganden in Richtung des Metallzentrums zeigen. Dies kann für einige katalytische Reaktionen oder für die chirale Induktion von entscheidender Bedeutung sein.



Abbildung 1.8: Strukturelle Unterschiede von NHC- (links) und Phosphinliganden (rechts).

Sterische und elektronische Eigenschaften können bei NHCs durch die vielen Variationsmöglichkeiten unabhängig voneinander eingestellt werden. Durch die strukturelle Variierbarkeit kann zudem auch eine Immobilisierung auf einem festen Träger erfolgen (z. B. für recyclebare immobilisierte Katalysatoren). Chelatisierende Liganden mit einem oder mehr Carbenzentren sind ebenfalls realisierbar, sodass dadurch auch die Stabilität der Komplexe ansteigen kann und daraus eine bessere Beständigkeit gegenüber erhöhten Temperaturen hervorgeht. Für eine Nutzung in der asymmetrischen Katalyse bieten sich Metallkomplexe mit chiralen NHCs an. Meistens sind Seitenarme dabei die Träger der chiralen Information (Abb. 1.9).

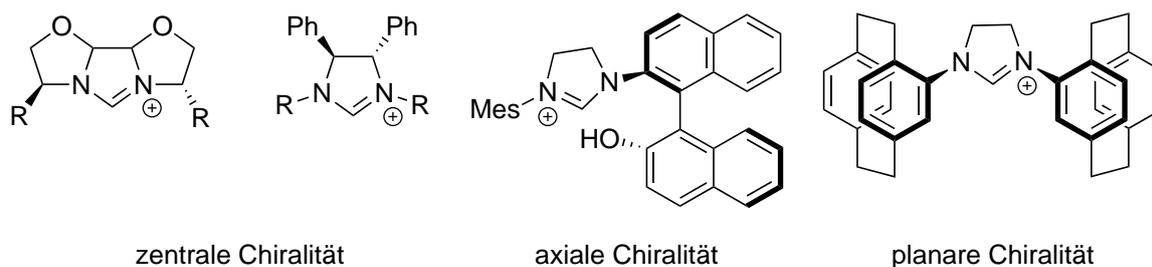
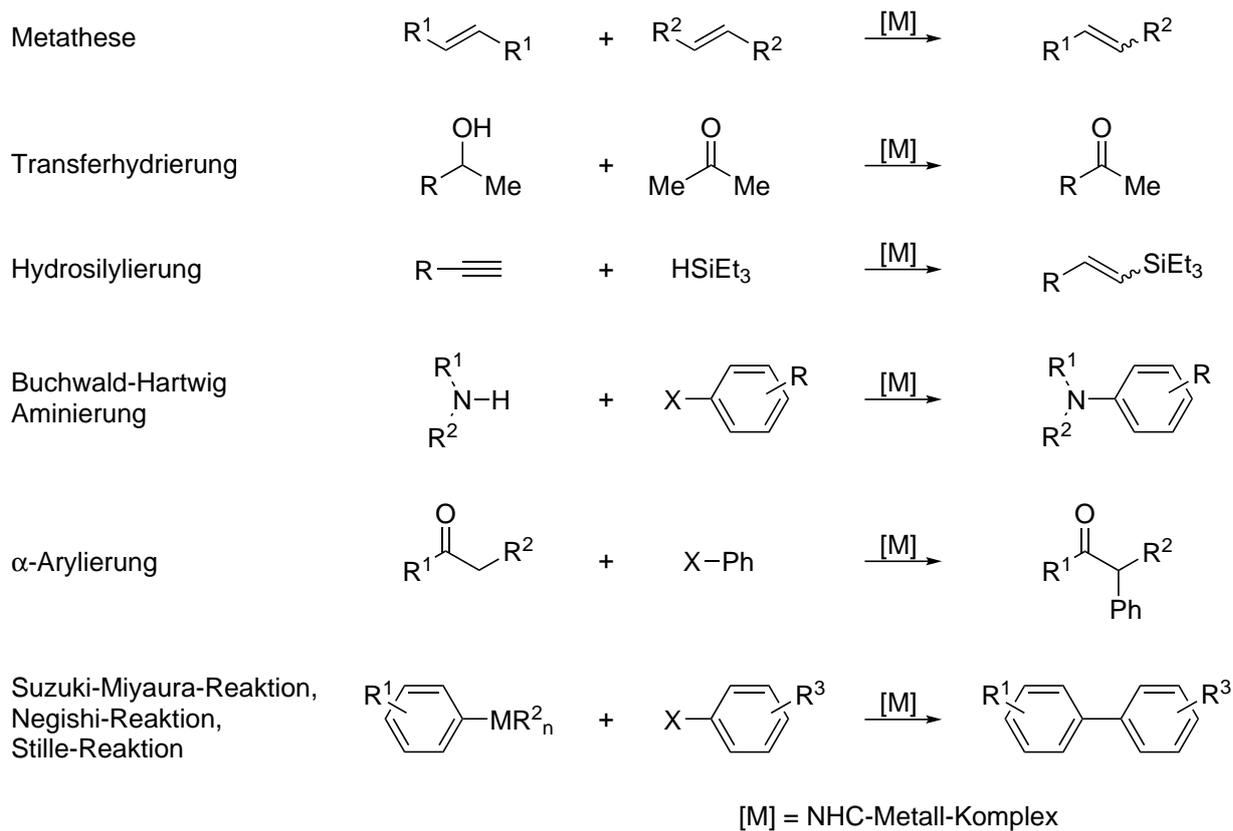


Abbildung 1.9: Beispiele für chirale NHC-Vorstufen.<sup>[16]</sup>

Neben dem Einsatz von NHCs als Organokatalysatoren,<sup>[52]</sup> eignen sie sich aus den zuvor genannten Gründen sehr gut als Liganden in der Übergangsmetallkatalyse. NHC-Übergangsmetallkomplexe werden deswegen häufig in der Olefinmetathese oder in palladiumkatalysierten Kupplungsreaktionen angewendet (ausgewählte Beispiele in Schema 1.24).<sup>[53]</sup>



Schema 1.24

## 1.2 Olefinmetathese

Durch die stetige Weiterentwicklung der Übergangsmetallkatalysatoren seit den 1950er Jahren ist die Olefinmetathese inzwischen zu einer Standardmethode in der Synthesechemie geworden und zeichnet sich durch zahlreiche Anwendungen in verschiedenen Bereichen aus. Der hohe Stellenwert dieser Reaktion wurde 2005 durch die Verleihung des Nobelpreises an Chauvin, Schrock und Grubbs hervorgehoben.

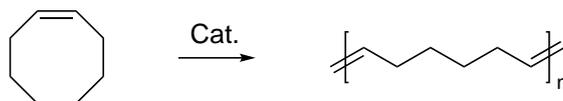
### 1.2.1 Geschichte und Entwicklung der Olefinmetathese

Die erste Beobachtung der unkatalysierten Olefinmetathese erfolgte bereits 1931, als geringe Mengen an Ethen und Buten nachgewiesen wurden, nachdem Propen auf 725 °C erhitzt wurde (Schema 1.25).<sup>[54]</sup> Das Interesse an dieser Entdeckung war allerdings gering und stieg erst nach der Entdeckung von Ziegler und Natta (Polymerisation von Ethen und Propen) wieder an. Gegen Mitte der 1950er Jahre wurde erstmals von einer katalysierten Olefinmetathese berichtet. Propen wurde dabei zu Ethen und Buten umgesetzt, wenn es in Gegenwart von Molybdän (als Metall, Metalloxid oder Metallcarbonyl) auf Aluminiumoxid erhitzt wurde.<sup>[55]</sup>



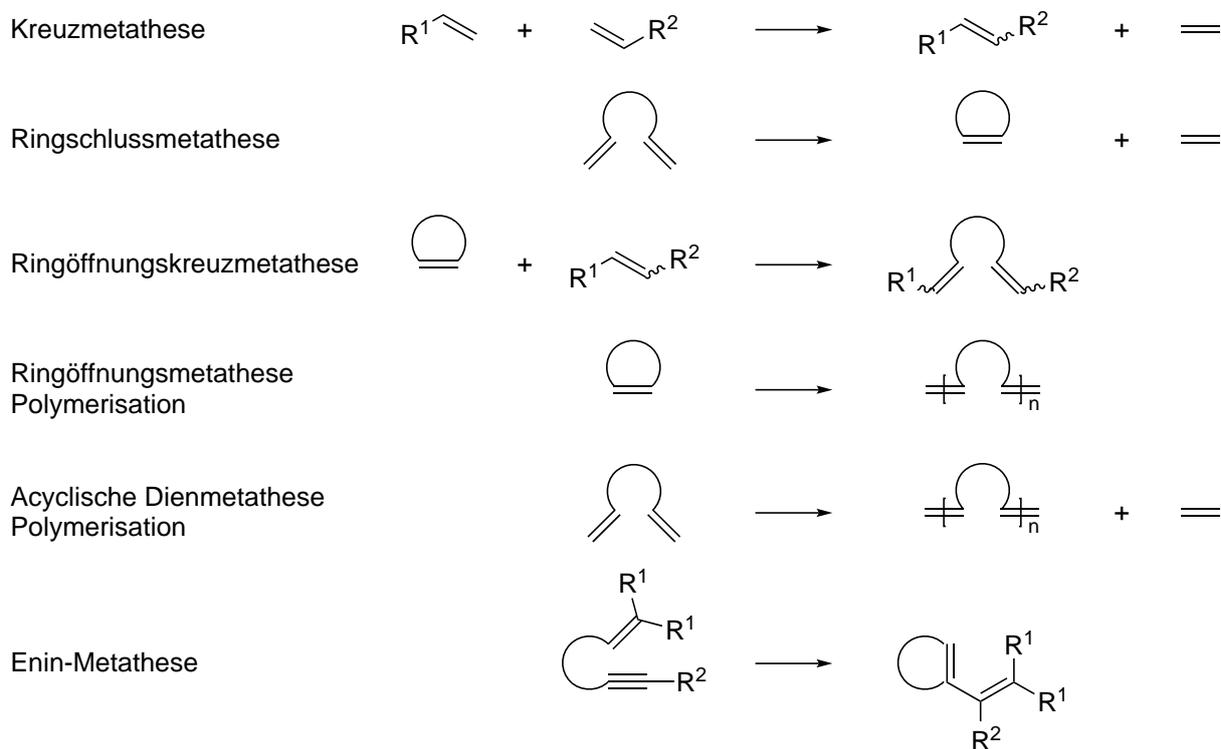
Schema 1.25

Außerdem folgte die Entdeckung, dass cyclische Olefine (z. B. Cycloocten) mit Übergangsmetallkatalysatoren zu Polymeren umgesetzt werden können (Schema 1.26).<sup>[56,57]</sup>



Schema 1.26

Calderon erkannte den Zusammenhang, dass bei der Disproportionierung von acyclischen Olefinen und der Polymerisation von cyclischen Olefinen der selbe Reaktionstyp vorlag. 1967 führte er deswegen den Begriff der Olefinmetathese ein.<sup>[58]</sup> In Schema 1.27 sind die verschiedenen Arten der Olefinmetathese zusammengefasst.



Schema 1.27

Für den damals unbekanntem Reaktionsmechanismus wurden zu Beginn unterschiedliche Vorschläge gemacht. Die in Abbildung 1.10 gezeigten Übergangszustände von Calderon, Pettit und Grubbs erwiesen sich allerdings alle als falsch.<sup>[59]</sup>

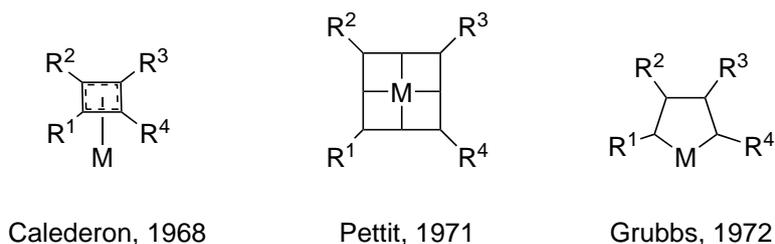
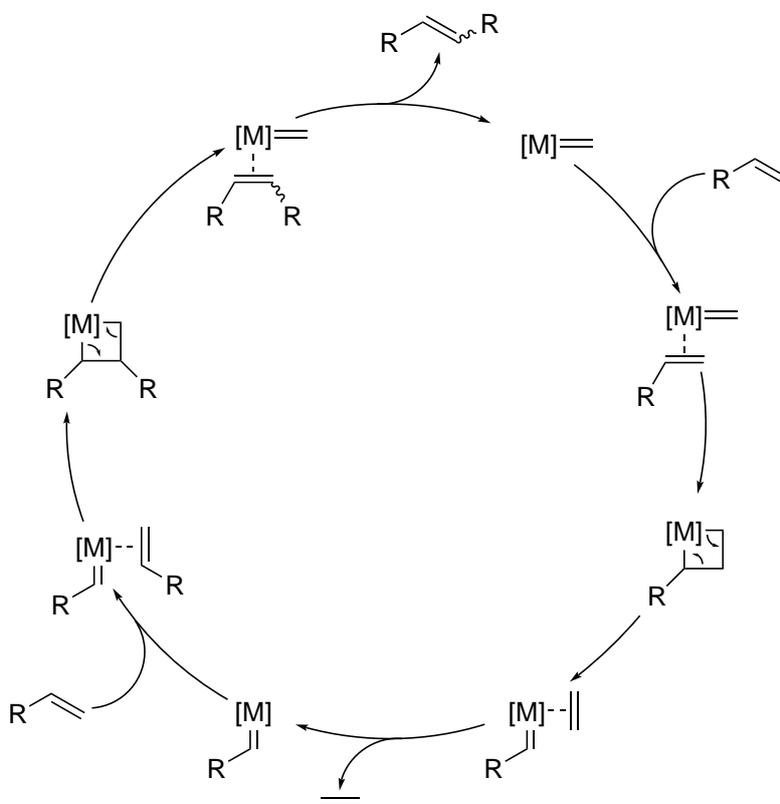


Abbildung 1.10: Früher vorgeschlagene Übergangszustände bei der Olefinmetathese.

Chauvin kombinierte die Ergebnisse von verschiedenen Arbeiten auf diesem Gebiet und publizierte 1971 seinen vorgeschlagenen Mechanismus (Schema 1.28),<sup>[60]</sup> der bis heute Bestand hat und mit experimentellen Befunden am besten übereinstimmt.

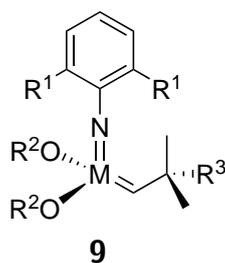
Im ersten Schritt koordiniert ein Substratmolekül an das Zentralatom eines Metallcarbenkomplexes (die katalytisch aktive Spezies). Durch eine [2+2]-Addition entsteht ein Metallacyclobutan welches anschließend wieder gespalten wird (Cycloreversion). Das neu gebildete Olefin dissoziiert, sodass die frei gewordene Koordinationsstelle durch ein weiteres Substratmolekül belegt wird. Durch eine erneute [2+2]-Addition mit anschließender Spaltung des Metallacyclobutans kommt es zur Bildung des Kreuzmetatheseprodukts. Nach der Dissoziation wird der Startkomplex wieder zurückgebildet und kann einen weiteren Katalysezyklus durchlaufen.



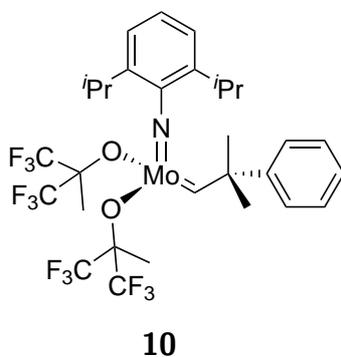
Schema 1.28

Die Olefinmetathese läuft unter thermodynamischer Kontrolle ab und ist eine Gleichgewichtsreaktion. Daher kann die Reaktion prinzipiell in beide Richtungen ablaufen. Zur besseren Übersicht wurde in Schema 1.28 auf die Darstellung der Rückreaktion(en) verzichtet. Das Gleichgewicht kann auf die Produktseite verschoben werden, indem beispielsweise leichtflüchtige Produkte (z. B. Ethen) permanent aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden und dadurch nicht mehr für die Rückreaktion zur Verfügung stehen.





Molybdän oder Wolfram war für die Olefinmetathese am besten geeignet. Jedoch hat das Zentralatom eine hohe Oxidationsstufe (+VI;  $d^0$  Konfiguration), sodass die elektronenarmen Verbindungen weiterhin empfindlich gegenüber Sauerstoff, Wasser und vielen funktionellen Gruppen sind. Die vier Liganden in einer pseudotetraedrischen Anordnung schützen das Zentralatom durch ihren hohen sterischen Anspruch vor einer bimolekularen Zersetzung. Der Imidoligand und die Alkoxygruppen kontrollieren zusätzlich die Elektronendichte am Metall und stabilisieren die hohen Oxidationsstufe. Der Carbenligand darf keine Wasserstoffatome in  $\beta$ -Position haben, da der Katalysator sonst in einer Hydrideliminierung deaktiviert werden kann. Seit 1990 ist der aktivste Schrock-Katalysator **10** kommerziell verfügbar.



Die hohe Aktivität der Schrock-Katalysatoren ist eindrucksvoll. Neben terminalen Olefinen können auch interne Olefine umgesetzt werden. Auch schwach gespannte cyclische Olefine lassen sich für Ringöffnungsmetathese Polymerisationen verwenden. Die Ringschlussmetathese von sterisch anspruchsvollen Olefinen oder elektronenarme Substrate sind unproblematisch.

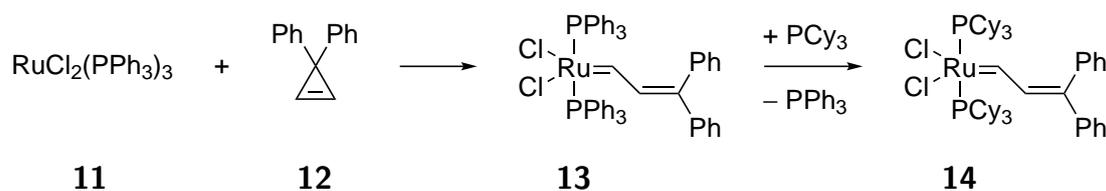
Die Schwäche des Schrock-Katalysators (Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff und Wasser) erschwert die Handhabung. Edukte sowie Lösungsmittel müssen vorher von diesen Spurenverunreinigungen befreit werden. Alkohole, Aldehyde und Carbonsäuren können außerdem nur mit Hilfe von Schutzgruppen umgesetzt werden.

Auf der Suche nach neuen Katalysatoren für die Ringöffnungsmetathese Polymerisation stellte Grubbs damals fest, dass sich Rutheniumsalze für diese Reaktion eignen. Ruthenium reagiert dabei viel selektiver mit Olefinen als die frühen Übergangsmetalle (Tab. 1.2).<sup>[63,64]</sup> Weiche Lewisbasen und Lewissäuren, wie etwa Olefine, werden gegenüber harten Basen, wie etwa sauerstoffbasierten Liganden, bevorzugt. Diese Eigenschaft unterscheidet rutheniumbasierte Metathesekatalysatoren deutlich von Katalysatoren mit frühen Übergangsmetallen und sorgt für die Toleranz gegenüber einer Vielzahl von funktionellen Gruppen, Wasser und Sauerstoff.

Tabelle 1.2: Präferenz von Olefinmetathesekatalysatoren für funktionellen Gruppen.

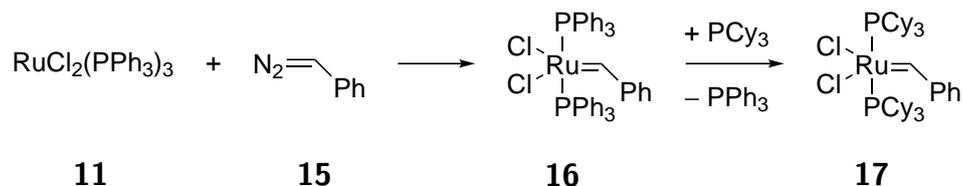
| Titan            | Wolfram          | Molybdän         | Ruthenium        |                                |
|------------------|------------------|------------------|------------------|--------------------------------|
| Säuren           | Säuren           | Säuren           | <b>Olefine</b>   | ↑<br>zunehmende<br>Reaktivität |
| Alkohole, Wasser | Alkohole, Wasser | Alkohole, Wasser | Säuren           |                                |
| Aldehyde         | Aldehyde         | Aldehyde         | Alkohole, Wasser |                                |
| Ketone           | Ketone           | <b>Olefine</b>   | Aldehyde         |                                |
| Ester, Amide     | <b>Olefine</b>   | Ketone           | Ketone           |                                |
| <b>Olefine</b>   | Ester, Amide     | Ester, Amide     | Ester, Amide     |                                |

Grubbs stellte bei seinen Versuchen fest, dass die Ringöffnungsmetathese Polymerisation mit Rutheniumsalzen sogar in Wasser stattfinden konnte. Seine Vermutung, dass eine Rutheniumalkylidenverbindung die aktive Spezies ist, konnte er unter anderem durch die Zugabe von Diazoacetat zu  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{Ts})_2$  bestätigen.<sup>[65]</sup> Die entstehende Verbindung wies im Gegensatz zu reinen Rutheniumsalzen eine höhere Aktivität auf und konnte auch weniger gespannte Cycloalkene umsetzen. Durch diese Erkenntnisse konnte Anfang der 1990er Jahre erstmals der wohldefinierte Rutheniumkatalysator **13** hergestellt werden (Schema 1.29).<sup>[66]</sup>



Schema 1.29

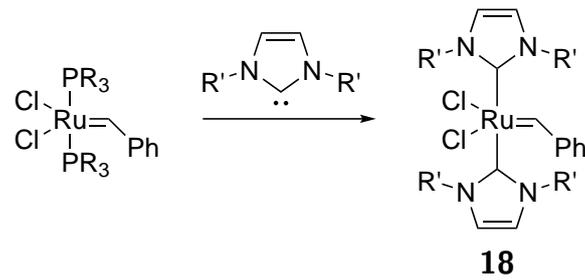
Eine weitere Aktivitätssteigerung des Rutheniumkatalysators **13** war möglich, nachdem die  $\text{PPh}_3$ -Liganden durch  $\text{PCy}_3$  ausgetauscht wurden.<sup>[67]</sup> Der steigende Bedarf an **13** und **14** führte zur Entwicklung einer neuen Synthese, weil die Herstellung von Cyclopropen **12** aufwendig ist. Mit  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ , Phenyldiazomethan (**15**) und  $\text{PCy}_3$  konnte der Rutheniumkomplex **17** dargestellt werden,<sup>[68]</sup> der als Grubbs-I-Katalysator bekannt wurde und große Verbreitung und Anwendung fand.



Schema 1.30

Die Aktivität von Rutheniumkatalysatoren nimmt mit steigender Elektronendonorstärke und steigendem sterischen Anspruch des Phosphins zu. Die Halogenliganden wirken sich ebenfalls auf die Aktivität aus, je kleiner und elektronenziehender, desto aktiver wird der Katalysator.<sup>[69]</sup>

Herrmann versuchte gegen Ende der 1990er Jahre die Aktivität durch die Verwendung von zwei NHC-Liganden zu erhöhen, allerdings zeigten seine Verbindungen **18** keine Verbesserung (Schema 1.31).<sup>[70]</sup>



Schema 1.31

Erst die Kombination eines stark gebundenen NHC- mit einem labilen Phosphinliganden führte zu einer großen Aktivitätssteigerung. Der Rutheniumkomplex **19** wurde als Grubbs-II-Katalysator bekannt (Abb. 1.12).<sup>[71]</sup>

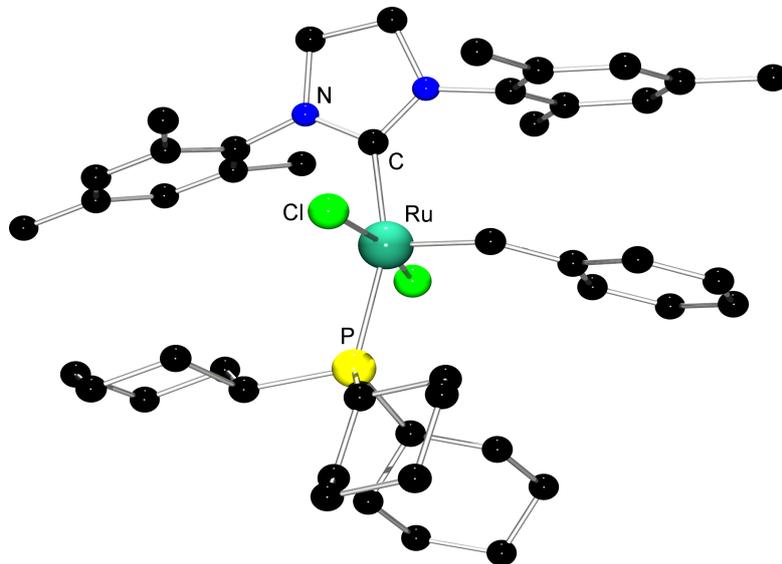
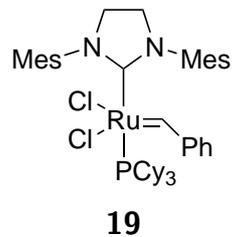
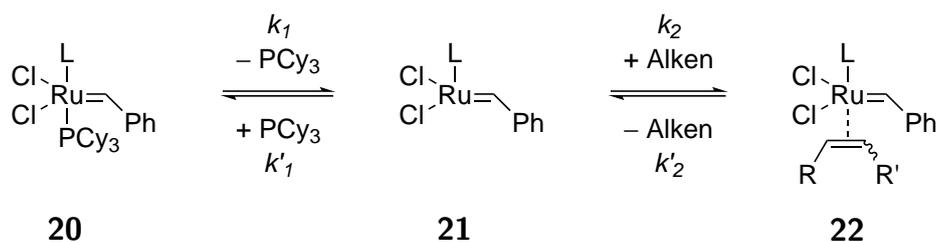


Abbildung 1.12: Molekülstruktur des Grubbs-II-Katalysators **19**. Zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoffatome in der Darstellung entfernt.

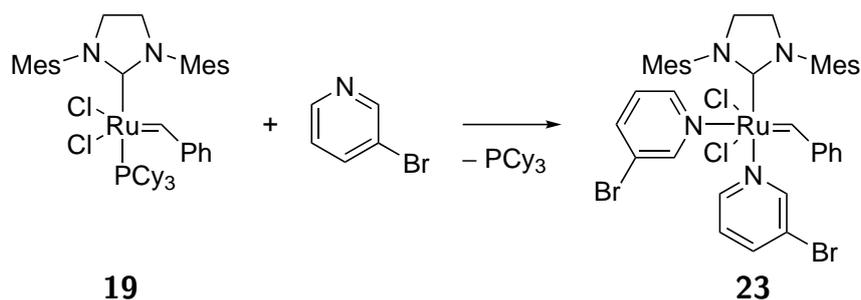
Die Komplexe **17** und **19** sind streng genommen nur Präkatalysatoren, weil vorher noch ein Phosphinligand zur Initiierung der Olefinmetathese dissoziieren muss (Schema 1.32). Die aktive Spezies, mit der der Katalysezyklus beginnt, ist der 14 Valenzelektronen Komplex **21**. Die freie Koordinationsstelle am Ruthenium wird anschließend von einem Alken belegt, sodass **22** entsteht. Bei Schrock-Katalysatoren muss zur Initiierung der Olefinmetathese keine vorherige Ligandendissoziation erfolgen.



Schema 1.32

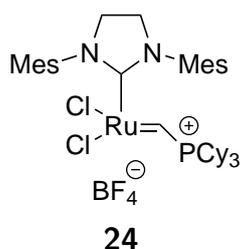
Der große Aktivitätsunterschied zwischen dem Grubbs-I ( $L = \text{PCy}_3$ ) und dem Grubbs-II-Katalysator ( $L = \text{SIMes}$ ) lässt sich durch Schema 1.32 erklären. Es wurde angenommen, dass die  $\text{PCy}_3$ -Dissoziation durch den starken NHC- $\sigma$ -Donorliganden bei **19** schneller abläuft. Allerdings konnte gezeigt werden, dass  $k_1$  bei **17** größer als bei **19** ist. Der entscheidende Unterschied zwischen den beiden Katalysatoren liegt bei dem Intermediat **21**. Bei **17** reagiert **21** bevorzugt mit dem Phosphin wieder zu **20** zurück ( $k'_1 \gg k_2$ ). Die, durch den NHC-Liganden hervorgerufene, höhere Elektronendichte am Rutheniumatom von **19** führt zu einer präferierten Reaktion mit Olefinen zu **22** ( $k'_1 \ll k_2$ ). Insgesamt resultiert daraus eine bedeutend höhere Aktivität für den Grubbs-II-Katalysator **19**.<sup>[59,72]</sup> Mit diesen Erkenntnissen kann auch die geringe Aktivität von **18** begründet werden. Die starken NHC-Ru-Bindungen sorgen dafür, dass ein stabiler Komplex vorliegt und nur in sehr geringem Maße eine katalytische aktive Spezies durch Ligandendissoziation gebildet wird.

Zur Beschleunigung der Initiierung können auch labilere Liganden als  $\text{PCy}_3$  verwendet werden. Durch Zugabe von 3-Brompyridin entsteht der als Grubbs-III-Katalysator bekannte Komplex **23** (Schema 1.33).<sup>[73]</sup>

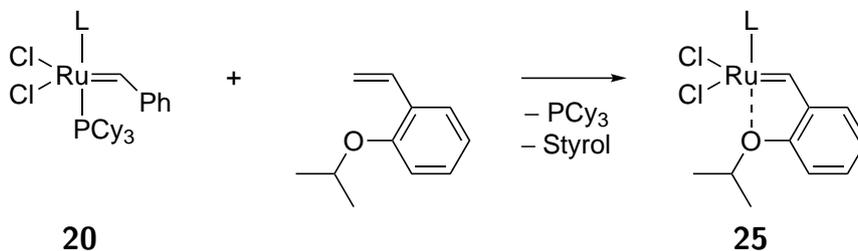


Schema 1.33

Eine Ligandendissoziation ist bei **24** nicht nötig, da der Komplex bereits als 14 Valenzelektronen-Spezies vorliegt und ab  $-50^\circ\text{C}$  aktiv ist.<sup>[74]</sup> Mit **24** war es erstmals möglich das Metallacyclobutan-Intermediat bei NMR-Tiefemperaturmessungen zu beobachten.<sup>[75]</sup>

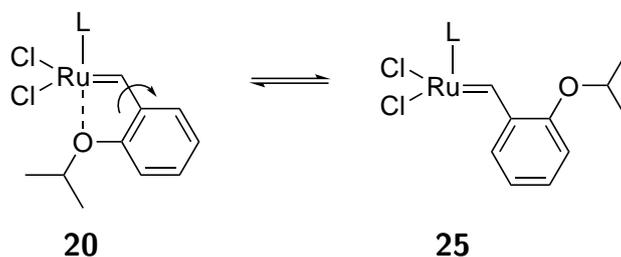


Blechert<sup>[76]</sup> und Hoveyda<sup>[77]</sup> konnten durch die Entdeckung eines chelatisierenden Benzylidenliganden besonders stabile Komplexe erhalten (Schema 1.34). Diese können säulenchromatographisch gereinigt und nach Olefinmetathesereaktionen wieder isoliert und recycelt werden. Mit  $\text{L} = \text{PCy}_3$  ist **25** unter dem Namen Grubbs-Hoveyda-I und mit  $\text{L} = \text{SIMes}$  als Grubbs-Hoveyda-II-Katalysator bekannt.

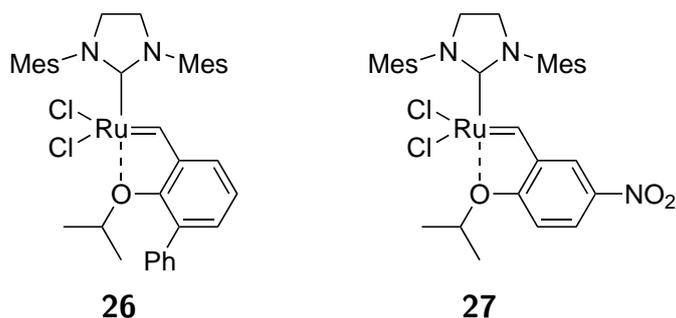


Schema 1.34

Zur Bildung der aktiven Spezies **25** muss bei Grubbs-Hoveyda-Katalysatoren die koordinative Ru–O-Bindung gespalten werden (Schema 1.35). Eine durch sterische oder elektronische Effekte geschwächte Ru–O-Bindung steigert die Initiationsgeschwindigkeit. Blechert führte dazu eine sterisch anspruchsvolle Phenylgruppe in der *ortho*-Position zur *iso*-Propoxygruppe ein (**26**),<sup>[78]</sup> während Grela eine Nitrogruppe *meta*- oder *para*-Position verwendete (**27**).<sup>[79]</sup> Eine Kombination der beiden Konzepte führt zu instabilen Komplexen.



Schema 1.35

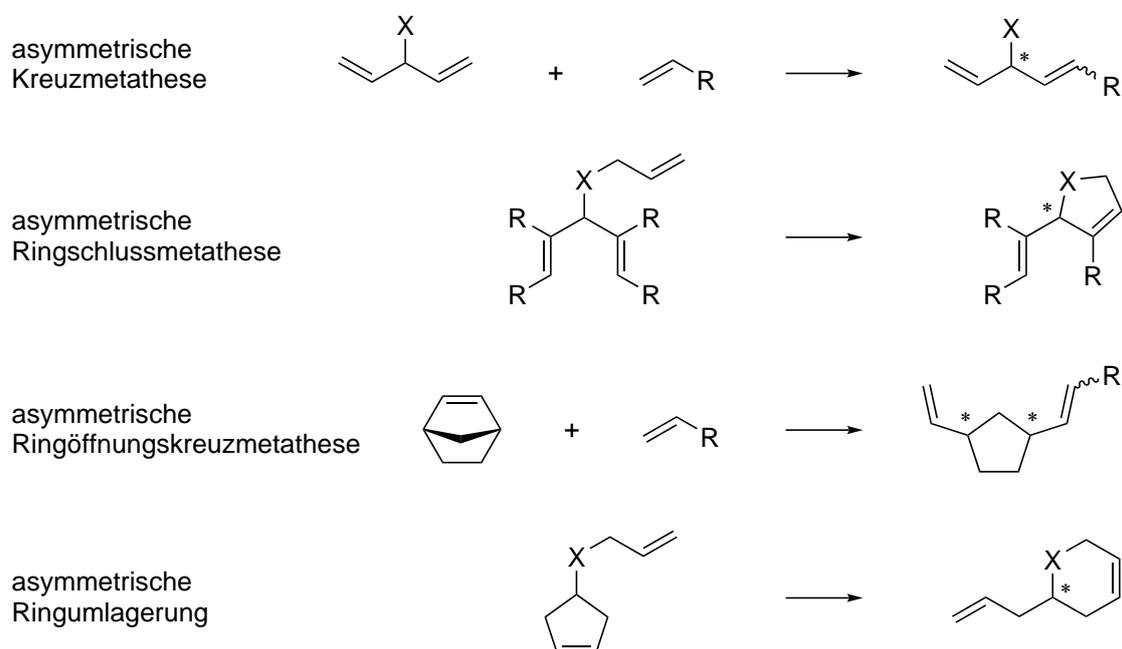


Die wesentlichen Unterschiede zwischen Grubbs- und Schrockkatalysatoren können in drei Punkten zusammengefasst werden:

- **Stabilität:** Schrock-Katalysatoren können wegen ihrer großen Empfindlichkeit nur unter Schutzgas und unter wasserfreien Bedingungen eingesetzt werden. Grubbs-Katalysatoren (insbesondere die Grubbs-Hoveyda-Varianten) sind ziemlich beständig, sodass diese sogar recycelt und per Säulenchromatographie gereinigt werden können. Als Feststoff können Grubbs-Katalysatoren problemlos ohne Schutzgas gelagert werden. Mit Grubbs-Katalysatoren sind sogar Olefinmetathese Reaktionen in Wasser möglich.
- **Toleranz:** Neben Sauerstoff und Wasser werden viele funktionielle Gruppen (insbesondere Alkohole, Aldehyde und Carbonsäuren) nicht von Schrock-Katalysatoren toleriert, Amine lassen sich jedoch umsetzen. Grubbs-Katalysatoren können mit einer großen Vielzahl an verschiedenen funktionellen Gruppen verwendet werden, sodass auf Schutzgruppenchemie verzichtet werden kann. Amine, Nitrile und basische Bedingungen führen bei Grubbs-Katalysatoren allerdings zu einer Zersetzung.
- **Aktivität:** Lange Zeit waren Schrock-Katalysatoren die aktivsten Olefinmetathesekatalysatoren und den Rutheniumkatalysatoren der ersten Generation überlegen. Durch die Entwicklung von Rutheniumkatalysatoren der zweiten Generation konnte die Aktivität von Schrock-Katalysatoren erreicht und in einigen Fällen sogar übertroffen werden.

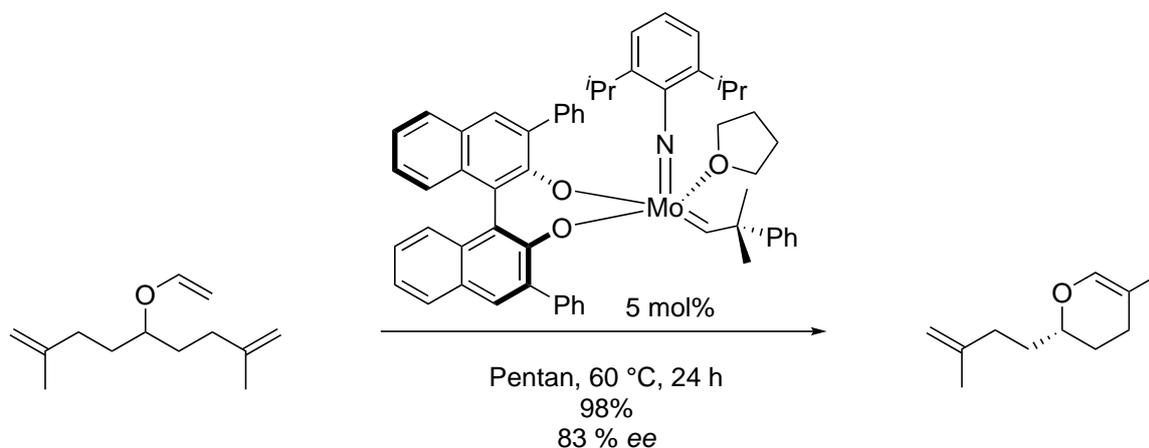
## 1.2.2 Enantioselektive Olefinmetathese

Unter enantioselektiver Olefinmetathese kann man die Generierung eines neuen Stereozentrums verstehen, welches durch die neue Knüpfung einer C–C-Doppelbindung gebildet wird. Da die beiden neu verknüpften Kohlenstoffatome  $sp^2$ -hybridisiert und dadurch achiral sind, werden die neuen Stereozentren meist in der Nähe der Doppelbindung indirekt gebildet. Als Substrate für die enantioselektive Olefinmetathese werden meist *meso*- oder prochirale Verbindungen verwendet.<sup>[80]</sup> Schema 1.36 zeigt Beispiele für asymmetrische Olefinmetathesen.



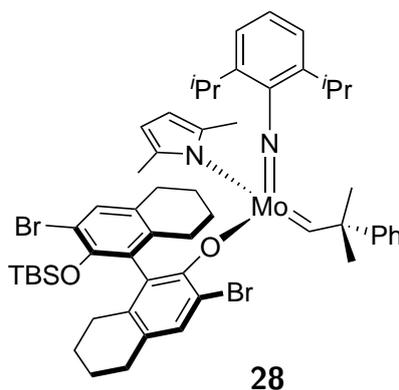
Schema 1.36

Für die enantioselektive Olefinmetathese wurden lange Zeit vorwiegend molybdänbasierte Schrockkatalysatoren verwendet. Meist wurden dazu die beiden Alkoxyliganden durch sterisch anspruchsvolle, enantiomerenreine, axial chirale Biphenolat- oder Binaphtolatliganden ersetzt. Die daraus entstehenden Katalysatoren zeigen eine hohe Selektivität (Beispiel: Schema 1.37).<sup>[81]</sup>

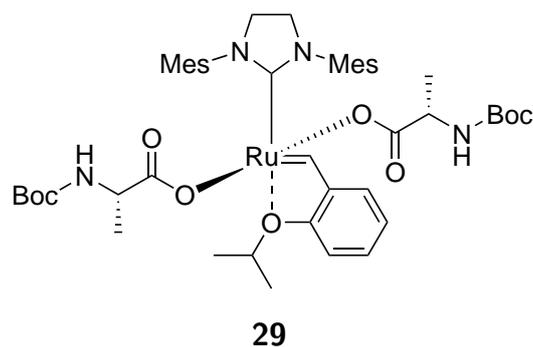


Schema 1.37

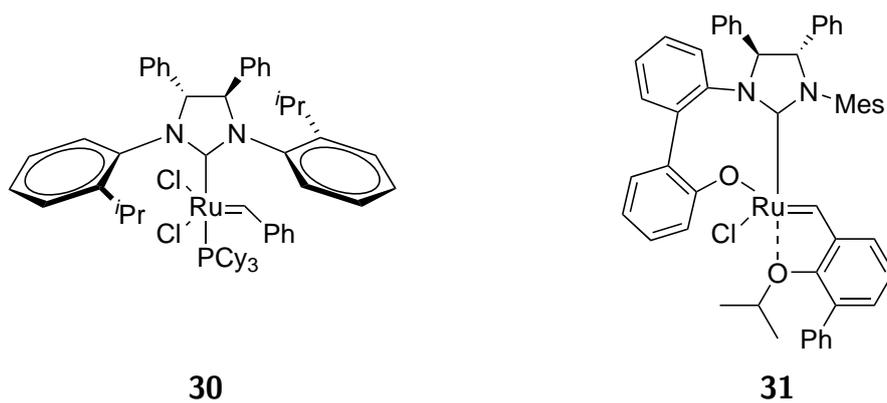
Darüber hinaus, existieren auch noch Schrock-Katalysatoren, die über ein chirales Zentralatom verfügen (Beispiel **28**), allerdings ist die Herstellung mit einem hohen Aufwand verbunden.<sup>[82]</sup>



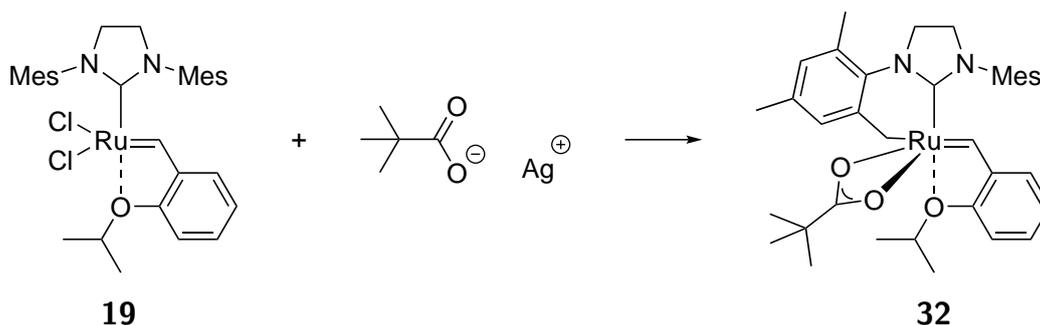
Der Transfer von Chiralität kann bei Grubbs-Katalysatoren entweder über die NHCs oder über anionische Liganden erfolgen. Alle anderen Liganden sind spätestens nach einem Durchlauf des katalytischen Kreisprozesses nicht mehr am Ruthenium gebunden. Als chirale Anionen lassen sich beispielsweise Aminosäuren einsetzen. So konnte **29** in einer asymmetrischen Ringschlussmetathese einen Enantiomerenüberschuss von bis zu 56 % erzielen.<sup>[83]</sup>



Die NHC-Liganden können unterschiedliche Arten von Chiralität aufweisen (Beispiele Abb. 1.9). Einer der ersten chiralen Grubbs-Katalysatoren war **30**.<sup>[84]</sup> Seitdem setzte eine stetige Weiterentwicklung ein, die unter anderem zu Katalysator **31** mit zweizähniem NHC-Liganden und chiralem Rutheniumatom führte.<sup>[85]</sup>

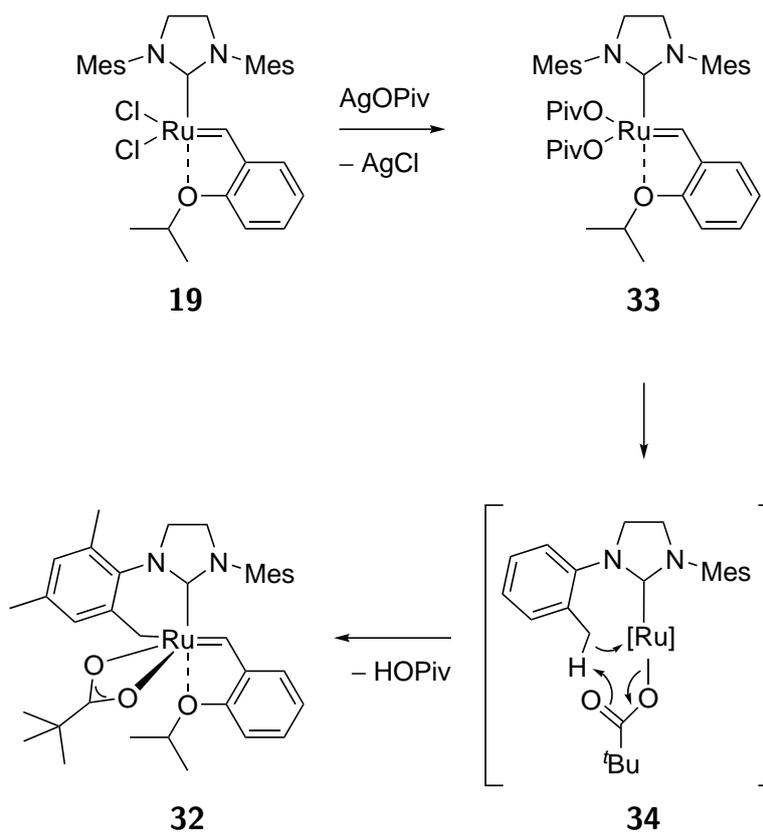


Als beim Grubbs-II-Katalysator der Einfluss von sperrigen Anionen auf die *E/Z*-Selektivität untersucht wurde, ist es zu der zufälligen Entdeckung der cyclometallierten Spezies **32** gekommen (Schema 1.38).<sup>[86]</sup>



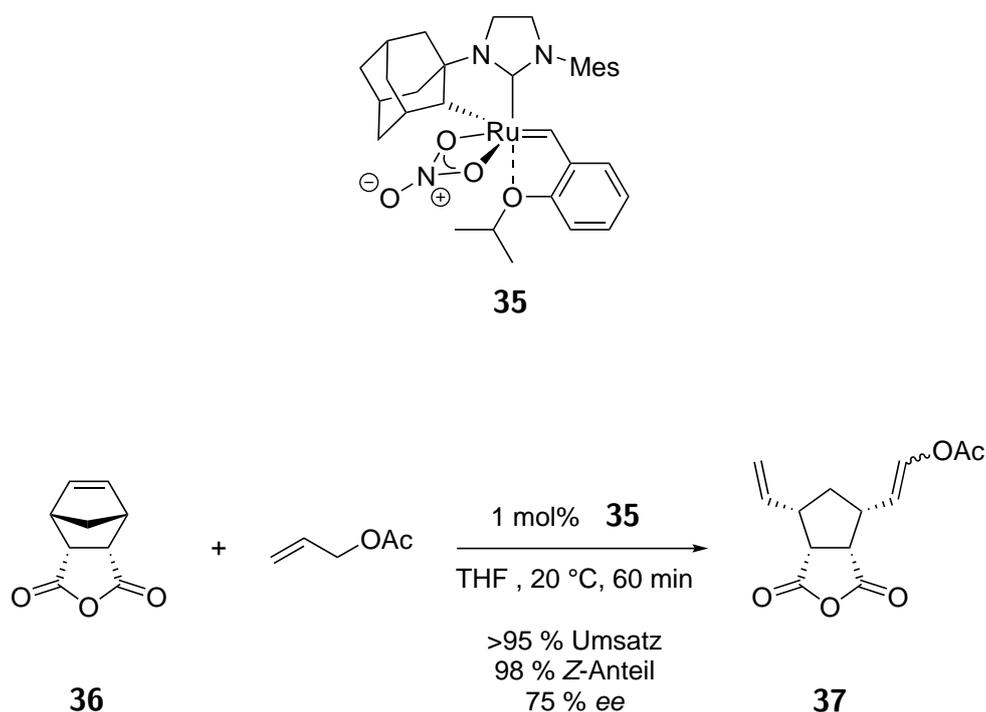
Schema 1.38

Mit Silberpivalat kommt es zum Austausch der beiden Chloridliganden, sodass **33** gebildet wird. Durch den hohen sterischen Anspruch der beiden Pivalat-Anionen reagiert der Komplex dann direkt über **34** zu **32** unter Freisetzung von einem Äquivalent Pivalinsäure weiter (Schema 1.39).



Schema 1.39

Der gebildete Komplex **32** war überraschenderweise katalytisch aktiv und zeigte eine *Z*-Selektivität. Bei Olefinmetathesen sind *E*-konfigurierte Produkte normalerweise thermodynamisch bevorzugt. Durch die Auswahl eines sperrigen Adamantanseitenarms, einer identischen Vorgehensweise bei der C–H-Aktivierung und einem nachfolgenden Anionenaustausch konnte Komplex **35** synthetisiert werden. Zur Isolation war noch eine aufwendige Racematspaltung notwendig. Dieser Katalysator stellte sich bei Synthesen als besonders *Z*- und enantioselektiv heraus (Schema 1.40).<sup>[87]</sup>



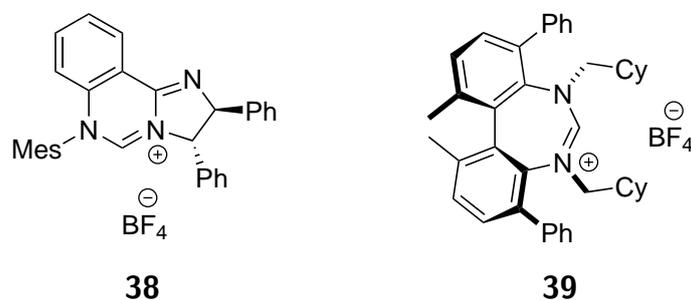
Schema 1.40

Die enantioselektive Olefinmetathese hat sich seit ihren Anfängen weit entwickelt. Chirale rutheniumhaltige Katalysatoren basieren seit Beginn hauptsächlich auf fünfgliedrigen NHCs. Erweiterte chirale NHC-Liganden wurden in diesem Zusammenhang bisher nicht untersucht und stellen deswegen ein interessantes Forschungsthema dar.

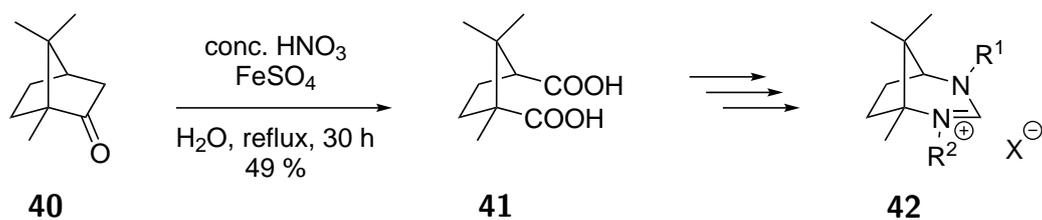
## 2 Ergebnisse und Diskussion

### 2.1 Einleitung und Zielsetzung

Chirale NHCs bestehen vorwiegend aus einem fünfgliedrigen Ring. Es gibt nur wenige Beispiele in denen der Cyclus sechs- oder siebengliedrig ist. Carbenvorstufe **38** wurde beispielsweise als Ligand für  $\beta$ -Borierungen an  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Estern verwendet und erzielte dabei einen Enantiomerenüberschuss von bis zu 96 % bei einer Ausbeute von 91 %.<sup>[88]</sup> Salz **39** ergab als Ligand in aeroben oxidativen Cyclisierungen bis zu 63 % *ee* bei 35 % Ausbeute.<sup>[89]</sup> Erweiterte chirale NHCs sind, im Gegensatz zu ihren fünfgliedrigen Analoga, verhältnismäßig wenig untersucht und stellen durch ihre besonderen Eigenschaften ein attraktives Forschungsziel dar.



Bei (+)-Camphersäure (**41**) handelt es sich um einen Stoff, der günstig und in großen Mengen aus in der Natur vorkommendem (+)-Campher (**40**) gewonnen werden kann (Schema 2.1).<sup>[90]</sup>



Schema 2.1

Durch die Anwendung von Camphersäure als Startmaterial lässt sich eine einfache Syntheseroute mit wenigen Schritten sowie hohen Ausbeuten beschreiben. Die dabei entstehenden Carbovorstufen (**42**) haben eine N–C–N-Einheit, die sich in einem starren bicyclischen System befindet, das sich aus einem sechs- und einem siebengliedrigen Ring zusammensetzt. Aus diesem Grund weisen die daraus generierbaren Carbene eine höhere Basizität als Carbene mit Imidazol- oder Imidazolin-Grundgerüst auf. Die gesteigerte Basizität bzw.  $\sigma$ -Donoreigenschaft kann insbesondere bei katalytischen Anwendungen in Form von Metallkomplexen vorteilhaft sein.

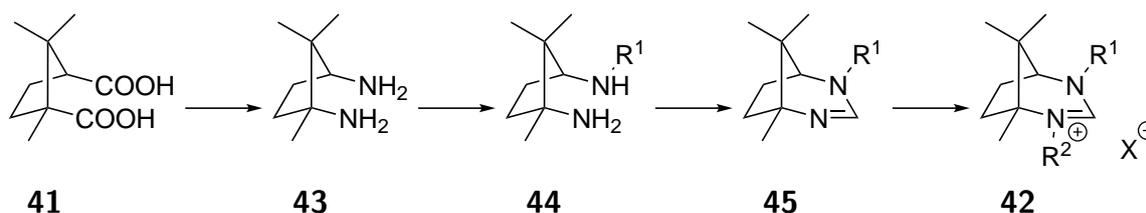
Die Einführung von chiralen Informationen in das Rückgrat von sechsgliedrigen NH-Cs stellt sich normalerweise als schwierig heraus. Durch die Methylgruppe am Camphergrundgerüst wird die Drehbarkeit eines sperrigen Substituenten ( $\text{R}^2$ ) am benachbarten Stickstoffatom infolge von sterischer Hinderung eingeschränkt, sodass dadurch eine asymmetrische Induktion in einem katalytischen Reaktionsschritt erfolgen kann. Darüber hinaus ist es möglich unterschiedliche Seitenarme regioselektiv einzuführen. Ein großer Aromat ( $\text{R}^1$ ) kann mit einem kleinen aliphatischen Seitenarm ( $\text{R}^2$ ) kombiniert werden, um so Chiralität zu transferieren. Durch den größeren N–C–N-Winkel befinden sich die Seitenarme an den Stickstoffatomen näher am katalytisch aktiven (Metall)Zentrum, sodass dadurch ebenfalls eine verbesserte asymmetrische Induktion erfolgen kann.

Campherbasierte Carbene konnten im Arbeitskreis bereits im Vorfeld erfolgreich für die Wynberg-Reaktion genutzt werden, wobei eine Selektivität von bis zu 92% *ee* erreicht wurde.<sup>[52]</sup> Die Zielsetzung dieser Arbeit war die Entwicklung von neuen N-heterocyclischen Carbenen auf Basis der enantiomerenreinen (+)-Camphersäure sowie deren Einsatz als Liganden in asymmetrischen übergangsmetallkatalysierten Reaktionen.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in mehrere Abschnitte, wobei im ersten Abschnitt auf die Synthese der Carbenvorstufen eingegangen wird. Anschließend wird die Anwendbarkeit einer in der Masterarbeit untersuchten Methode zur Synthese von Bromamidiniumsalzen weiter erforscht. Im dritten Abschnitt liegt der Schwerpunkt auf der Synthese und Isolierung von Metallkomplexen mit NHC-Liganden. Im nachfolgenden Teil werden campherbasierte Carbene als chirale Liganden für asymmetrische Reaktionen getestet. Der letzte Abschnitt befasst sich mit der Synthese von Rutheniumkomplexen sowie deren Anwendungen in Olefinmetathese-Reaktionen.

## 2.2 Synthese der Carbenvorstufen

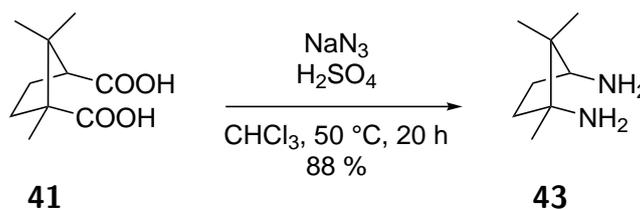
Der in dieser Dissertation beschriebene Syntheseweg für campherbasierte Carbenvorstufen ist in Schema 2.2 allgemein dargestellt. Ausgehend von Camphersäure **41** wird über Campherdiamin **43** die arylierte Verbindung **44** hergestellt. Das arylierte Zwischenprodukt **44** wird anschließend zu **45** cyclisiert um durch Alkylierung das Zielmolekül **42** zu erhalten.



Schema 2.2

### 2.2.1 Darstellung des Campherdiamins

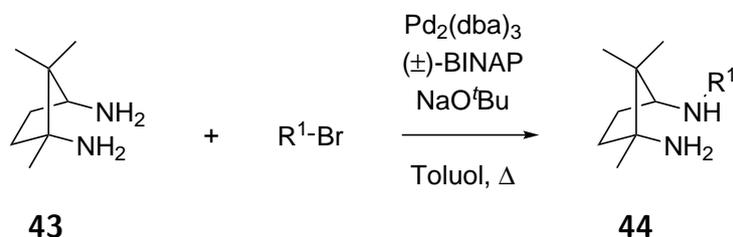
Zur Synthese der Carbenvorstufen musste zunächst die (+)-Camphersäure **41** mit einer Schmidtreaktion in das Campherdiamin **43** überführt werden (Schema 2.3).<sup>[91,92]</sup> Dazu wurde **41** mit konzentrierter Schwefelsäure und Natriumazid in Chloroform bei 50 °C für 20 h umgesetzt.<sup>[93–95]</sup> Bei der Reaktion wurden Ausbeuten von bis zu 88 % und eine hohe Reinheit erzielt.



Schema 2.3

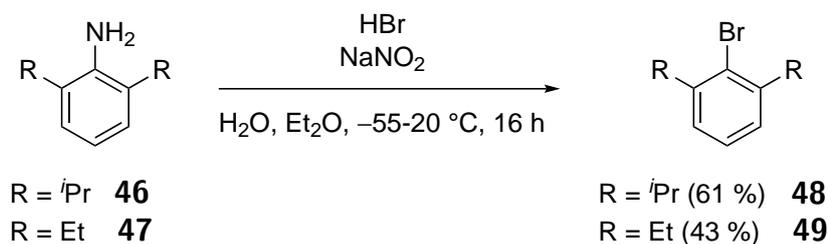
### 2.2.2 Monoarylierung des Campherdiamins

Im nächsten Schritt wurde eine Arylgruppe in das Grundgerüst eingebracht, dies erfolgte über eine Buchwald-Hartwig Aminierung.<sup>[96,97]</sup> Diese C–N-Kupplungsreaktion kann mit einer Reihe von diversen (Hetero)Aryl(pseudo)halogeniden, Katalysatoren, Basen und Lösungsmitteln unter verschiedenen Reaktionsbedingungen durchgeführt werden.<sup>[98]</sup> Aus Vorarbeiten im Arbeitskreis hat sich gezeigt, dass mit (Hetero)Arylbromiden als Edukt, Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> als Präkatalysator bzw. Pd-Quelle, (±)-BINAP als Palladiumligand, Natrium-*tert*-butanolat als Base und Toluol als Lösungsmittel gute Ausbeuten von **44** erzielt werden können (Scheme 2.4).<sup>[99,100]</sup> Es erfolgt eine Monoarylierung an der weniger gehinderten Aminogruppe mit 100 %iger Regioselektivität.



Schema 2.4

Um einige gewünschte Zielmoleküle darzustellen, mussten für die Buchwald-Hartwig Reaktion die Anilinderivate **46** und **47** mit Bromwasserstoff und Natriumnitrit in die entsprechenden Arylbromide **48** und **49** umgewandelt werden (Schema 2.5).<sup>[101]</sup> 2-Brom-1,3-di-*iso*-propylbenzol (**48**) wurde mit 61 % Ausbeute isoliert. Bei 2-Brom-1,3-diethylbenzol (**49**) waren es dagegen nur 43 %. Dies lag an der Aufarbeitung, wobei mehrere Versuche unternommen wurden, um das als Nebenprodukt entstehende Phenolderivat destillativ abzutrennen. Dabei bildete sich allerdings ein Azeotrop mit **49**, sodass Ausbeuteverluste entstanden sind. Das Phenolderivat konnte im Fall von **49** durch Chromatographie und im Fall von **48** durch das Waschen mit Natronlauge abgetrennt werden.



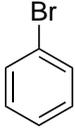
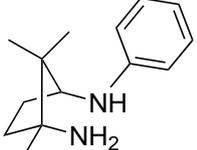
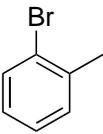
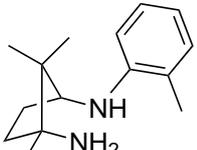
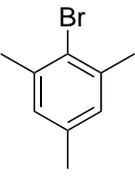
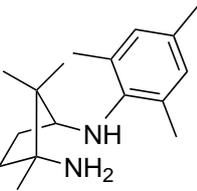
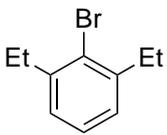
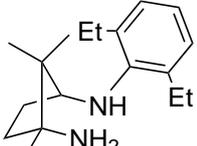
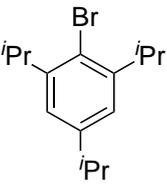
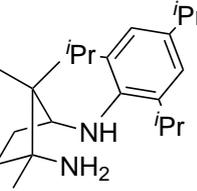
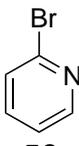
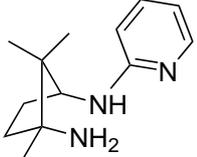
Schema 2.5

Die durchgeführten Monoarylierungen sind in Tabelle 2.1 dargestellt. Die besten Ergebnisse wurden erzielt, wenn die C–N-Kupplung in siedendem Toluol unter Rückfluss durchgeführt wurde. Des Weiteren wurden immer 3 Äquivalente Natrium-*tert*-butanolat als Base im Bezug auf das Campherdiamin **43** verwendet. Die Menge an  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  sowie ( $\pm$ )-BINAP wurden leicht variiert, wobei die Ausbeuten bei einem höheren Gehalt an Palladium und Phosphinligand steigen.

Bis auf eine Ausnahme (Eintrag 3; Tab. 2.1) wurde immer 1 Äquivalent Bromaryl in Bezug auf das Campherdiamin in den Reaktionen verwendet. Die Reaktionsdauer wurde von 48 h bis hin zu 112 h variiert. Die Ausbeuten der erfolgreichen Synthesen reichen von 65 % (Eintrag 1; Tab. 2.1) bis hin zu 93 % (Eintrag 3; Tab. 2.1). Bei der Synthese von **51**, **53**, **55** und **56** konnte das Produkt nach der Aufarbeitung in hoher Reinheit erhalten werden. Produkt **60** musste zusätzlich durch Säulenchromatographie über Kieselgel gereinigt werden. Bei den Diaminen **51**, **53**, **55**, **56** und **60** erfolgte die Kupplung immer selektiv an der sterisch weniger gehinderten Amingruppe. Dies kann durch HMBC-NMR-Spektren gezeigt werden.

## 2 Ergebnisse und Diskussion

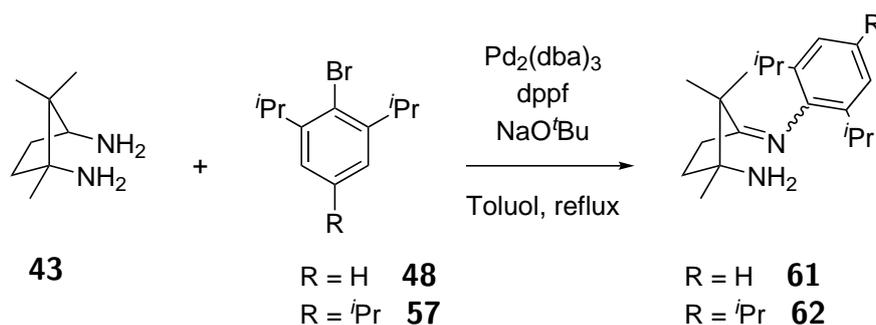
Tabelle 2.1: Durchgeführte Buchwald-Hartwig Aminierungen mit Campherdiamin **43**.

| Eintrag        | Edukt  | Produkt  | Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub><br>[mol%] | (±)-<br>BINAP<br>[mol%] | Reaktions-<br>dauer<br>[h] | Ausbeute<br>[%] |
|----------------|--|--|--|-------------------------|----------------------------|-----------------|
| 1              | <br><b>50</b>   | <br><b>51</b>   | 4  | 9                       | 88                         | 65              |
| 2              | <br><b>52</b>   | <br><b>53</b>   | 2  | 6                       | 96                         | 88              |
| 3 <sup>a</sup> | <br><b>54</b>  | <br><b>55</b>  | 4  | 10                      | 96                         | 93              |
| 4              | <br><b>49</b> | <br><b>56</b> | 4  | 10                      | 72                         | 91              |
| 5              | <br><b>57</b> | <br><b>58</b> | 4  | 9                       | 112                        | 0               |
| 6              | <br><b>59</b> | <br><b>60</b> | 3  | 9                       | 48                         | 66              |

<sup>a</sup> 1.1 Äquivalente von **54** verwendet.

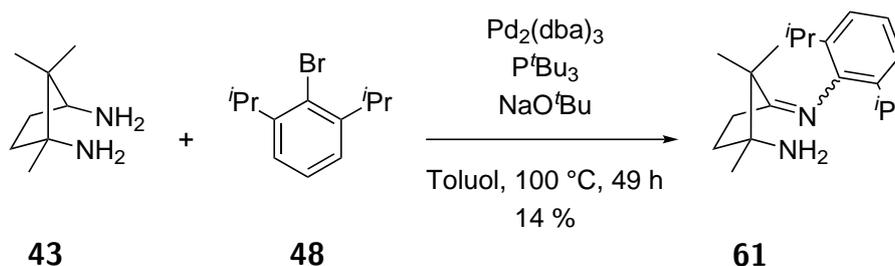
In Vorarbeiten von Koppenwallner ergab die Reaktion mit 2-Brom-1,3,5-tri-*iso*-propylbenzol (**57**) bei einem vergrößerten Ansatz (äquimolare Menge an **43**, 4 mol% Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>, 9 mol% (±)-BINAP, 110 °C, 48 h) eine Ausbeute von 4%.<sup>[100]</sup> Aus diesem Grund wurde die Reaktionsdauer für **57** im Vorfeld auf 112 h verlängert, um höhere Ausbeuten erzielen zu können (Eintrag 5; Tab. 2.1). Nach der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches konnte dennoch kein Produkt isoliert werden. Dieser Umstand lässt sich wahrscheinlich durch den hohen sterischen Anspruch des Arylhalogenides bei der Kupplungsreaktion erklären. Während mit Arylbromid **49** noch Ausbeuten von 91 % erzielt wurden (Eintrag 4; Tab. 2.1), ist offenbar der Austausch der *ortho*-Substituenten am Aromaten problematisch. Ethylgruppen verhalten sich flexibler als die sterisch anspruchsvolleren *iso*-Propylgruppen. Es gibt einige Beispiele in der Literatur, bei denen Buchwald-Hartwig Aminierungen von Arylhalogeniden mit *iso*-Propylsubstituenten in *ortho*-Position mit (±)-BINAP als Palladiumligand erfolgreich verlaufen.<sup>[102,103]</sup> Als Ursache für die geringen Ausbeuten kann daher nicht nur das sterisch anspruchsvolle Arylhalogenid, sondern auch das sterisch anspruchsvolle Campherdiamin genannt werden.

Für weitere Versuche mit den Arylbromiden **57** und **48** wurde dppf als Palladiumligand getestet (Schema 2.6).<sup>[104]</sup> Anstatt die monoarylierte Verbindung **44** zu erhalten, wurden die Imine **61** und **62** gebildet. Mit 1.1 Äquivalenten von **48**, 5 mol% Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>, 10 mol% dppf und 3 Äquivalenten Natrium-*tert*-butanolat konnte **61** mit 33 % Ausbeute isoliert werden, nachdem für 88 h in Toluol unter Rückfluss erhitzt wurde.



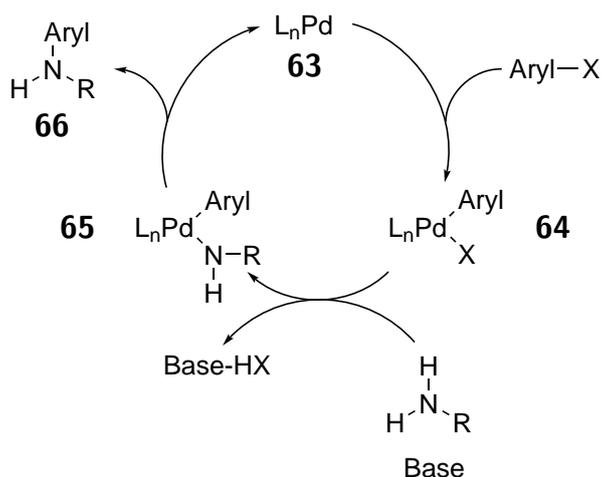
Schema 2.6

Auch die Verwendung von monodentatem Tri-*tert*-butylphosphin (12 mol%) als Ligand (bei 3 mol% Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>) ergab das Imin **61** in 14% Ausbeute (Schema 2.7). Die chiralen Imine **61** und **62** könnten unter anderem als potenzielle Liganden für Metallkomplexe Verwendung finden.<sup>[105]</sup> In verschiedenen Versuchen konnten jedoch keine Kristalle für eine Aufklärung der Molekülkonfiguration gewonnen werden.



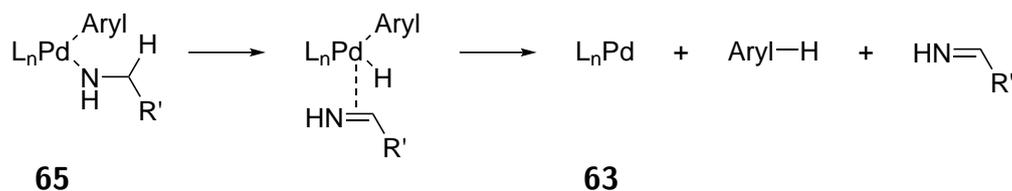
Schema 2.7

Um die Bildung der Imine zu verstehen, ist in Schema 2.8 der vereinfachte Mechanismus der Buchwald-Hartwig Reaktion dargestellt.<sup>[106]</sup> Im ersten Schritt wird das Arylhalogenid oxidativ an das Palladiumzentrum von **63** addiert, sodass **64** entsteht. Als nächstes koordiniert das Amin unter Einwirkung der Base, wobei die genau Reihenfolge dieses Schrittes nach wie vor unklar ist.<sup>[107]</sup> Der gebildete Komplex **65** setzt anschließend in dem reduktiven Eliminierungsschritt das Kupplungsprodukt **66** und den Startkomplex **63** wieder frei.



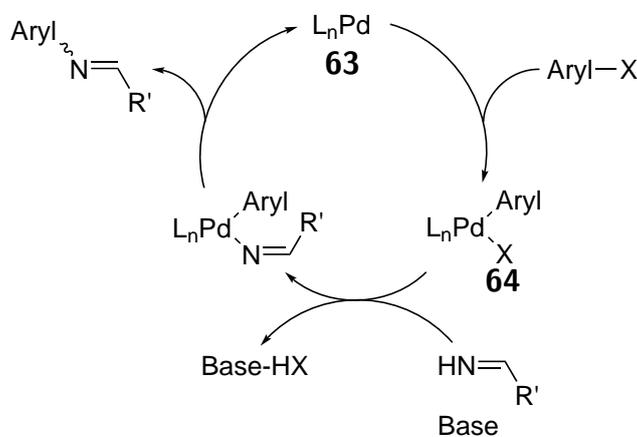
Schema 2.8

Mit **65** kann auch eine  $\beta$ -Hydrideliminierung als Nebenreaktion ablaufen, wenn das Amin über ein Wasserstoffatom in  $\beta$ -Position verfügt (Schema 2.9). Bei dieser Reaktion wird der Palladiumkatalysator zurückgebildet. Im gleichen Schritt entsteht das dehalogenierte Aryl und das Imin.



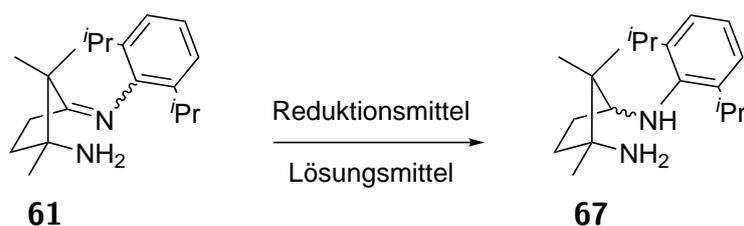
Schema 2.9

Das durch  $\beta$ -Hydrideliminierung entstandene Imin zeigt eine andere Reaktivität (sterisch und elektronisch) als das Diamin **43** und kann wahrscheinlich unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen nach Schema 2.10 zu **61** und **62** reagieren. In der Literatur sind Beispiele beschrieben, in denen Imine unter Buchwald-Hartwig Reaktionsbedingungen zu Kupplungsprodukten reagieren. [108,109]



Schema 2.10

Vor dem nächsten Reaktionsschritt zur Synthese der geplanten Salze, müssen die gebildeten Imine zuerst wieder zum Diamin reduziert werden. Dazu wurden unterschiedliche Reduktionsmittel für **61** getestet (Schema 2.11; Tab. 2.2).

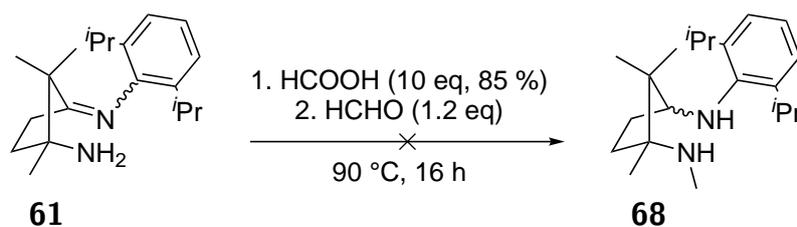


Schema 2.11

Tabelle 2.2: Getestete Reduktionsmittel für Imin **61**.

| Eintrag | Reduktionsmittel             | Lösungsmittel | Reaktionsbedingungen                 | Aminbildung |
|---------|------------------------------|---------------|--------------------------------------|-------------|
| 1       | NaBH <sub>4</sub>            | MeOH          | 20 °C für 18 h +<br>60 °C für 30 min | Nein        |
| 2       | H <sub>2</sub> + Pd/C (10 %) | THF           | 20 °C für 18 h                       | Nein        |
| 3       | Ameisensäure                 | Ameisensäure  | 90 °C für 16 h                       | Nein        |
| 4       | LiAlH <sub>4</sub>           | THF           | 66 °C für 1 h                        | Ja          |

Die Aminbildung konnte nicht mit Natriumborhydrid oder Wasserstoff (Atmosphärendruck; Palladium auf Kohlenstoff als Katalysator) unter den Reaktionsbedingungen realisiert werden (Eintrag 1 und 2; Tab. 2.2). In einem weiteren Versuch wurde die Reduktion mit Ameisensäure im Rahmen einer Leuckart-Wallach Reaktion untersucht (Eintrag 3; Tab. 2.2).<sup>[110]</sup> Die Bildung von **68** blieb allerdings aus (Schema 2.12). Nur mit Lithiumaluminiumhydrid konnte **67** in 38 % Ausbeute isoliert werden (Eintrag 4; Tab. 2.2).



Schema 2.12

Die Konfiguration des neu gebildeten Stereozentrum von **67** konnte nicht per NMR aufgeklärt werden, da durch die große räumliche Nähe der Wasserstoffatome keine verlässliche Aussage mit einem NOESY-NMR Spektrum möglich war. Auch das Aufklären der Molekülstruktur durch Röntgendiffraktometrie, wie am Beispiel von **53** (Abb. 2.1) war nicht möglich, weil keine geeigneten Kristalle gewonnen werden konnten. Aus der Abbildung 2.1 geht klar hervor, dass sich beide Stickstoffatome in axialer Stellung befinden müssen, damit die anschließende Cyclisierung erfolgen kann. Somit muss das neu gebildete Stereozentrum von **67** für den weiteren Syntheseverlauf eine (*S*)-Konfiguration besitzen.

Weitere Möglichkeiten für eine erfolgreiche Buchwald-Hartwig Aminierung mit den sterisch gehinderten Arylhalogeniden könnten sich durch das Testen von anderen Palladiumliganden ergeben.<sup>[111,112]</sup>

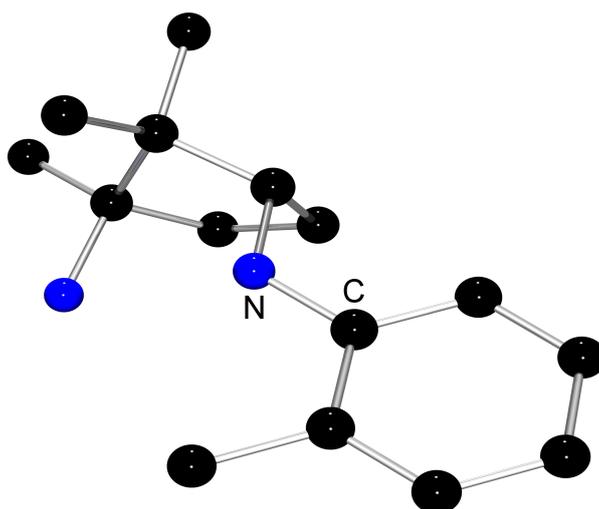
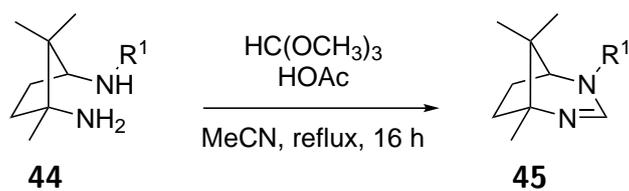


Abbildung 2.1: Molekülstruktur von **53**, zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoffatome in der Darstellung entfernt.

### 2.2.3 Cyclisierung der arylierten Diamine

Nach der Arylierung des Campherdiamins wurden die gewonnenen Verbindungen cyclisiert (Schema 2.13). Dazu wurde **44** mit Trimethoxymethan und Essigsäure in Acetonitril für 16 h unter Rückfluss erhitzt.<sup>[113]</sup> Ein Überschuss von 3 Äquivalenten Trimethoxymethan und Essigsäure in Bezug auf **44** ergab bei den Cyclisierungen die höchsten Ausbeuten. Die hergestellten cyclisierten Verbindungen **45** sind in Tabelle 2.3 abgebildet.

## 2 Ergebnisse und Diskussion

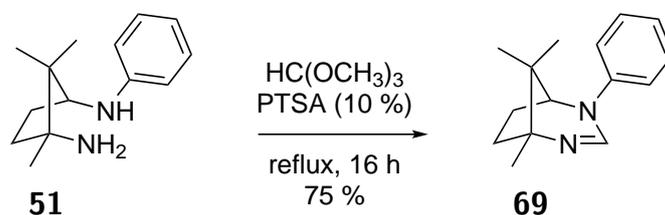


Schema 2.13

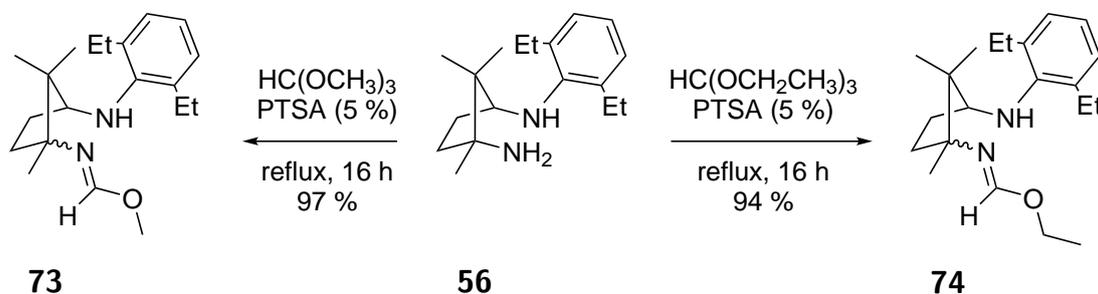
Tabelle 2.3: Cyclisierung der monoarylierten Campherdiamine (**44**).

| Eintrag | Edukt         | Produkt       | Ausbeute [%] |
|---------|---------------|---------------|--------------|
| 1       | <br><b>51</b> | <br><b>69</b> | 86           |
| 2       | <br><b>53</b> | <br><b>70</b> | 87           |
| 3       | <br><b>55</b> | <br><b>71</b> | 64           |
| 4       | <br><b>56</b> | <br><b>72</b> | n. b.        |

Aus Tabelle 2.3 geht hervor, dass die Cyclisierungen mit sterisch wenig anspruchsvollen Arylsubstituenten gute Ausbeuten liefern (Eintrag 1 und 2). Mit steigendem sterischen Anspruch werden geringere Ausbeuten erzielt (Eintrag 3 und 4; Tab. 2.3). Während bei der Mesityl-substituierten cyclisierten Verbindung **71** noch 64 % Ausbeute erzielt wurden und die Verbindung sauber isoliert werden konnte, ist bei **72** keine Ausbeutebestimmung möglich gewesen, weil die Verbindung nicht chromatographisch von den bei der Reaktion gebildeten Verunreinigungen getrennt werden konnte. Aus diesem Grund wurde ein alternativer Syntheseweg getestet, wobei das arylierte Diamin **44** in Trimethoxy- oder Triethoxymethan zusammen mit *para*-Toluolsulfonsäure als Katalysator erhitzt wurde.<sup>[114–116]</sup> Dabei konnte mit **51** das Produkt in 75 % Ausbeute erhalten werden (Schema 2.14). Die Reaktion mit **56** ergab jedoch nicht die cyclisierte Verbindung **72** sondern **73** in annähernd quantitativer Ausbeute (Schema 2.15). Auch eine Steigerung der Reaktionstemperatur von 104 °C auf 146 °C durch die Verwendung von Triethoxymethan als Lösungsmittel führte nur zur Bildung von **74**. Versuche **73** oder **74** mit 3 Äquivalenten Essigsäure in Acetonitril unter Rückfluss zu erhitzen ergaben ein nicht weiter untersuchtes Gemisch aus verschiedenen Substanzen. In den nachfolgenden Reaktionen wurde **72** deshalb als Gemisch mit den bei der Reaktion (Schema 2.13) gebildeten Nebenprodukten verwendet.



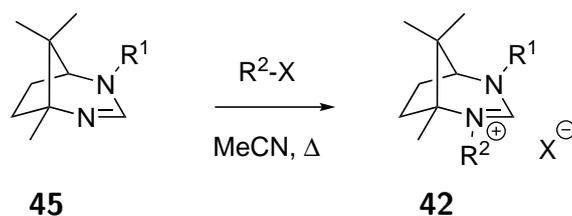
Schema 2.14



Schema 2.15

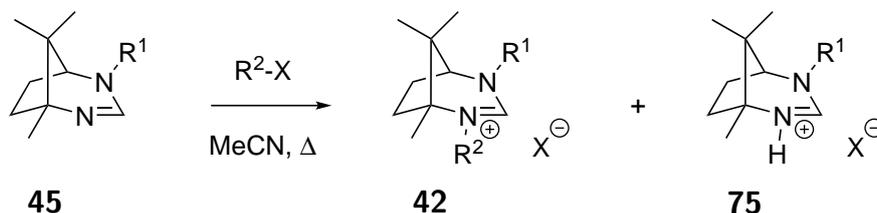
### 2.2.4 Quartärnisierung der cyclisierten Verbindungen

Die cyclisierten Verbindungen **45** wurden im letzten Schritt mit Alkylhalogenverbindungen umgesetzt, um die Carbenvorstufen **42** zu erhalten.<sup>[117,118]</sup> Bei der Quartärnisierung wurde immer mit einem Überschuss von Alkylhalogeniden gearbeitet, das Gemisch wurde für mindestens 16 h unter Wärmezufuhr in Acetonitril gerührt (Schema 2.16). Die hergestellten Salze und die dabei erzielten Ausbeuten sind in Tabelle 2.4 abgebildet.



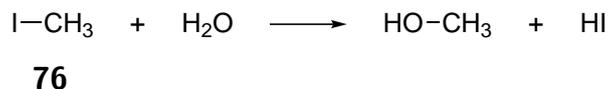
Schema 2.16

Bei den Quartärnisierungsreaktionen ist neben dem gewünschten Produkt (**42**) auch das protonierte Edukt **75** in variablen Mengen entstanden (Schema 2.17).



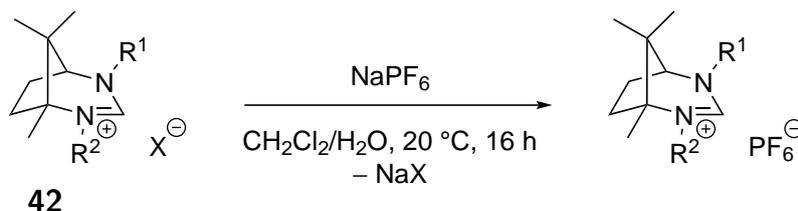
Schema 2.17

Durch Hydrolyse von Iodalkanen wird unter anderem Iodwasserstoff gebildet (Schema 2.18).<sup>[119,120]</sup> Obwohl die Alkylierungen immer unter Schutzgas und mit wasserfreiem Acetonitril durchgeführt wurden, reichen bereits kleine Spuren von Wasser im Alkylierungsreagenz, um Halogenwasserstoff zu bilden. Diese Verbindungen können das Edukt protonieren, sodass es nicht mehr alkyliert werden kann. Um den Anteil von **75** möglichst gering zu halten, wurde bei Iodalkanen zusätzlich die sterisch gehinderte Base Di-*iso*-propylethylamin zugesetzt. Dadurch lag einerseits während der Reaktion ein basisches Milieu vor, andererseits reagierten nur geringe Mengen der sperrigen Base mit den Alkylhalogeniden zu Nebenprodukten.



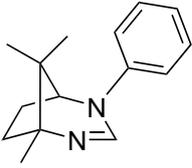
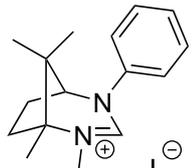
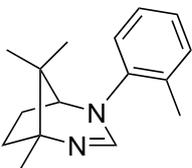
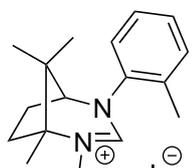
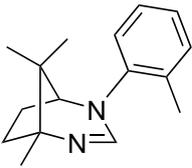
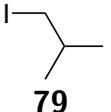
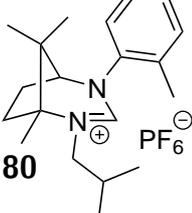
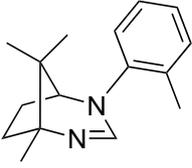
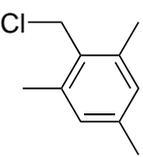
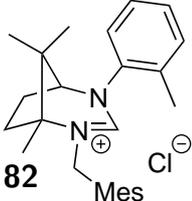
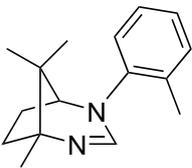
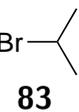
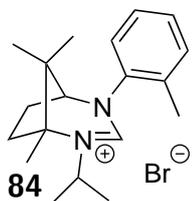
Schema 2.18

Bei einigen Salzen wurde nach der Alkylierung noch eine Anionenmetathese durchgeführt. Das ursprüngliche Anion wurde dabei gegen das schwach koordinierende Hexafluorophosphat-Anion ( $\text{PF}_6^-$ ) getauscht (Schema 2.19). Dazu wurde das Salz **42** in einer Emulsion aus Dichlormethan und Wasser gelöst und mit Natriumhexafluorophosphat für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Die lipophilen Ionen wandern in die organische Phase, während die hydrophilen Ionen in das Wasser übergehen. Durch die Anionenmetathese vereinfachte sich die Aufreinigung des Produktes wegen der geringer werdenden Polarität. Außerdem stieg dadurch die Löslichkeit der Salze in schwach polaren Lösungsmitteln, was für einige Reaktionen vorteilhaft sein könnte.



Schema 2.19

Tabelle 2.4: Durch Alkylierung synthetisierte Camphercarbenvorstufen (**42**).

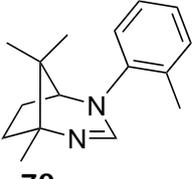
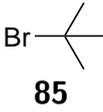
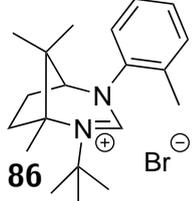
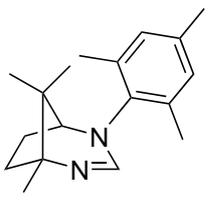
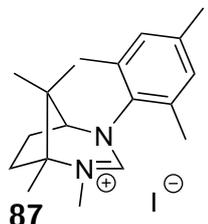
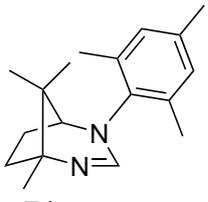
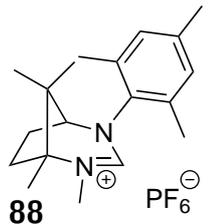
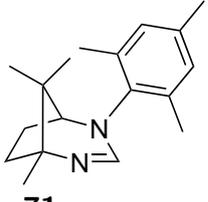
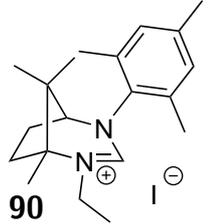
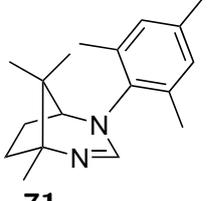
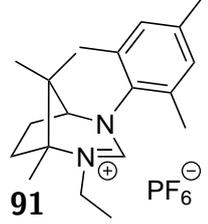
| Eintrag        | Edukt  | Alkylierungs-<br>reagenz   | Produkt   | Ausbeute<br>[%] |
|----------------|--|--|---|-----------------|
| 1              | <br><b>69</b>   | $\text{I}-\text{CH}_3$<br><b>76</b>  | <br><b>77</b>   | 65              |
| 2 <sup>a</sup> | <br><b>70</b>   | $\text{I}-\text{CH}_3$<br><b>76</b>  | <br><b>78</b>   | 66              |
| 3 <sup>b</sup> | <br><b>70</b>  | <br><b>79</b> | <br><b>80</b>  | 11              |
| 4 <sup>a</sup> | <br><b>70</b> | <br><b>81</b> | <br><b>82</b> | 69              |
| 5 <sup>c</sup> | <br><b>70</b> | <br><b>83</b> | <br><b>84</b> | n. b.           |

<sup>a</sup> Ausbeute über zwei Reaktionsschritte (ausgehend von der Cyclisierung).

<sup>b</sup> Ausbeute über drei Reaktionsschritte (ausgehend von der Cyclisierung).

<sup>c</sup> Keine Isolierung/Abtrennung aus dem entstehenden Gemisch möglich.

## 2 Ergebnisse und Diskussion

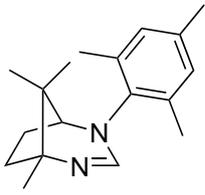
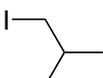
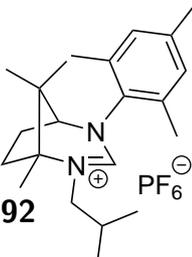
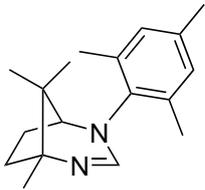
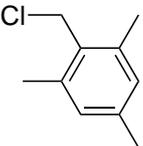
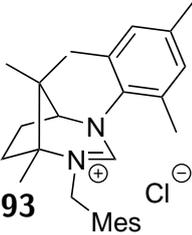
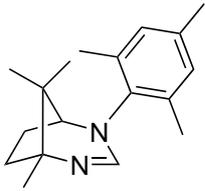
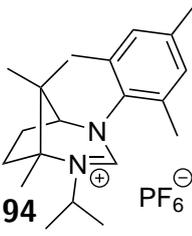
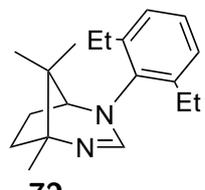
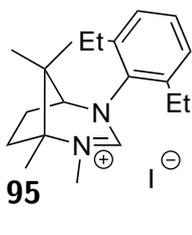
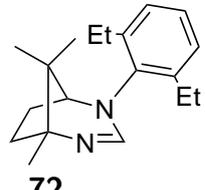
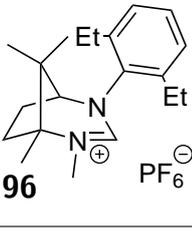
| Eintrag         | Edukt  | Alkylierungsreagenz  | Produkt   | Ausbeute [%] |
|-----------------|--|--|---|--------------|
| 6 <sup>a</sup>  | <br><b>70</b>   | <br><b>85</b>   | <br><b>86</b>   | 0            |
| 7               | <br><b>71</b>   | <br><b>76</b>   | <br><b>87</b>   | 82           |
| 8 <sup>b</sup>  | <br><b>71</b>  | <br><b>76</b> | <br><b>88</b>  | 78           |
| 9 <sup>c</sup>  | <br><b>71</b> | <br><b>89</b> | <br><b>90</b> | 41           |
| 10 <sup>b</sup> | <br><b>71</b> | <br><b>89</b> | <br><b>91</b> | 59           |

<sup>a</sup> Keine Produktbildung beobachtet.

<sup>b</sup> Ausbeute über zwei Reaktionsschritte (ausgehend von der Quartärnisierung).

<sup>c</sup> Ausbeute über zwei Reaktionsschritte (ausgehend von der Cyclisierung).

## 2 Ergebnisse und Diskussion

| Eintrag         | Edukt   | Alkylierungs-<br>reagenz  | Produkt  | Ausbeute<br>[%] |
|-----------------|---|---|--|-----------------|
| 11 <sup>a</sup> |    |    |    | 31              |
| 12 <sup>b</sup> |    |    |    | 50              |
| 13 <sup>a</sup> |   |  |   | 54              |
| 14 <sup>b</sup> |  |  |  | 17              |
| 15 <sup>c</sup> |  |  |  | 19              |

<sup>a</sup> Ausbeute über zwei Reaktionsschritte (ausgehend von der Quartärnisierung).

<sup>b</sup> Ausbeute über zwei Reaktionsschritte (ausgehend von der Cyclisierung).

<sup>c</sup> Ausbeute über drei Reaktionsschritte (ausgehend von der Cyclisierung).

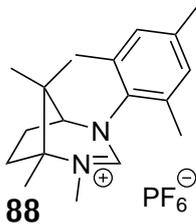
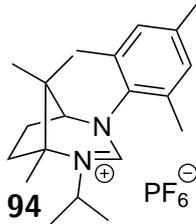
Alle in Tabelle 2.4 angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf das als Feststoff erhaltene Produkt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung der Zielverbindung lag dieses immer zuerst als Öl vor. Um einen Feststoff zu erhalten, wurde das Öl entweder in einer kleinen Menge Dichlormethan oder Chloroform gelöst und in Diethylether oder *n*-Pentan durch Zutropfen der Lösung ausgefällt. Bei dem Diethylether (bzw. *n*-Pentan) wurde entweder Ultraschall angelegt oder permanent durch einen Magnetrührstab gerührt, um die Bildung von öligen Klumpen (Einschlüsse von Verunreinigungen) zu vermeiden. Eine weitere Möglichkeit war die (Um)Kristallisation in Ethanol. Durch das Ausfällen und anschließende Waschen mit Diethylether oder *n*-Pentan konnten kleine Mengen von eventuell vorhandenen Verunreinigungen entfernt werden. Wenn der Anteil an Verunreinigungen zu groß war, konnte kein Feststoff ausgefällt werden. In der Regel musste deshalb immer eine säulenchromatographische Reinigung im Vorfeld erfolgen. Die nach dem Ausfällen erhaltene Menge an Produkt war stets geringer als die Menge, die nach der Säulenchromatographie erhalten wurde. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass immer eine gewisse Menge an Produkt in Lösung blieb und nicht ausgefällt wurde. Die Vorteile der pulverförmigen Salze im Vergleich zu den Ölen sind im wesentlichen die einfachere Handhabung und Dosierbarkeit.

Bei einigen Reaktionen wurde die cyclisierte Verbindung nicht säulenchromatographisch aufgereinigt, weil die dabei entstandenen Nebenprodukte auch nach der Quartärnisierung einfach entfernt werden konnten. In anderen Fällen musste die cyclisierte Verbindung jedoch gereinigt werden, da ansonsten die Nebenprodukte nach der Quartärnisierung nicht mehr durch Chromatographie oder Ausfällen vom Produkt abgetrennt werden konnten.

Salz **77** konnte nach der Alkylierung in 65 % Ausbeute isoliert werden (Eintrag 1; Tab. 2.4). Von der Cyclisierung ausgehend, konnten 61 % Ausbeute erzielt werden, dabei musste die cyclisierte Stufe nicht chromatografisch gereinigt werden. Ähnliches ergab sich auch für **78** mit 66 % Ausbeute (Eintrag 2; Tab. 2.4), die cyclisierte Stufe musste vorher ebenfalls nicht von Nebenprodukten befreit werden. Bei **80** konnte das Produkt mit 11 % Ausbeute erst nach einer Anionenmetathese isoliert werden (Eintrag 3; Tab. 2.4). Ohne Anionenmetathese konnte das protonierte Edukte nicht vom Produkt getrennt werden. Bei **82** musste die cyclisierte Verbindung nicht gereinigt werden, um das Produkt in 69 % Ausbeute zu erhalten (Eintrag 4; Tab. 2.4). Verbindung **84** konnte nicht isoliert werden, weil es in einem untrennbaren Gemisch mit dem protonierten Edukt vorlag (Eintrag 5; Tab. 2.4). Auch der vorherige Zusatz von Natriumiodid zur Bildung von 2-Iodpropan (Finkelstein-Reaktion<sup>[121]</sup>) ergab eine untrennbare Mischung aus Produkt und protoniertem Edukt. Eine Anionenmetathese zur Bildung des Hexafluorophosphat-Salzes und nachfolgende Separationsversuche wurden nicht durchgeführt. Bei der Umsetzung von **70** mit *tert*-Butylbromid konnte nach 16 h Rühren unter Rückfluss keine Produktbildung beobachtet werden (Eintrag 6; Tab. 2.4). Durch die benachbarte Methylgruppe des Camphergrundgerüsts ist die sterische Hinderung für die Alkylierung wahrscheinlich zu groß. Salz **87** konnte mit 82 % Ausbeute isoliert werden (Eintrag 7; Tab. 2.4). Die Anionenmetathese zur Darstellung des PF<sub>6</sub><sup>-</sup>-Salzes **88** ist mit 96 % Ausbeute annähernd quantitativ verlaufen (Eintrag 8; Tab. 2.4). Bei der Synthese von **95** und **96** konnten nur 17 % bzw. 19 % Ausbeute erzielt werden (Eintrag 14 und 15; Tab. 2.4). Als Ursache für die niedrigen Ausbeute kann vor allem die Cyclisierung von **56** angeführt werden. Zum einen ist die Menge an Nebenprodukt(en) hoch, zum anderen kann **72** nicht sauber isoliert werden (Eintrag 4; Tab. 2.3). Carbovorstufe **88** konnte direkt durch Kristallisation in Ethanol als Feststoff erhalten werden, ohne das vorher chromatografisch gereinigt werden musste. Bei **96** war dies nicht möglich, da der Anteil an Verunreinigungen wahrscheinlich zu groß war.

Nachdem Kristalle von **88** und **94** aus einer gesättigten Ethanollösung gebildet wurden, konnte durch Röntgendiffraktometrie die Molekülstruktur aufgeklärt werden (Abb. 2.2 und 2.3). Beide Salze kristallisieren in einer  $P2_1$  Raumgruppe. Der Mesitylseitenarm ist in beiden Fällen etwa im rechten Winkel zu der von der N–C–N-Einheit aufgespannten Ebene gedreht. Bei Salz **94** ist die *iso*-Propylgruppe mit ihren beiden Methylgruppen so angeordnet, dass diese sich ober- und unterhalb der N–C–N-Ebene befinden. Das Wasserstoffatom ist in Richtung der Methylgruppe des Camphergrundgerüsts ausgerichtet, um eine möglichst geringe sterische Abstoßung zu erzielen. Die Bindungswinkel und Abstände um die N–C–N-Einheit sind in beiden Fällen vergleichbar (Tab. 2.5). Der N–C–N-Winkel liegt bei  $123.0^\circ$  bzw. bei  $124.4^\circ$ . Dies deutet darauf hin, dass in dem bicyclischen Grundgerüst der Sechsring über dem Siebenring dominiert.

Tabelle 2.5: Ausgewählte Daten aus den Molekülstrukturen der campherbasierten Carbenvorstufen **88** und **94**.

| Eintrag | Carbenvorstufe  | N–C–N-<br>Winkel<br>[ $^\circ$ ] | N–Aryl-<br>Abstand<br>[ $\text{\AA}$ ] | N–Alkyl-<br>Abstand<br>[ $\text{\AA}$ ] |
|---------|---|----------------------------------|--|---|
| 1       |  | 123.00(19)                       | 1.445(3)                               | 1.465(3)                                |
| 2       |  | 124.4(7)                         | 1.460(9)                               | 1.488(10)                               |

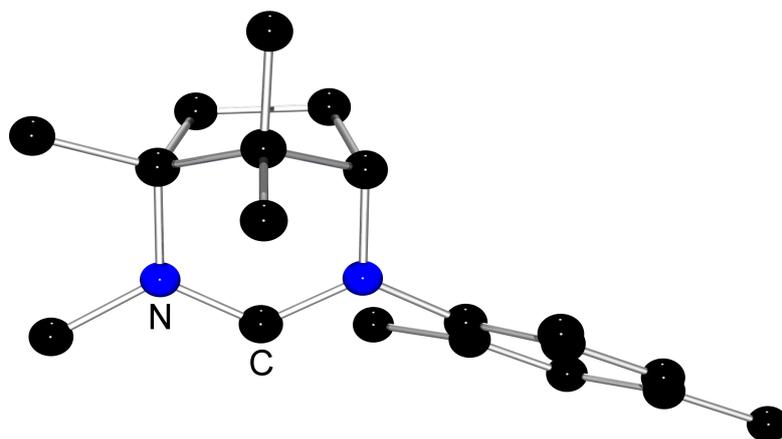


Abbildung 2.2: Molekülstruktur von **88**, zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoffatome und das  $\text{PF}_6^-$ -Anion in der Darstellung entfernt.

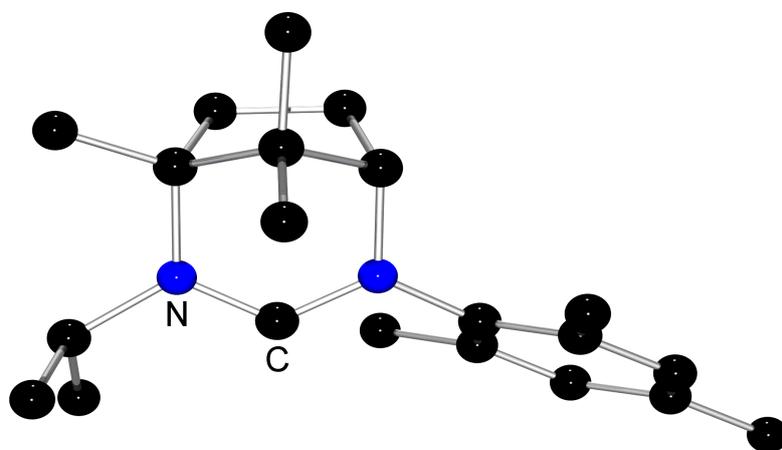
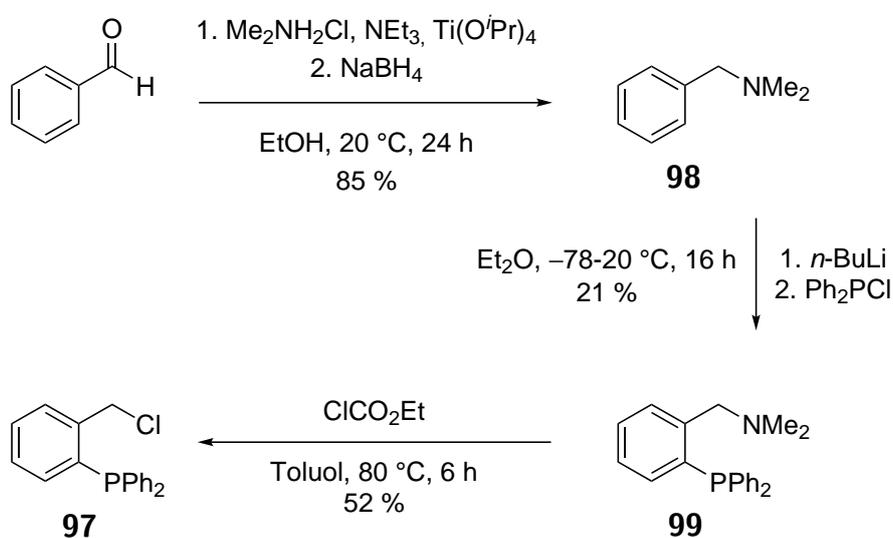


Abbildung 2.3: Molekülstruktur von **94**, es wird nur eins der kristallographisch identischen Kationen gezeigt. Zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoffatome und die  $\text{PF}_6^-$ -Anionen in der Darstellung entfernt.

In einer dreistufigen Synthese konnte ein Triarylphosphinderivat **97** synthetisiert werden, das mit einem Halogenalkan funktionalisiert ist. Dadurch ist es möglich, eine Triphenylphosphingruppe als Seitenarm bei campherbasierten Carbenvorstufen einzuführen, um nach der Deprotonierung einen zweizähligen Liganden zu erhalten. Bisher wurde noch keine campherbasierte Carbenvorstufe mit diesem Seitenarm dargestellt. Es wurde in der Arbeit nicht weiter verwendet. In der Literatur konnten NHCs mit diesem Seitenarm erfolgreich als Liganden für eine palladiumkatalysierte Heck-Reaktion eingesetzt werden.<sup>[122]</sup>



Schema 2.20

### 2.2.5 Adamantan als Seitenarm

Neben den zuvor verwendeten Seitenarmen wurden auch Versuche unternommen um sterisch besonders anspruchsvolle Stickstoffsubstituenten einzuführen. Als Seitenarm wurde dazu Adamantanderivate ausgewählt und diese in fünf verschiedenen Reaktionen (Schema 2.21 bis 2.25) untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.6 zusammengefasst.

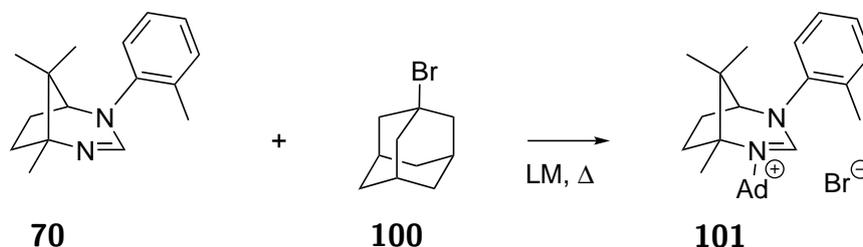
Tabelle 2.6: Versuche zur Einführung von Adamantansubstituenten.

| Eintrag | Reaktion<br>[Schema] | Lösungsmittel | T<br>[°C] | t      | Produkt |
|---------|----------------------|---------------|-----------|--------|---------|
| 1       | 2.21                 | MeCN          | 82        | 16 h   | -       |
| 2*      | 2.21                 | MeCN          | 180       | 30 min | Spuren  |
| 3*      | 2.21                 | Brombenzol    | 250       | 30 min | Spuren  |
| 4*      | 2.21                 | DMF           | 250       | 30 min | -       |
| 5*      | 2.21                 | -             | 220       | 30 min | -       |
| 6       | 2.22                 | MeCN          | 82        | 16 h   | -       |
| 7*      | 2.22                 | MeCN          | 165       | 4 h    | Spuren  |
| 8       | 2.23                 | -             | 125       | 16 h   | -       |
| 9*      | 2.23                 | MeCN          | 180       | 60 min | -       |
| 10      | 2.24                 | Toluol        | 111       | 2.5 h  | Spuren  |
| 11      | 2.24                 | Toluol        | 111       | 16 h   | Spuren  |
| 12      | 2.24                 | TEOS          | 160       | 16 h   | Spuren  |
| 13*     | 2.25                 | -             | 250       | 60 min | -       |
| 14*     | 2.25                 | MeCN          | 150       | 60 min | Spuren  |

\* Reaktion wurde in einem geschlossenen Gefäß in einer Labor-mikrowelle durchgeführt.

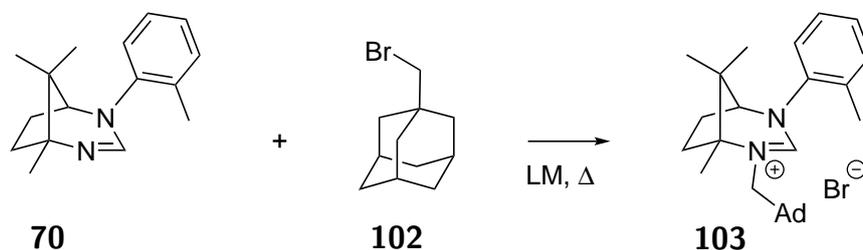
Bei dem Versuch die cyclisierte Verbindung **70** mit 1-Bromadamantan (**100**) zu quar-tärnisieren, konnte nach 16 h in Acetonitril (unter Rückfluss gerührt) nur die proto-nierte Verbindung **75** per NMR und Massenspektrometrie gefunden werden (Schema 2.21; Eintrag 1; Tab. 2.6). Die in der Literatur beschriebenen Reaktionen von **100** mit Aminen werden meist bei hohen Temperaturen und mit langen Reaktionszeiten durchgeführt.<sup>[123–126]</sup> Nach einer Steigerung der Reaktionstemperatur auf 180 °C wur-de das Kation von **101** per Massenspektrometrie (gefunden: 377.2942 m/z; berechnet: 377.2952 m/z) nachgewiesen. Die Verbindung wurde nur in einer geringen Menge iso-liert (Eintrag 2; Tab. 2.6). Eine weitere Temperatursteigerung auf 250 °C konnte die Produktmenge nicht erhöhen. In Brombenzol wurden Spuren des Produkts per Massen-spektrometrie gefunden, in DMF wurde dagegen nur **70** per NMR identifiziert (Eintrag

3 und 4; Tab. 2.6). Wurde die Reaktion ohne Lösungsmittel durchgeführt, konnte nach 30 Minuten bei 170 °C keine Reaktion beobachtet werden. Nach weiteren 30 Minuten bei 220 °C wurde nur protoniertes Edukt gebildet (Eintrag 5; Tab. 2.6).



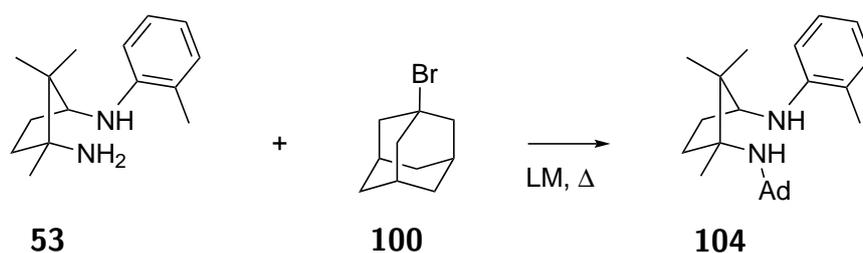
Schema 2.21

1-Bromadamantan (**100**) hat sich als sterisch zu anspruchsvoll erwiesen, da nur Spuren des gewünschten Produkts gebildet wurden. Deswegen wurde versucht, den sterischen Anspruch in der Nähe des Stickstoffatoms durch die Verwendung von 1-(Brommethyl)-adamantan (**102**) zu senken (Schema 2.22). Eine Reaktion bei 82 °C in Acetonitril bildete nur das protonierte Edukt **75**. Die Steigerung auf 165 °C führte in geringen Mengen zur Bildung von **103** (Eintrag 6 und 7; Tab. 2.6).



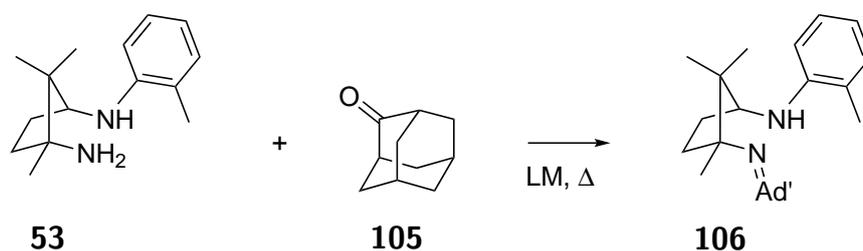
Schema 2.22

Bei der Umsetzung von **53** mit **100** (Schema 2.23) wurde bei 125 °C keine Reaktion beobachtet (Eintrag 8; Tab. 2.6). Die gleichen Edukte führten auch in Acetonitril bei 180 °C nicht zur Darstellung von **104**. Nach der Aufarbeitung wurde nur eine unbekannte, nicht näher charakterisierte Verbindung isoliert (Eintrag 9; Tab. 2.6).



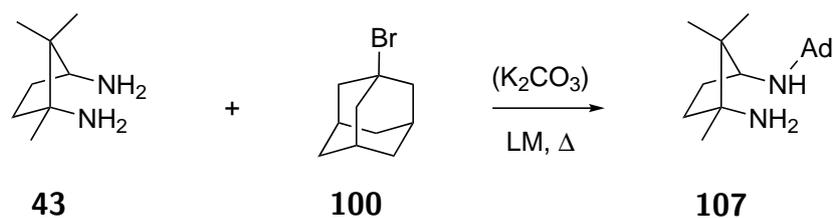
Schema 2.23

Versuche, in denen **53** mit 2-Adamantanon (**105**) zu einem Imin (**106**) reagieren sollte, wurden ebenfalls durchgeführt (Schema 2.24). Bei Reaktionen in siedendem Toluol wurden nur Spuren des Imins gebildet (Eintrag 10 und 11; Tab. 2.6). Als Katalysator wurde *para*-Toluolsulfonsäure (5%) verwendet und zur Bindung des entstehenden Wassers diente aktiviertes Molekularsieb (4 Å Porenweite).<sup>[127]</sup> Als die Reaktion in Tetraethoxysilan bei 160 °C durchgeführt wurde,<sup>[128]</sup> sind ebenfalls nur geringe Mengen des Imins entstanden (Eintrag 12; Tab. 2.6). Tetraethoxysilan diente als Lösungsmittel und reagiert außerdem mit dem entstehenden Wasser zu Siliziumdioxid und Ethanol.



Schema 2.24

In den vorhergehenden Reaktionen wurde immer versucht das sterisch gehindertere Stickstoffatom mit einem Adamantanderivat zu verknüpfen. Getestet wurde auch, ob das Campherdiamin wie in Schema 2.25 reagieren könnte. Nach 60 min bei 250 °C wurden lediglich Zersetzungsprodukte gefunden (Eintrag 13; Tab. 2.6). Bei 150 °C in Acetonitril und dem Zusatz von Kaliumcarbonat<sup>[129]</sup> (zur Neutralisation des entstehenden Bromwasserstoffs) wurden dagegen Spuren gefunden (Eintrag 14; Tab. 2.6).

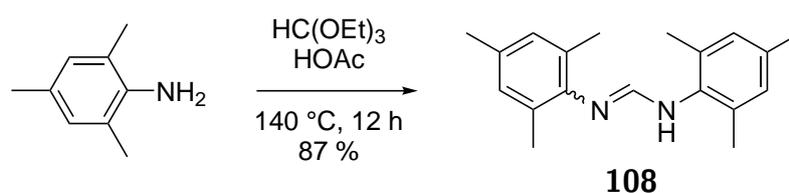


Schema 2.25

In den Reaktionen mit den unterschiedlichen Adamantanderivaten zeigte sich, dass die sterische Hinderung sehr groß ist und deswegen nur kleinste Mengen des gewünschten Produkts entstehen. Außerdem stellte sich heraus, dass ohne den Zusatz eines Lösungsmittels, das Edukt bei Temperaturen über 160 °C verdampfte und am Kopf des Reaktionsgefäßes wieder kondensierte. Anscheinend sind Substituenten, die über ein tertiäres  $sp^3$ -hybridisiertes Kohlenstoffatom mit dem Stickstoffatom verknüpft werden sollen, sterisch zu anspruchsvoll. Dies zeigte sich bereits bei dem vorhergehenden Versuch mit *tert*-Butylbromid (Eintrag 6; Tab. 2.4).

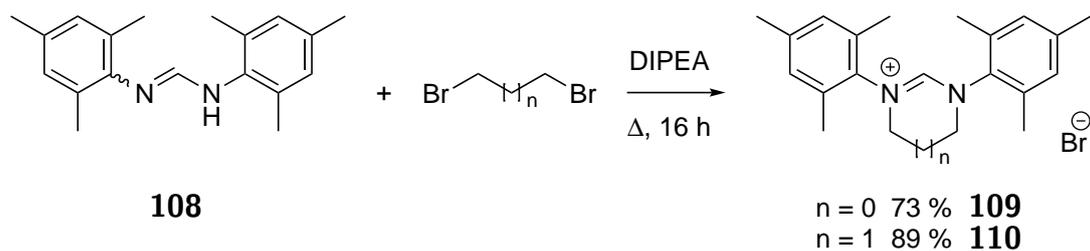
### 2.2.6 Synthese achiraler Carbenvorstufen

Um Reaktivitäten von erweiterten Carbenen mit den Campherderivaten zu vergleichen wurden auch dimesitylsubstituierte achirale Carbenvorstufen hergestellt. Formamidinderivat **108** konnte mit 87 % Ausbeute aus Mesitylamin und Triethylorthoformiat synthetisiert werden (Schema 2.26).<sup>[20]</sup>



Schema 2.26

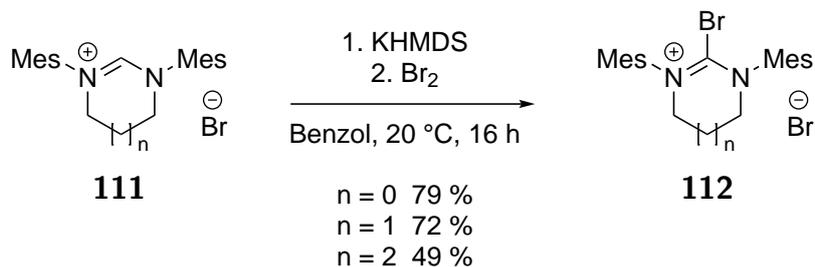
Die Umsetzung mit Dibromalkanen ergab anschließend die Carbenvorstufen in bis zu 89 % Ausbeute (Schema 2.27).<sup>[130]</sup>



Schema 2.27

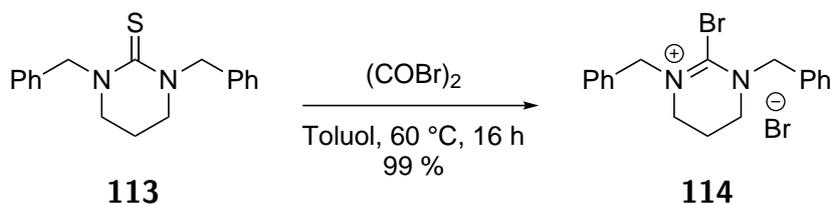
## 2.3 Untersuchung von Bromamidiniumsalzen

Im Rahmen der Masterarbeit wurden fünf-, sechs- und siebengliedrige cyclische Bromamidiniumsalze untersucht, um die gewonnenen Erkenntnisse später bei Campherderivaten anzuwenden.<sup>[131]</sup> Die angewendete Methode erlaubte es, Bromamidiniumsalze **112** aus Carbovorstufen **111** mit bis zu 79% Ausbeute zu synthetisieren (Schema 2.28).<sup>[132]</sup>



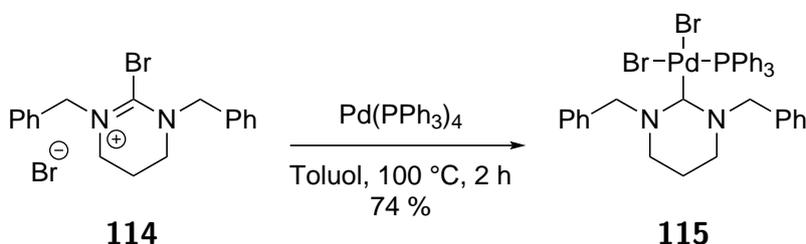
Schema 2.28

Eine weitere Möglichkeit bestand außerdem darin, Thioharnstoff **113** mit Oxalylbromid zum Bromamidiniumsalz **114** reagieren zu lassen (Schema 2.29).<sup>[133]</sup> Die Ausbeute dieser Reaktion war mit 99% sehr hoch, allerdings konnte diese Methode nur bei Benzylsubstituenten erfolgreich angewendet werden.



Schema 2.29

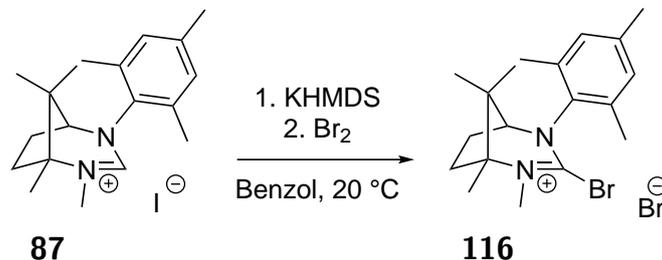
Aus dem hergestellten Bromamidiniumsalz **114** wurde durch oxidative Addition der Palladiumkomplex **115** dargestellt (Schema 2.30). Der Komplex **115** konnte durch Kristallisation isoliert und vollständig charakterisiert werden. Durch Röntgendiffraktometrie war es auch möglich die Molekülstruktur zu bestimmen. Dabei stellte sich heraus, dass es sich um einen neutralen, quadratisch planaren Metallkomplex mit einem NHC-, einem  $\text{PPh}_3$ - und zwei Bromidliganden handelt. Die Konfiguration war *cis*, bei einem ähnlichen Beispiel in der Literatur war der synthetisierte Komplex hingegen *trans* konfiguriert.<sup>[134]</sup> Der Palladiumkomplex **115** konnte erfolgreich als Katalysator in der Suzuki-Miyaura-Reaktionen eingesetzt werden.<sup>[135]</sup> Versuche mit dem sechsgliedrigen Analoga von **112** und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium führten, bei gleichen Reaktionsbedingungen und bei einer identischen Aufarbeitung, nicht zu einem isolierbaren Metallkomplex.



Schema 2.30

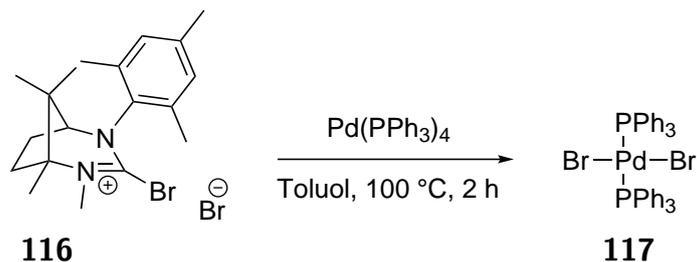
Durch die zuvor gewonnenen Erkenntnisse wurde versucht, aus Carbovorstufe **87** ein Bromamidiniumsalz darzustellen (Schema 2.31). Es ergab keinen Unterschied, wenn die Reaktionszeit von 16 auf 24 Stunden verlängert wurde. Bei den Reaktionen wurde mindestens 1.5 Äquivalente  $\text{KHMDs}$  und immer 2 Äquivalente Brom in Bezug auf **87** eingesetzt. Die Bildung von **116** wurde eindeutig durch den Nachweis des Kations per Massenspektrometrie bestätigt (gefunden: 363.1434  $m/z$ ; berechnet: 363.1431  $m/z$ ). Die Aufreinigung und Isolierung des verunreinigten Produkts **116**, durch Ausfällen in

Diethylether, stellte sich als problematisch heraus. Eine säulenchromatographische Reinigung über Kieselgel führte nur zur Bildung von Zersetzungsprodukten.



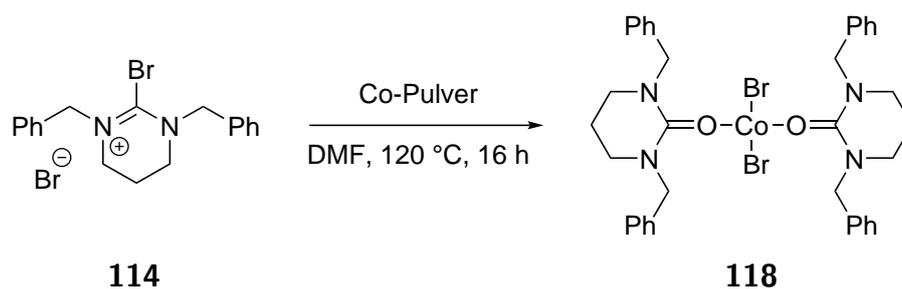
Schema 2.31

Das verunreinigte Bromamidiniumsalz **116** wurde versuchsweise mit Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> umgesetzt (Schema 2.32). Allerdings konnte bei dieser Reaktion kein Palladium-NHC Komplex sondern nur *trans*-Dibrombis(triphenylphosphin)palladium (**117**; Dichlormethan-Solvat) nach der Aufarbeitung als kristalliner Feststoff isoliert werden.



Schema 2.32

In vorhergehenden Versuchen mit dem fünfgliedrigen Analoga von **112** konnten bei der Umsetzung mit Cobaltpulver in Acetonitril (bei 100 °C für 40 h) Kristalle nach der Aufarbeitung isoliert werden. Die Einheitszelle der Kristalle bestand aus drei Kationen von **111** (fünfgliedrig), einem [CoBr<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>-Anion, einem Bromid-Anion und sechs Chloroformmolekülen.<sup>[136]</sup> Das Bromamidiniumsalz **114** wurde in dieser Arbeit ebenfalls mit Cobaltpulver zur Reaktion gebracht (Schema 2.33), allerdings wurde dabei kein Carben sondern ein Tetrahydropyrimidinonkomplex **118** gebildet.



Schema 2.33

Die Herkunft der Sauerstoffatome konnte nicht geklärt werden, DMF sowie Spuren von Wasser oder Sauerstoff sind die einzigen Möglichkeiten. Nach der Aufarbeitung wurden Kristalle von **118** isoliert, welche es ermöglichten, die Molekülstruktur zu bestimmen (Abb. 2.4).<sup>[137]</sup> Das zweifach positiv geladene Cobaltzentralatom wird von zwei Bromid- und zwei Tetrahydropyrimidinonliganden koordiniert. Die Struktur entspricht einem verzerrten Tetraeder. Beispiele von ähnlichen Komplexen existieren bereits in der Literatur.<sup>[138–141]</sup>

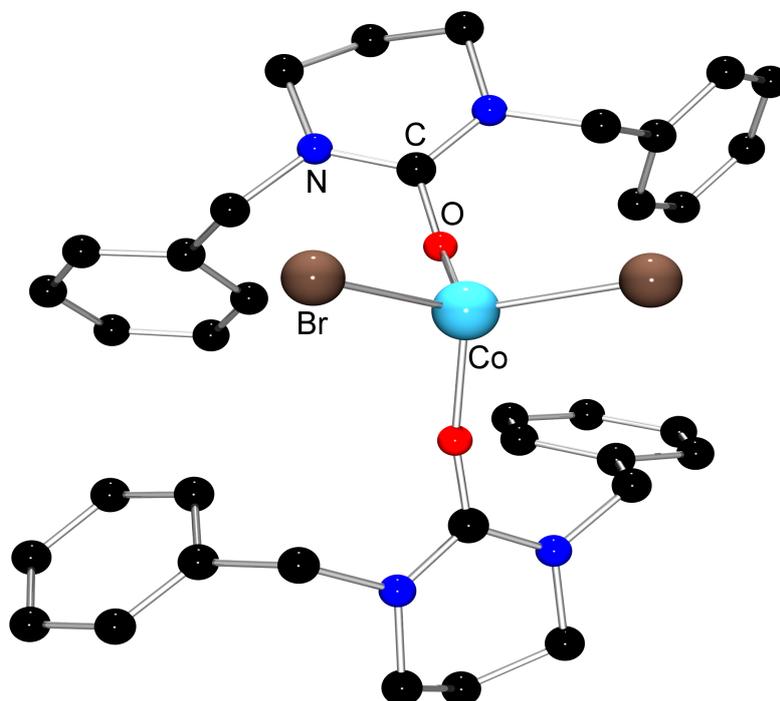
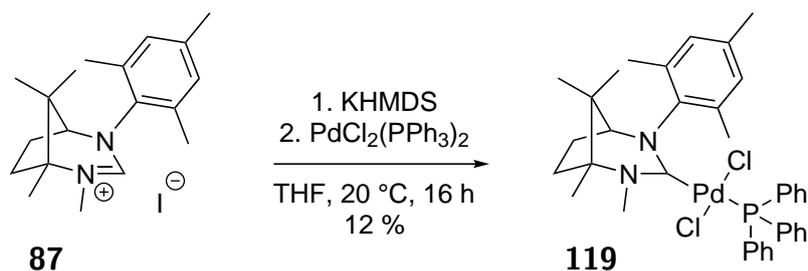


Abbildung 2.4: Molekülstruktur von **118**. Es wird nur eine von zwei ähnlichen Molekülstrukturen gezeigt. Zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoffatome in der Darstellung entfernt.

## 2.4 Darstellung und Isolierung von NHC-Metallkomplexen

Zur Untersuchung von Übergangsmetallkatalysierten Reaktionen ist es vorteilhaft, wenn der Katalysator charakterisiert ist und in definierten Mengen zugesetzt werden kann. In diesem Abschnitt wurden deshalb Carbene durch Deprotonierung aus ihren Vorstufen hergestellt und anschließend mit einer Metallquelle zur Reaktion gebracht, um Metallkomplexe zu erhalten und zu isolieren. Durch die Reaktion von **87** mit KHMDS und anschließender Zugabe von  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  konnte ein Metallkomplex **119** synthetisiert werden (Schema 2.34). Durch Kristallisation wurde die Organometallverbindung **119** isoliert, die Molekülstruktur ist in Abbildung 2.5 dargestellt. Das Palladiumatom wird verzerrt quadratisch planar koordiniert, die beiden Chloridliganden liegen auf gegenüberliegenden Seiten (*cis*-Konfiguration).<sup>[142]</sup> In der Literatur existieren ähnliche Komplexe mit fünf- oder sechsgliedrigen achiralen NHCs, die auch in katalytischen Reaktionen angewendet wurden.<sup>[143–145]</sup>



Schema 2.34

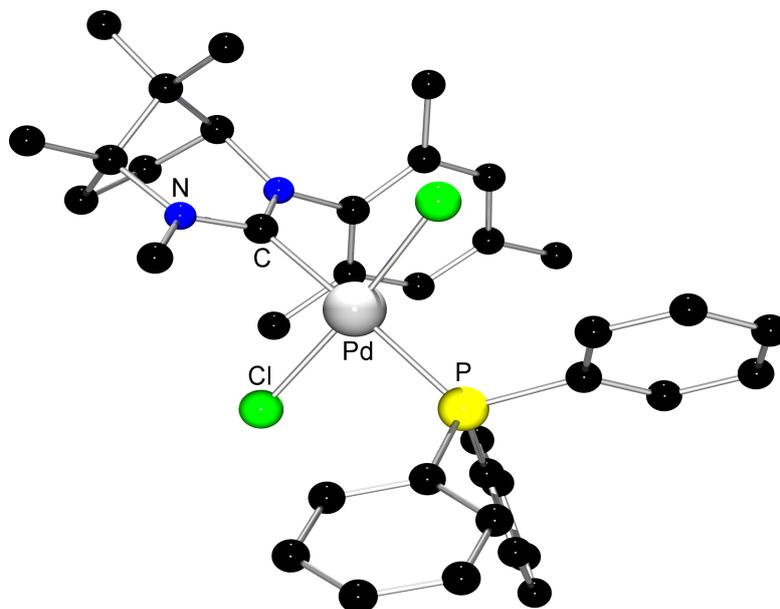
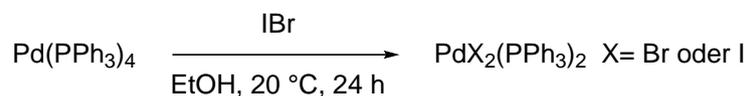


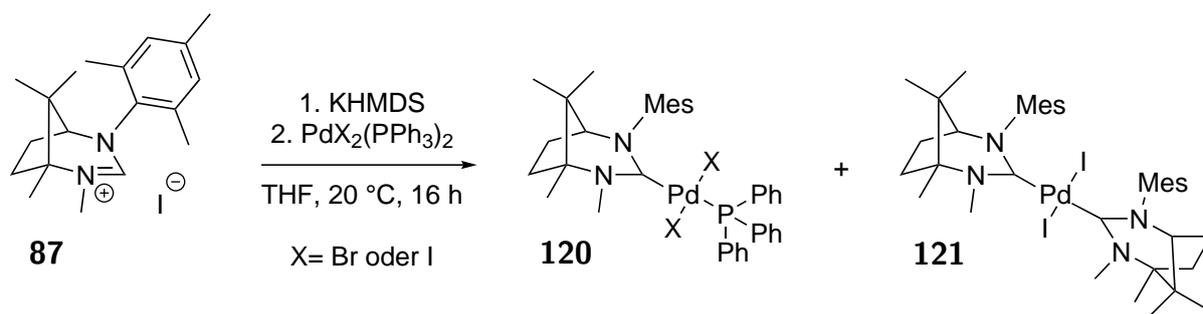
Abbildung 2.5: Molekülstruktur von **119**. Zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoffatome in der Darstellung entfernt.

Um den Einfluss der Halogenatome zu untersuchen, sollte  $\text{PdBr}_2(\text{PPh}_3)_2$  durch die Reaktion von  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  mit Iodbromid gebildet werden.<sup>[146]</sup> Dabei ist jedoch  $\text{PdX}_2(\text{PPh}_3)_2$  mit Bromid- oder Iodidliganden entstanden (Schema 2.35).



Schema 2.35

Bei der Reaktion von **87** mit dem hergestellten  $\text{PdX}_2(\text{PPh}_3)_2$  konnten zwei Komplexe isoliert werden (Schema 2.36). Komplex **120** zeigte eine große Ähnlichkeit zu **119**, die Halogenpositionen waren allerdings mit Brom oder Iod fehlbesetzt. Der andere Komplex (**121**) hatte zwei NHC-Liganden und zwei Iodid-Liganden (Abb. 2.6).<sup>[142]</sup> Das Palladiumatom wird ebenfalls verzerrt quadratisch planar koordiniert. Die NHC-Liganden sind so angeordnet, dass die beiden Mesitylseitenarme auf der gleichen Seite sind. In der Literatur existieren ähnliche Beispiele, in denen Palladium(II)chlorid von zwei fünf- oder sechsgliedrigen achiralen NHCs koordiniert wird.<sup>[143,147]</sup>



Schema 2.36

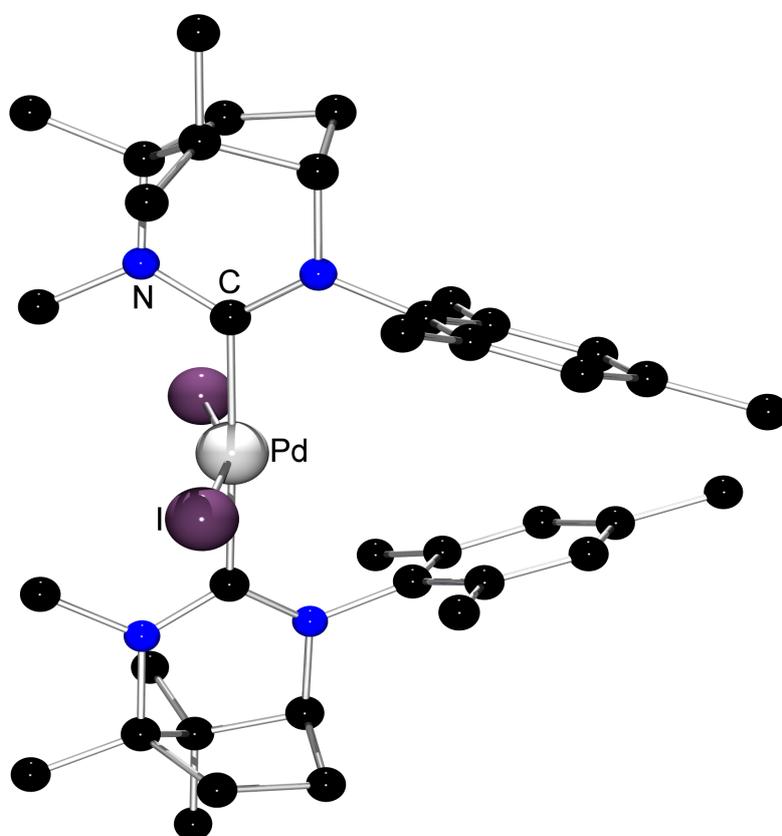
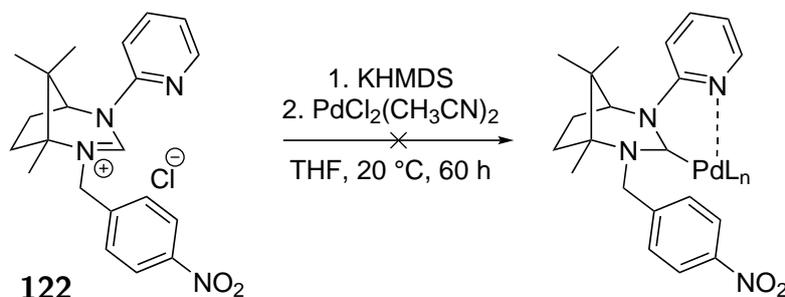


Abbildung 2.6: Molekülstruktur von **121**. Zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoffatome in der Darstellung entfernt.

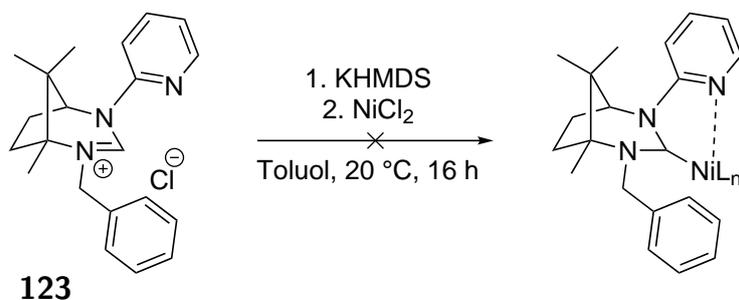
Bei der Reaktion von **87** mit Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (in Analogie zu Schema 2.34 oder 2.36) war es nicht möglich einen Komplex zu isolieren. Auch mit PdCl<sub>2</sub> wurde kein Metallkomplex isoliert oder per NMR nachgewiesen. Die schlechte Löslichkeit des Metallsalzes könnte ein möglicher Grund sein. Die in Schema 2.37 dargestellte Reaktion ergab auch keinen

Metallkomplex. Die Zugabe von KHMDS zu **122** führte zu einer sofortigen Schwarzfärbung der Suspension, was wahrscheinlich auf eine Zersetzungs- oder Nebenreaktion hindeutet. Die Nitrogruppe des Benzylseitenarms könnte als Ursache dafür angesehen werden.



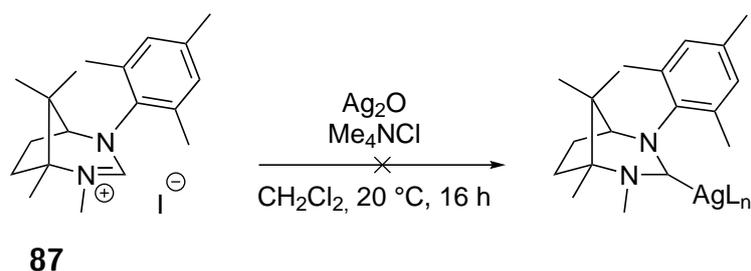
Schema 2.37

Die Reaktion von **123** mit Nickel(II)chlorid führte auch nicht zu einem isolierbaren Komplex (Schema 2.38). Um diese Reaktion auch per NMR zu untersuchen, wurde  $d_8$ -Toluol als Lösungsmittel verwendet. Sowohl die Bildung des Carbens als auch die Entstehung des Metallkomplexes konnte nicht beobachtet werden, weil die typischen Signale des Carbenkohlenstoffatoms bei hohen chemischen Verschiebungen ( $\sim 200$  ppm) fehlten.

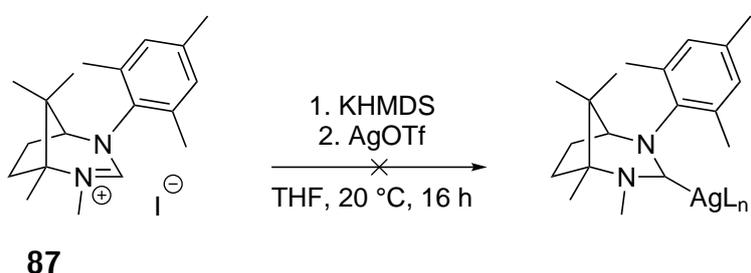


Schema 2.38

NHC-Silber-Komplexe können als NHC-Transferreagenz für andere Metalle fungieren.<sup>[148]</sup> In Schema 2.39 und 2.40 sind die erfolglosen Versuche mit **87** zur Synthese von NHC-Ag-Komplexen dargestellt. Die in Schema 2.39 gezeigte Reaktion konnte in der Literatur bereits erfolgreich für die Synthese von Silber-NHC-Komplexen mit sechsgliedrigen Carbenliganden genutzt werden.<sup>[149]</sup>

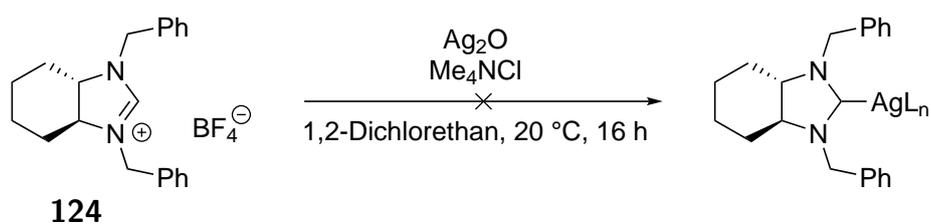


Schema 2.39



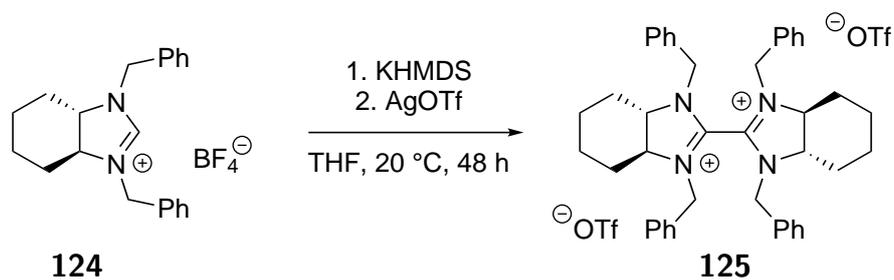
Schema 2.40

Bei der Reaktion von Silber(I)oxid mit **124** wurde jedoch auch kein Komplex isoliert oder per NMR nachgewiesen (Schema 2.41). Nach der Aufarbeitung konnte Edukt identifiziert werden.



Schema 2.41

Die analoge Reaktion von **124** nach Schema 2.40 lieferte keinen Metallkomplex. Als kristalliner Feststoff konnte aber das Salz **125** isoliert werden (Schema 2.42). Die Molekülstruktur in Abbildung 2.7 zeigt wie die beiden verbundenen Kationen orthogonal zueinander verdreht sind. Durch das Deprotonieren mit KHMDS wurden wahrscheinlich NHCs gebildet, die wegen den flexiblen Benzylseitenarmen leicht dimerisieren konnten. Im Anschluss wurde das Dimer wahrscheinlich von den Silberionen zu **125** oxidiert.



Schema 2.42

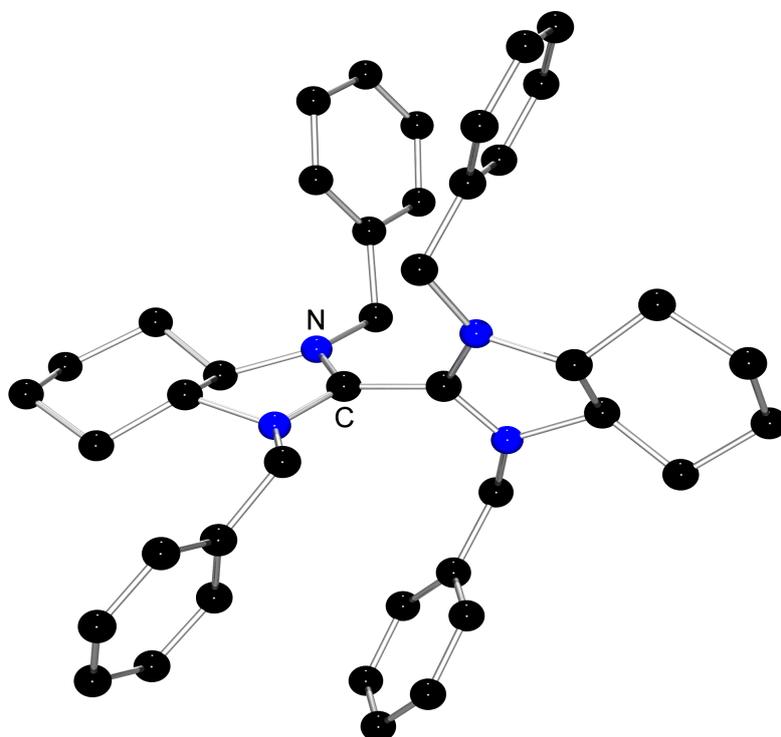


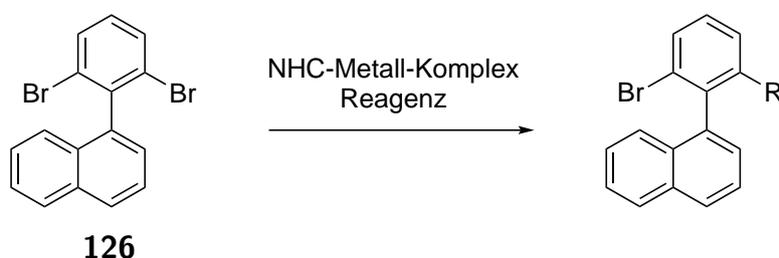
Abbildung 2.7: Molekülstruktur von **125**, zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoffatome und die Triflat-Anionen in der Darstellung entfernt.

Die NHC-Metall-Komplexe konnten nur in kleinen Mengen isoliert werden. Die Versuche zur Synthese und Isolierung von größeren Mengen waren nicht erfolgreich. Die Verbindungen **119**, **120** und **121** konnten deswegen nicht als Katalysatoren getestet werden.

## 2.5 Anwendung der campherbasierten Carbene in asymmetrischen Reaktionen

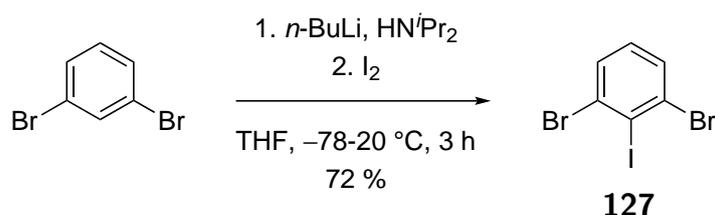
### 2.5.1 Induktion von axialer Chiralität

Verbindungen mit axialer Chiralität haben einen hohen Stellenwert in der organischen Chemie. Insbesondere zweizählige binaphthylbasierte Atropisomere haben sich als wichtige Liganden für zahlreiche asymmetrische Synthesen erwiesen.<sup>[150]</sup> Des Weiteren gibt es viele Naturstoffe mit chiralen Biaryleinheiten.<sup>[151]</sup> Um campherbasierte Carbene auf ihre Eignung als chiraler Ligand für die Induktion von axialer Chiralität zu testen, wurde das prochirale Biaryl **126** in verschiedenen Reaktionen desymmetrisiert (Schema 2.43).



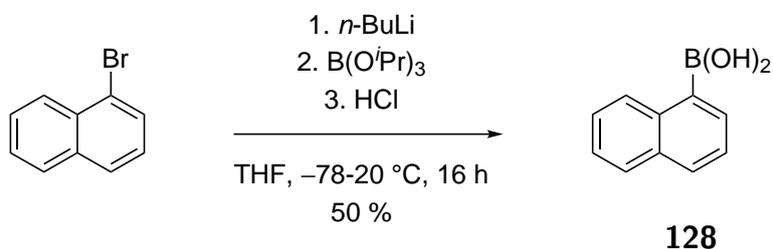
Schema 2.43

Zur Darstellung von **126** wurde im Vorfeld 1,3-Dibrombenzol mit 72% Ausbeute zu 1,3-Dibrom-2-iodbenzol (**127**) umgesetzt (Schema 2.44).<sup>[152]</sup>



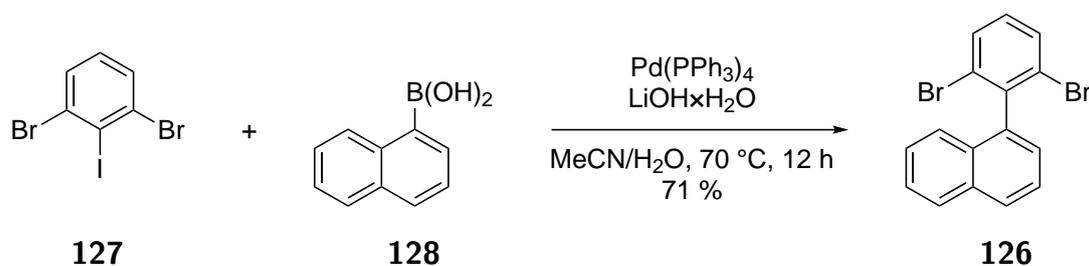
Schema 2.44

Die Synthese von Boronsäure **128** aus 1-Bromnaphthalin erfolgte mit 50 % Ausbeute (Schema 2.45).<sup>[153]</sup>



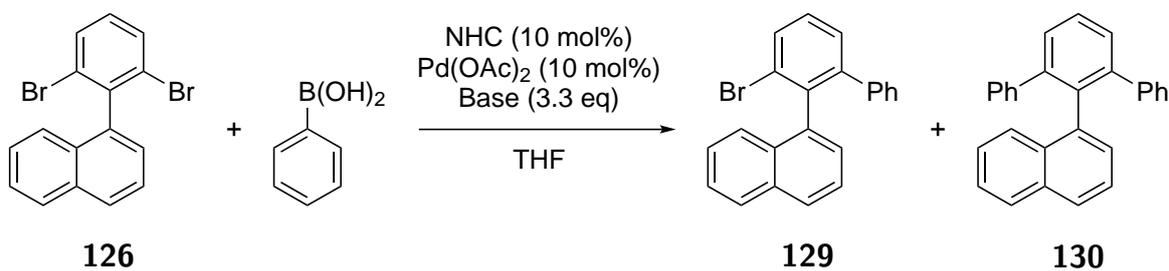
Schema 2.45

Das Dibrombiaryl **126** konnte mit 71 % Ausbeute durch eine Suzuki-Reaktion von dem Halogenaromaten **127** mit der Boronsäure **128** dargestellt werden.<sup>[154]</sup>



Schema 2.46

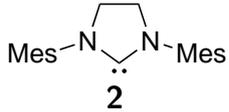
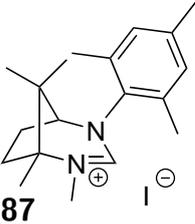
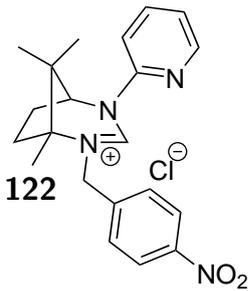
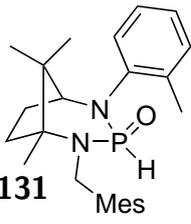
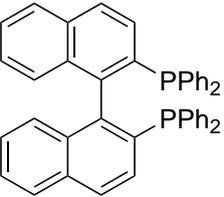
Eine Suzuki-Reaktion wurde als erstes zur Desymmetrisierung der prochiralen Verbindung **126** getestet (Schema 2.47).<sup>[155]</sup> Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.7 dargestellt.



Schema 2.47

## 2 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 2.7: Ergebnisse der Suzuki-Reaktion mit **126**.

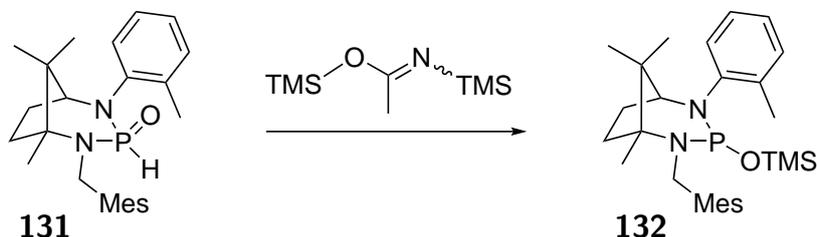
| Eintrag               | Ligand(-Vorstufe)   | Base   | T<br>[°C]                       | t<br>[h] | Ausbeute <b>129</b><br>[%] | <i>ee</i><br>[%] |
|-----------------------|---|--|---------------------------------|----------|----------------------------|------------------|
| 1                     |   | CsF  | 20                              | 60       | Spuren                     | -                |
| 2                     | <br><b>2</b>     | CsF  | 50                              | 16       | 12                         | -                |
| 3                     |   | CsF  | 50                              | 40       | 20                         | -                |
| 4                     |   | Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>  | 50                              | 40       | 26                         | -                |
| 5 <sup>a</sup>        |   | Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>  | 50                              | 16       | 16                         | -                |
| 6<br>7 <sup>a</sup>   |   | <br><b>87</b> | Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 50       | 40                         | 3                |
|                       | Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>   |  | 50                              | 40       | 4                          | < 5              |
| 8<br>9 <sup>a</sup>   | <br><b>122</b> | Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>  | 50                              | 40       | 14                         | < 5              |
|                       |   | Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>  | 50                              | 40       | 8                          | < 5              |
| 10 <sup>a, b, c</sup> | <br><b>131</b> | Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>  | 50                              | 40       | Spuren                     | n. b.            |
| 11 <sup>a, b</sup>    |                | Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>  | 50                              | 40       | Spuren                     | -                |

<sup>a</sup> 4-Methoxyboronsäure anstatt Phenylboronsäure.

<sup>b</sup> Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (5 mol%) anstatt Pd(OAc)<sub>2</sub>.

<sup>c</sup> 20 mol% Ligandenvorstufe.<sup>[156]</sup>

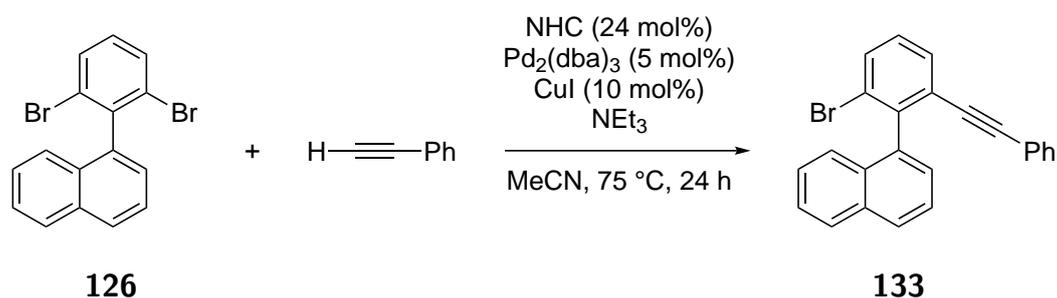
Zur Ermittlung der besten Reaktionsbedingungen wurde mit dem achiralen SIMes-Liganden **2** der Einfluss der Base, Temperatur und Reaktionsdauer vorab untersucht (Eintrag 1-4; Tab. 2.7). Caesiumcarbonat lieferte bei gleichen Reaktionsbedingungen bessere Ausbeuten als Caesiumfluorid. Bei Raumtemperatur werden nur sehr kleine Ausbeuten erzielt. Mit steigender Temperatur und Reaktionsdauer werden auch die Ausbeuten von **129** größer. Die beiden NHC-Liganden aus den Salzen **87** und **122** ergaben geringere Ausbeuten von **129** als SIMes (Eintrag 6 bis 9; Tab. 2.7). **87** war im Vergleich zu **122** schlechter. Allerdings war bei **87** die Ausbeute des dem zweifach gekuppeltem Biaryl (**130**) mit 29 % wesentlich höher als bei **122** mit 9 % (Eintrag 5 und 6; Tab. 2.7). Wegen der besseren chromatographischen Trennbarkeit wurde die Phenylboronsäure durch 4-Methoxyboronsäure ausgetauscht (Eintrag 5, 7 und 9 bis 11; Tab. 2.7). Die Ausbeuten der Reaktionen wurden dadurch etwas geringer. Für Versuchszwecke wurden auch phosphorbasierende Liganden getestet, in beiden Fällen wurden nur Spuren von Kupplungsprodukten gebildet (Eintrag 10 und 11; Tab. 2.7). Bei Eintrag 10 wurde ein heteroatomsubstituierter sekundärer Phosphinoxid (HASPO)-Ligand (**132**) verwendet, dieser wurde zuvor durch die Reaktion von **131** mit *N,O*-Bis(trimethylsilyl)acetamid gebildet (Schema 2.48).<sup>[156]</sup>



Schema 2.48

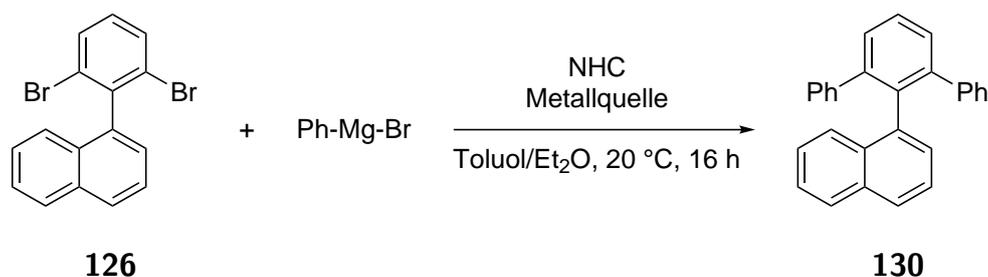
Bei Messung des Enantiomerenüberschusses wurden keine nennenswerten Ergebnisse erzielt (Eintrag 6 bis 9; Tab. 2.7). Die Reaktionen sind unter Einbezug der Messtoleranz alle racemisch verlaufen.

Eine Sonogashirakupplung mit **126** und Phenylacetylen ergab mit SIMes nur kleine Mengen von **133**. Mit dem aus **87** erhaltenen Carben konnte **133** nicht synthetisiert werden (Schema 2.49).<sup>[154,157]</sup>



Schema 2.49

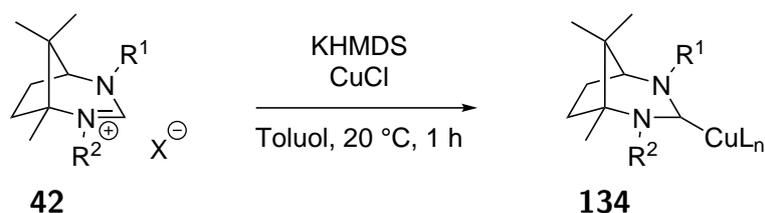
Nach Durchführung einer Kumadakupplung<sup>[158]</sup> mit dem aus **87** hergestellten Carben konnte nur das zweifach gekuppelte Biaryl **130** isoliert werden, wenn Nickel(II)chlorid als Metallquelle und 2 Äquivalente Phenylmagnesiumbromid verwendet wurden (Schema 2.50). Bei  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  konnten keine Kupplungsprodukte isoliert werden.



Schema 2.50

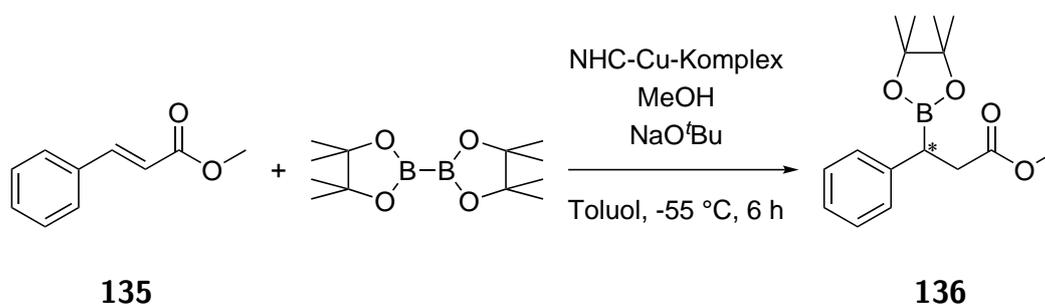
### 2.5.2 $\text{B}_2\text{Pin}_2$ -Addition an $\alpha, \beta$ -ungesättigte Carbonylverbindungen

In vorhergehenden Arbeiten wurden campherbasierte Carbene als Liganden und Organokatalysatoren für die Addition von  $\text{BPin}$  an  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Carbonylverbindungen verwendet.<sup>[100]</sup> Als Katalysator diente ein zuvor *in situ* erzeugter Komplex (**134**) aus einem *N*-heterocyclischen Carben und  $\text{Cu(I)Cl}$  (Schema 2.51). Das Kupferchlorid wurde für diesen Zweck vorher durch das Ausfällen in verdünnter Salzsäure von Verunreinigungen befreit.



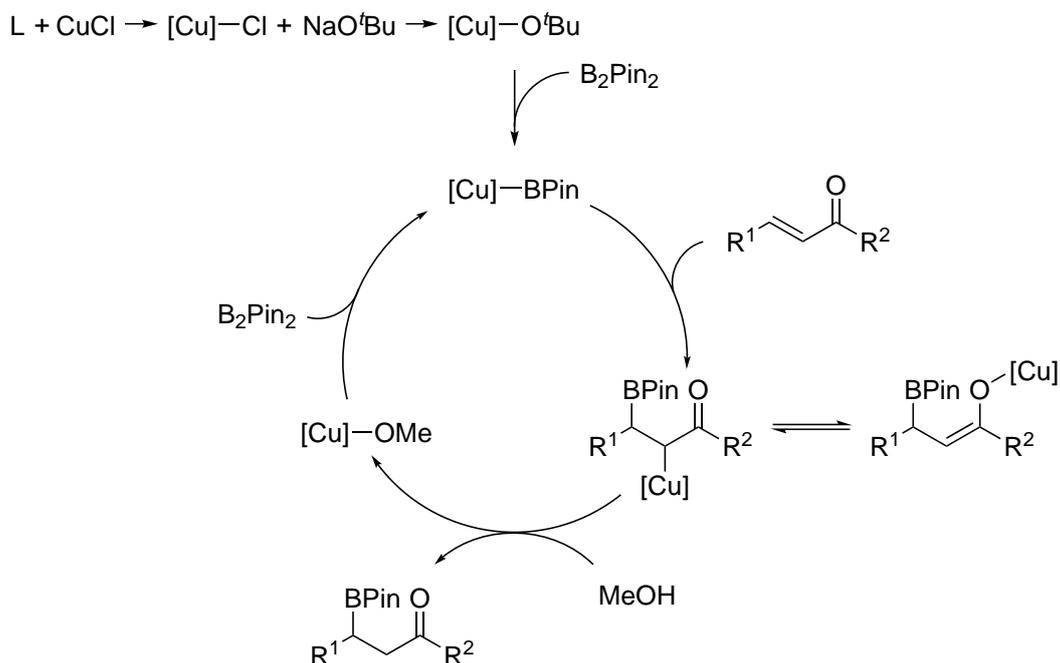
Schema 2.51

Mit dem Komplex **134** (10 mol%) wurde die Reaktion von Zimtsäuremethylester (**135**) mit B<sub>2</sub>Pin<sub>2</sub>, Methanol und Natrium-*tert*-Butanolat in Toluol bei -55 °C katalysiert (Schema 2.52). Methanol dient in diesem Fall als Protonenquelle und NaO<sup>*t*</sup>Bu als Base. Die durchgeführten Reaktionen zur Untersuchung des Gegenionen-Einflusses und zur weiteren Optimierung sind in Tabelle 2.8 aufgeführt.



Schema 2.52

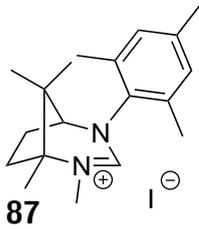
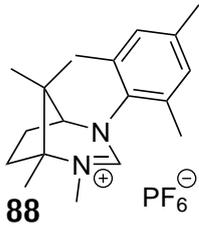
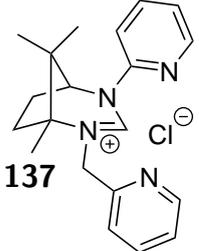
Der vereinfachte Mechanismus dieser Reaktion ist in Schema 2.53 abgebildet.<sup>[159–161]</sup> Im ersten Schritt reagiert das Kupfer(I)chlorid mit einem Liganden zu einem Kupferchloridkomplex. Durch die Reaktion mit NaO<sup>*t*</sup>Bu wird das Chlorid-Anion gegen ein *tert*-Butanol-Anion getauscht. Dieser Komplex kann mit B<sub>2</sub>Pin<sub>2</sub> reagieren, um anschließend an der β-Position des Substratmoleküls eine Borierung durchzuführen. Durch die Reaktion mit Methanol wird das Produkt und ein Kupfer-Methanolat-Komplex generiert. Der Methanolat-Komplex kann mit B<sub>2</sub>Pin<sub>2</sub> wieder zum katalytisch aktiven Kupfer-BPin-Komplex reagieren. Der organokatalysierte Reaktionsmechanismus wurde ebenfalls in der Literatur untersucht und beschrieben.<sup>[162]</sup>



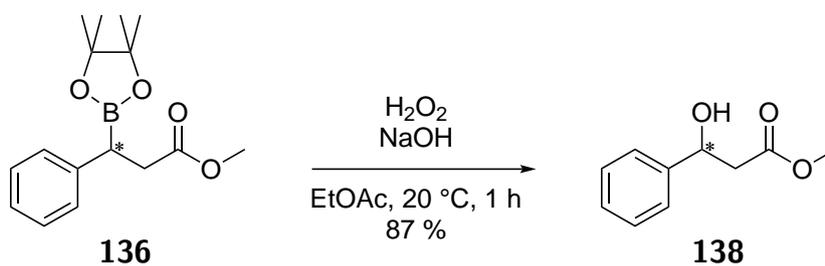
Schema 2.53

Bei den Reaktionen stellte sich heraus, dass höhere Ausbeuten (68 % anstatt 44 % bei Eintrag 1; 69 % anstatt 37 % bei Eintrag 3; Tab. 2.8) als bei Koppenwallner bei gleichbleibenden Enantiomererüberschüssen erzielt wurden.<sup>[100]</sup> Weil das Produkt nur schwer per Dünnschichtchromatographie nachweisbar war, wurde durch einen längeren Nachlauf bei der Säulenchromatografie eine höhere Produktmenge mit hoher Reinheit isoliert. Die beiden Carbenorstufen mit dem Mesityl- und dem Methylseitenarm erzielten vergleichbare Enantiomerenüberschüsse im Bereich von ca. 80 % (Eintrag 1 und 2; Tab. 2.8) und erwiesen sich damit in Bezug auf die Enantioselektivität als die besten Liganden im Vergleich zu anderen getesteten campherbasierten Carbenen.<sup>[100,163]</sup> Aus diesem Grund wurden diese Carbenorstufen so intensiv in anderen Reaktionen erprobt. Eigentlich sollte das Gegenanion der Carbenorstufen keinen Einfluss auf die Aktivität des Katalysators haben, aber Carbenorstufe **88** erzielte eine um 26 % höhere Ausbeute als das Iodid-Salz **87** in der getesteten Reaktion. Eine mögliche Erklärung könnte entweder die bessere Löslichkeit von **88** sein oder das Iodid-Anion von **87** fungiert in der Reaktion als Ligand und senkt dadurch die Aktivität. Der dreizählige Ligand **137** konnte einen Enantiomerenüberschuss von 61 % bei 69 % Ausbeute generieren (Eintrag 3; Tab. 2.8).

Tabelle 2.8: B<sub>2</sub>Pin<sub>2</sub>-Addition an Zimtsäuremethylester.

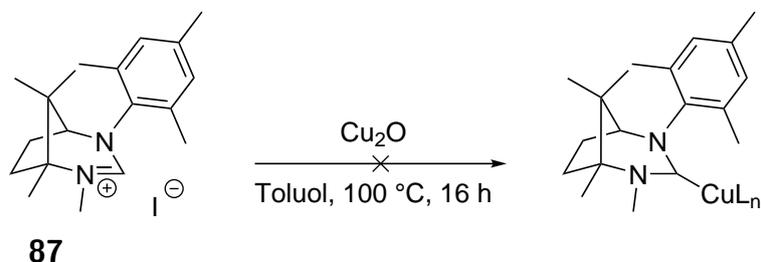
| Eintrag | NHC-Vorstufe   | Ausbeute [%] | ee [%] |
|---------|--|--------------|--------|
| 1       |   | 68           | 77     |
| 2       |   | 94           | 83     |
| 3       |  | 69           | 61     |

Zur Bestimmung des Enantiomerenüberschusses per HPLC musste das Produkt (**136**) mit Wasserstoffperoxid unter basischen Bedingungen zum Alkohol (**138**) oxidiert werden, dabei wurden Ausbeuten von bis zu 87 % erzielt (Schema 2.54).



Schema 2.54

Versuche zur Isolierung des mit **87** oder **88** gebildeten Kupfer-NHC-Komplexes blieben erfolglos. Mit Kupfer(I)oxid konnte per NMR keine Reaktion beobachtet werden (Schema 2.55).

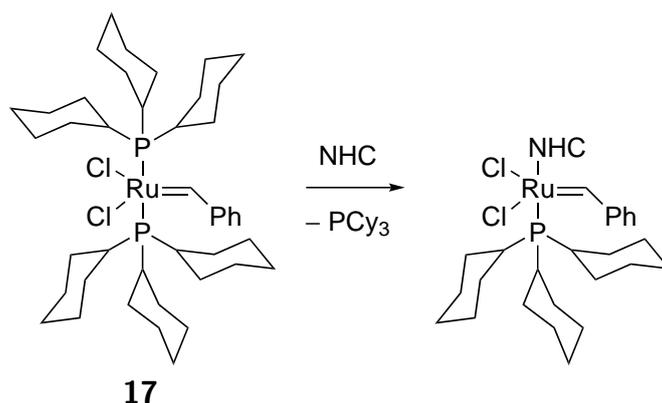


Schema 2.55

## 2.6 Synthese und Erprobung neuer rutheniumhaltiger Metathesekatalysatoren

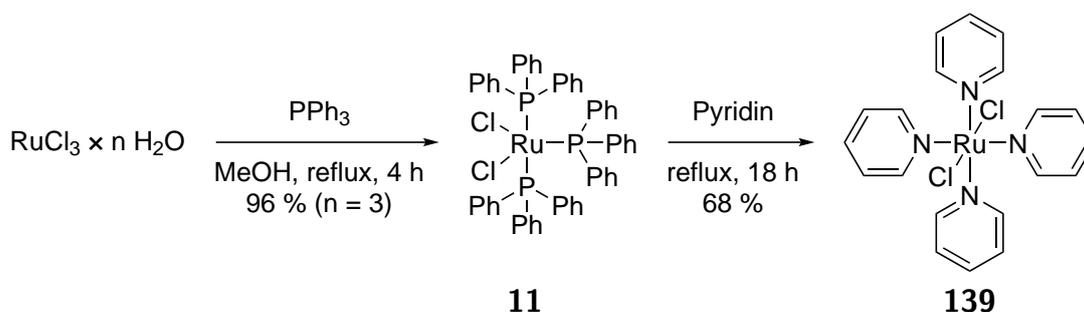
### 2.6.1 Alternative Synthesewege für Rutheniumkomplexe

Zur Herstellung von rutheniumbasierten-Metathesekatalysatoren wurden Versuche unternommen um neue Syntheserouten zu finden.<sup>[164]</sup> Die übliche Route zur Darstellung von Rutheniumkomplexen mit NHC-Liganden basiert meist darauf, dass ein *N*-heterocyclisches Carben *in situ* generiert und anschließend mit dem Grubbs-I-Katalysator (**17**) umgesetzt wird (Schema 2.56).



Schema 2.56

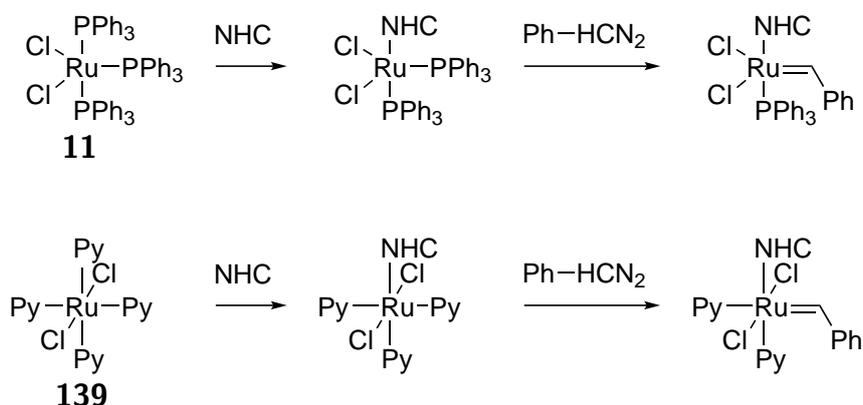
Problematisch ist allerdings die Tatsache, dass der Grubbs-I-Katalysator verhältnismäßig teuer ist und sich nur aufwendig herstellen lässt. Aus diesem Grund wurde nach anderen Darstellungsmöglichkeiten gesucht. Aus Ruthenium(III)chlorid-Hydrat wurden zwei Komplexe hergestellt, die als Ausgangspunkt dienen sollten (Schema 2.57).



Schema 2.57

Im ersten Schritt wurde  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  (**11**) durch die Reduktion von Ruthenium(III)-chlorid-Hydrat in bis zu 96% Ausbeute hergestellt.<sup>[165,166]</sup> Anschließend konnte durch einen Ligandenaustausch  $\text{RuCl}_2(\text{Py})_4$  (**139**) mit bis zu 68% Ausbeute isoliert werden.<sup>[167,168]</sup>

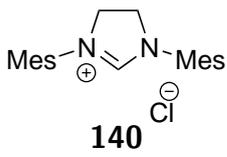
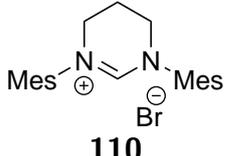
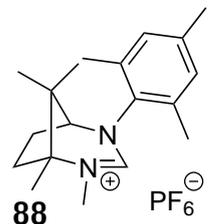
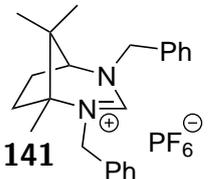
Die beiden Verbindungen sollten mit *N*-heterocyclischen Carbenen umgesetzt werden, um bei erfolgreicher NHC-Komplexbildung anschließend durch die Einführung eines Benzylidenliganden einen Grubbs-Metathesekatalysator zweiter oder dritter Generation zu erhalten (Schema 2.58). Die durchgeführten Versuche sind in Tabelle 2.9 aufgeführt.



Schema 2.58

## 2 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 2.9: Versuche zur Synthese von Rutheniumkomplexen.

| Eintrag | NHC-Vorstufe  | Ru-Quelle  | Lösungsmittel | T<br>[°C] | t<br>[h] |
|---------|---|--|---------------|-----------|----------|
| 1       |    | RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | Toluol        | 20        | 18       |
| 2       |   | RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | Toluol        | 60        | 16       |
| 3       |   | RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | Toluol        | 100       | 2        |
| 4*      |   | RuCl <sub>2</sub> (Py) <sub>4</sub>                | Pyridin       | 110       | 14       |
| 5       |   | RuCl <sub>2</sub> (Py) <sub>4</sub>                | Pyridin       | 110       | 8        |
|         |   |  |               |           |          |
| 6       |   | RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | Toluol        | 20        | 24       |
| 7       |   | RuCl <sub>2</sub> (Py) <sub>4</sub>                | Toluol        | 20        | 36       |
| 8       |   | RuCl <sub>2</sub> (Py) <sub>4</sub>                | Toluol        | 60        | 16       |
|         |   |  |               |           |          |
| 9       |  | RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | Toluol        | 20        | 24       |
| 10      |   | RuCl <sub>2</sub> (Py) <sub>4</sub>                | Toluol        | 20        | 36       |
|         |   |  |               |           |          |
| 11      |  | RuCl <sub>2</sub> (Py) <sub>4</sub>                | Pyridin*      | 110       | 8        |

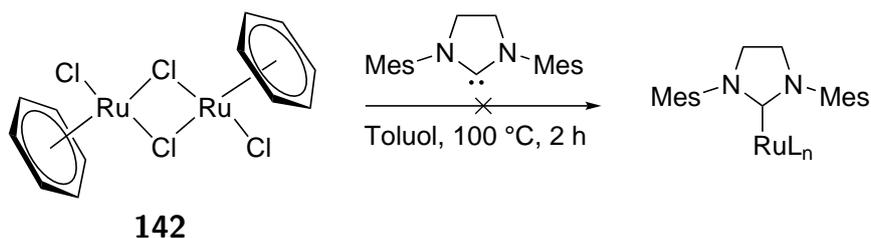
\* Anstatt KHMDS wurde K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> als Base verwendet.

Für die in Tabelle 2.9 aufgeführten Reaktionen wurden die NHC-Liganden immer vorher durch das Deprotonieren der Vorstufen mit KHMDS bei Raumtemperatur erhalten (Ausnahme: Eintrag 4 und 11). Die Rutheniumkomplexe wurden anschließend zur Lösung hinzugefügt. Es wurde ebenfalls versucht die Carbenvorstufen bei erhöhten Reaktionstemperaturen mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  zu deprotonieren, während der Ruthenium-Pyridin-Komplex **139** gleichzeitig in Lösung vorlag (Eintrag 4 und 11; Tab. 2.9). Damit sollte bezweckt werden, dass das gebildete Carben direkt mit dem Metallkomplex reagieren kann und möglichst keine Nebenreaktionen bei den hohen Temperaturen ablaufen. Alle Reaktionen wurden unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff durchgeführt.

$\text{RuCl}_2(\text{Py})_4$  war in Benzol, Toluol, THF, Dioxan und Cyclohexan auch bei Erwärmung oder Anwendung von Ultraschall nahezu unlöslich. Chloroform und Dichlormethan stellten sich als gute Lösungsmittel heraus, waren aber für die Reaktionen mit NHCs ungeeignet. In Pyridin war eine mäßige Löslichkeit für  $\text{RuCl}_2(\text{Py})_4$  zu erkennen, sodass darin einige Versuche erfolgten (Eintrag 4, 5 und 11; Tab. 2.9).

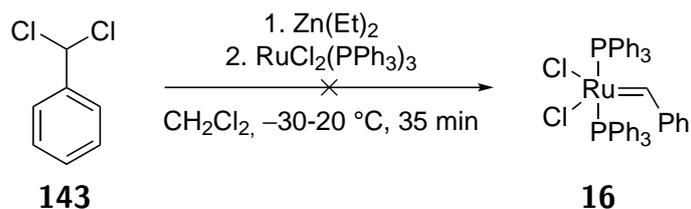
Am Ende der Reaktionszeit wurde das Lösungsmittel immer unter Schutzgas entfernt und der Rückstand in deoxygenierten Lösungsmitteln per NMR untersucht. Für das Carbenkohlenstoffatom bei Ru-NHC-Komplexen wird in der Literatur eine chemische Verschiebung von ungefähr 200-230 ppm angegeben.<sup>[169–173]</sup> Bei allen aufgenommenen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren waren in diesem Bereich keine Signale vorhanden, sodass die Reaktionen in Tabelle 2.9 als nicht erfolgreich gewertet werden können. Mögliche Ursachen könnten bei  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  ein sterisch zu stark abgeschirmtes Zentralatom sein. Bei  $\text{RuCl}_2(\text{Py})_4$  könnte die schlechte Löslichkeit ein weiteres Problem darstellen. Ob die NHCs zuverlässig mit Kaliumcarbonat in Pyridin hergestellt werden konnten ist unklar und somit vielleicht eine weitere Ursache. Es besteht zudem die Möglichkeit, dass gebildete Ru-NHC-Komplexe z. B. aus sterischen Gründen oder unter den vorliegenden Bedingungen nicht stabil sind und sofort weiterreagieren. Versuche in THF, bei tiefen Reaktionstemperaturen oder mit Kalium-*tert*-Butanolat als Base wurden nicht durchgeführt.

Mit der Rutheniumverbindung **142** konnte keine NHC-Komplexbildung beobachtet werden, nachdem das Carben zuvor durch Deprotonierung von **140** mit KHMDS bei Raumtemperatur hergestellt wurde (Schema 2.59).



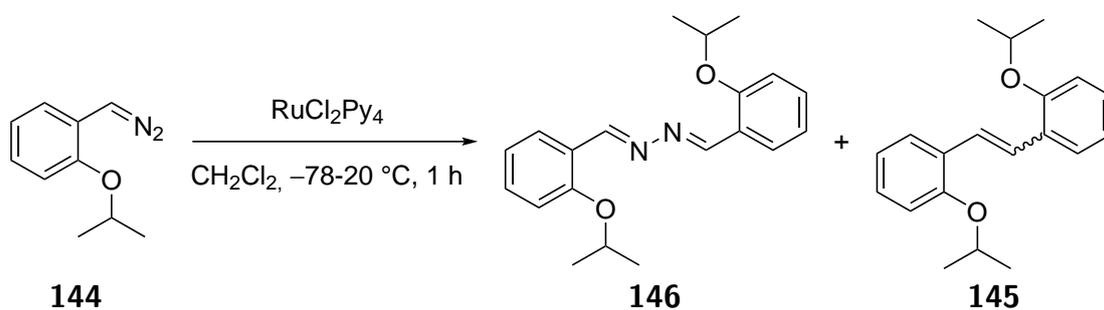
Schema 2.59

Bei der Reaktion von Benzalchlorid (**143**) und Diethylzink sollten intermediär ein Schrockcarben gebildet werden, welches im Anschluss mit  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  zur Vorstufe des Grubbs-I-Katalysators reagieren sollte (Schema 2.60).<sup>[174]</sup> Im NMR-Spektrum konnten keine Hinweise für die Bildung von **16** gefunden werden. Entweder war die Reaktion nicht erfolgreich oder das Produkt (**16**) ist zu instabil (in Synthesen wird es normalerweise ohne vorherige Isolation bei tiefen Temperaturen direkt weiter umgesetzt).<sup>[175]</sup>



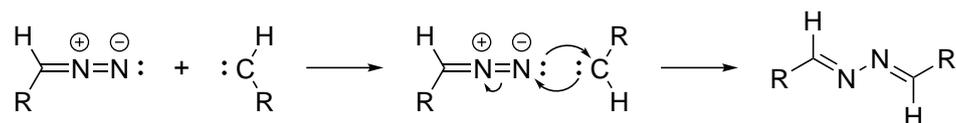
Schema 2.60

Bei der Reaktion von  $\text{RuCl}_2\text{Py}_4$  mit der Diazoverbindung **144** konnte kein Ru-NHC-Komplex erhalten werden (Schema 2.61). Nach der Aufarbeitung konnte das Edukt  $\text{RuCl}_2\text{Py}_4$  neben den Verbindungen **145** und **146** isoliert werden.



Schema 2.61

Das Olefin **145** ist höchstwahrscheinlich durch die Dimerisierung der *in situ* gebildeten Schrock-Carbene entstanden. Die Entstehung von **146** kann wahrscheinlich durch die Reaktion des Schrock-Carbens mit der Diazoverbindung **144** erklärt werden (Schema 2.62). Weil **146** leicht kristallisiert, konnte auch die Molekülstruktur der bisher unbekanntes gelben Verbindung aufgeklärt werden (Abb. 2.8).



Schema 2.62

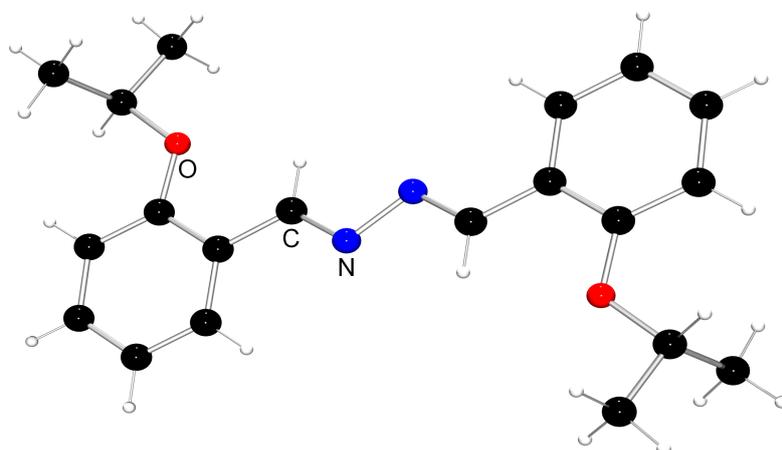
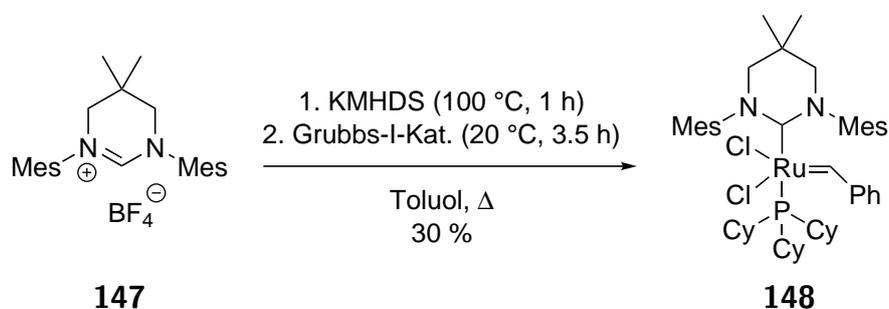


Abbildung 2.8: Molekülstruktur von **146**.

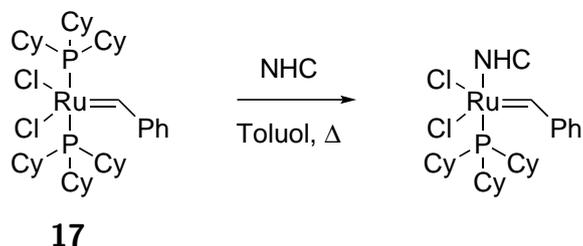
### 2.6.2 Synthese von achiralen Grubbs-II-Katalysatoren

Für die Synthese von Grubbs-II-Katalysatoren mit campherbasierten Carbenen sollten im Vorfeld die optimalen Reaktionsbedingungen und Aufarbeitungsmethoden ermittelt werden.<sup>[164]</sup> In der Literatur existiert ein Beispiel für einen Grubbs-II-Typ Katalysator, der mit einem sechsgliedrigen cyclischen NHC (**147**) hergestellt wurde (Schema 2.63).<sup>[176]</sup> Die verwendete Carbenvorstufe **147** hat durch die beiden Methylgruppen im Rückgrat eine strukturelle Ähnlichkeiten zu campherbasierten Carbenvorstufen. Der per NMR bestimmte Umsatz zu **148** lag bei 50-75 %. Isoliert wurde hingegen nur eine Ausbeute von 30 %. Bei der Aufarbeitung durch Säulenchromatographie sind signifikante Verluste durch Zersetzung aufgetreten.<sup>[176]</sup> Deswegen wurde nach Möglichkeiten gesucht, um keine chromatographische Reinigung durchführen zu müssen.



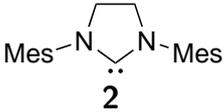
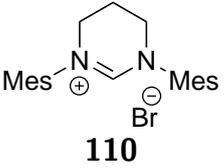
Schema 2.63

Die in Schema 2.64 abgebildete Reaktion wurde hierzu mit achiralen Carbenen durchgeführt und die Reaktionsbedingungen sowie die Aufarbeitung in Tabelle 2.10 zusammengefasst. SIMes (**2**) sowie das aus **110** durch Deprotonierung mit KHMDS erhaltene Carben wurden für die Versuchsreihe genutzt.



Schema 2.64

Tabelle 2.10: Reaktionsbedingungen und Aufarbeitung bei der Synthese von achiralen Grubbs-II-Katalysatoren.

| Eintrag        | NHC(-Vorstufe)*   | T<br>[°C] | t<br>[h] | Waschvorgang           |
|----------------|---|-----------|----------|------------------------|
| 1              | <br><b>2</b>   | 60        | 4        | -                      |
| 2              |   | 60        | 4        | MeOH, <i>n</i> -Pentan |
| 3              |   | 60        | 21       | MeOH                   |
| 4              | <br><b>110</b> | 20        | 67       | -                      |
| 5 <sup>a</sup> |   | 60        | 17       | MeOH                   |
| 6              |   | 60        | 17       | MeOH                   |
| 7              |   | 60        | 4        | 2-PrOH                 |
| 8 <sup>b</sup> |   | 80        | 0.5      | -                      |

\* Das NHC aus **110** wurde durch vorherige Deprotonierung mit KHMDS hergestellt.

<sup>a</sup> Anstatt KHMDS wurde KO<sup>t</sup>Bu zur Deprotonierung von **110** verwendet.

<sup>b</sup> Reaktion wurde in einem Gemisch aus THF und Benzol durchgeführt und anschließend mit Pyridin umgesetzt.

Die Reaktion von SIMes mit dem Grubbs-I-Katalysator wurden anfangs bei literaturähnlichen Bedingungen durchgeführt, um die Anzahl der verschiedenen Parameter einzuschränken (Eintrag 1 und 2; Tab. 2.10).<sup>[177]</sup> Alle Reaktionen wurden deshalb in Toluol durchgeführt (Ausnahme: Eintrag 8; Tab. 2.10). Nach Ende der Reaktion wurde immer unter Schutzgas filtriert, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand gegebenenfalls weiter aufgearbeitet. Bei der in Eintrag 1 beschriebenen Reaktion lag am Ende ein Gemisch aus 74 % Edukt (**17**) sowie 26 % Produkt (Grubbs-II) vor (Tab. 2.10). Beide Verbindungen lassen sich gut per NMR unterscheiden, weil die Wasserstoffatome am Benzyliden-Carbenkohlenstoffatom eine unterschiedliche chemische Verschiebung aufweisen (20.0 ppm für **17** und 19.2 ppm für Grubbs-II in CDCl<sub>3</sub>). Durch das Waschen mit Methanol und *n*-Pentan konnte zwar **17** aus dem Gemisch entfernt werden, aber der Verlust an Produkt war ebenfalls groß (Eintrag 2; Tab. 2.10). In *n*-Pentan ließ sich sowohl **17** als auch das Produkt gut lösen, weshalb es in den nachfolgenden Versuchen nicht weiter verwendet wurde. Nach dem Waschvorgang mit Methanol lag ein Gemisch aus 89 % Produkt und 11 % **17** vor (Eintrag 3; Tab. 2.10).

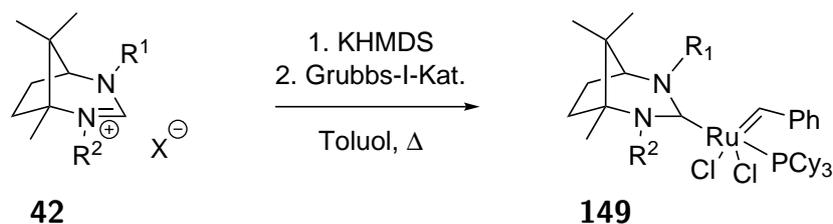
Die in Eintrag 4 beschriebene Reaktion ergab nur Spuren des Produkts. Eine Ursache könnte die niedrige Reaktionstemperatur sein. Die Carbenerzeugung bei den Einträgen 5 bis 7 (Tab. 2.10) wurde in Anlehnung an die Literatur<sup>[176]</sup> bei 60 °C durchgeführt. Nach 30 min wurde der Grubbs-I-Katalysator dann zum Gemisch hinzugefügt. Bei der im Eintrag 5 beschriebenen Reaktion konnte keine Produktbildung nachgewiesen werden (Tab. 2.10). Kalium-*tert*-butanolat könnte eine zu schwache Base sein. Die Reaktion aus Eintrag 6 zeigte nach der Aufarbeitung ebenfalls keine Produktbildung (Tab. 2.10).

Weil sich in Methanol, welches zum Waschen verwendet wurde, häufig nach einiger Zeit Kristalle an den Glaswänden bildeten, wurden diese untersucht. Die Kristall- oder Molekülstruktur konnte nicht durch Röntgendiffraktometrie aufgeklärt werden. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum fehlten die Signale der Benzyliden-Protonen. Dafür sind aber Signale im negativen Bereich der chemischen Verschiebung hinzugekommen, die auf ein Metallhydrid schließen lassen.<sup>[178,179]</sup> Die bei Eintrag 6 (Tab. 2.10) entstandenen Kristalle zeigten im IR-Spektrum eine intensive Adsorptionsbande bei 1907 cm<sup>-1</sup>, welche auf einen Carbonylliganden hindeutet. Diese Beobachtungen lassen sich durch die Bildung von Ruthenium-Komplexen mit Hydrid- und Carbonylliganden erklären. In der Literatur wurde die Bildung solcher Komplexe durch die Reaktion von primären Alkoholen mit Grubbs-Katalysatoren bereits beschrieben.<sup>[180,181]</sup> Für den Mechanismus gibt es Vorschläge.<sup>[182,183]</sup> Es muss davon ausgegangen werden, dass das Edukt **17** als auch das Produkt mit dem Alkohol eine Reaktion eingehen. Um Reaktionen der Metallkomplexe beim Waschen zu unterbinden, wurde deshalb ein Versuch mit 2-Propanol durchgeführt (Eintrag 7; Tab. 2.10). Geringe Mengen des Produkts konnten dabei im erhaltenen Gemisch nachgewiesen werden.

Eine weitere Vorgehensweise war die Deprotonierung der Carbenstufe in THF, um nach einer Stunde eine Lösung von **17** in Benzol zuzugeben (Eintrag 8; Tab. 2.10). Diese Mischung wurde für 30 Minuten bei 80 °C erhitzt und anschließend mit *n*-Pentan aufgearbeitet. Der erhaltene Rückstand wurde in Pyridin gerührt, um einen Grubbs-III-Typ-Katalysator zu erzeugen, der in *n*-Pentan ausgefällt werden sollte.<sup>[184]</sup> Es wurde nur ein Öl isoliert, in dem sich das gewünschte Produkt nicht per NMR nachweisen lies.

### 2.6.3 Synthese und Einsatz von Grubbs-II-Katalysatoren mit campherbasierten Carbenen

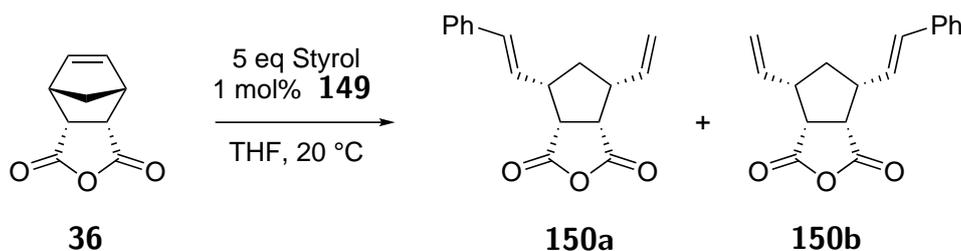
Nachdem die vorhergehenden Versuche zur Synthese von Ruthenium-NHC-Komplexen nicht erfolgreich waren oder nur geringe Mengen Produkt lieferten, wurden verschiedene Carbenvorstufen **42** nach der in Schema 2.65 abgebildeten Reaktion zu einem Grubbs-II-Katalysator **149** umgesetzt.<sup>[164]</sup>



Schema 2.65

Die Reinigung und Isolation der Metallkomplexe **149** erfolgte durch Säulenchromatographie über Kieselgel. Um dabei Zersetzungsreaktionen<sup>[176]</sup> zu minimieren, wurde das Kieselgel vorher über Nacht bei ca. 140 °C im Vakuum getrocknet und deoxygeniert. Auch die verwendeten Laufmittel, Mischungen aus *n*-Pentan und Diethylether, wurden vorher getrocknet und deoxygeniert. In *n*-Pentan können Olefine als Verunreinigungen vorhanden sein,<sup>[185]</sup> die während der Säulenchromatographie mit dem Rutheniumkomplex **149** reagieren und zur Zersetzung beitragen könnten. Deswegen wurde das *n*-Pentan mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure von Olefinen befreit,<sup>[185]</sup> bevor getrocknet und deoxygeniert wurde. Um den Kontakt mit Sauerstoff und Wasser weiter auszuschließen, wurde die Säulenchromatographie in einer mit Stickstoff gefüllten Glovebox durchgeführt. Diese sehr aufwendigen Vorkehrungen und die Aufarbeitung sollten dafür sorgen, dass auch empfindliche Metallkomplexe isoliert werden können. Außerdem muss **149** vom Grubbs-I-Katalysator abgetrennt werden, um bei Olefinmetathese-Reaktionen die Aktivität und Selektivität richtig beurteilen zu können. Des Weiteren ist es nötig freies Tricyclohexylphosphin vom Produkt zu trennen, weil es als Ligand fungieren kann und freie Koordinationsstellen besetzt, sodass die Aktivität abnimmt. Bei der Säulenchromatographie konnten die Ru-NHC-Komplexe meist als intensive braun-grüne Bande isoliert werden, der Grubbs-I-Katalysator wurde als dunkelrote Bande eluiert.

In Tabelle 2.11 sind die nach Schema 2.65 umgesetzten Carbenvorstufen dargestellt. Nach der Säulenchromatographie wurden die neu gebildeten Verbindungen in einer asymmetrischen Ringöffnungskreuzmetathese (Schema 2.66) getestet, der Fokus lag dabei auf der Enantioselektivität. Es wurde nicht auf vollständigen Umsatz von der *meso*-Verbindung **36** geachtet.

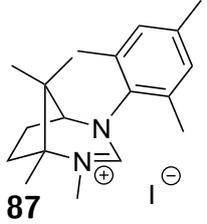
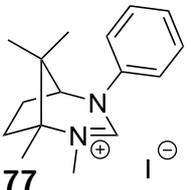
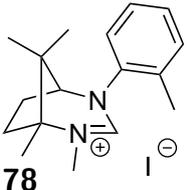
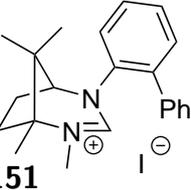
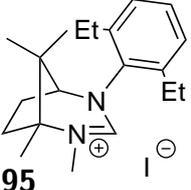


Schema 2.66

Der aus **87** hergestellte Katalysator konnte in THF ein Enantiomerenüberschuss von bis zu 31 % erzielen. In Dichlormethan und Toluol waren die Enantioselektivität niedriger. Die Ausbeute in Dichlormethan war am höchsten und in Toluol am geringsten (Eintrag 1-3; Tab. 2.11). Die beste Enantioselektivität in THF kann durch die Koordinationsfähigkeit dieses Lösungsmittel erklärt werden. Durch die Besetzung von freien Koordinationsstellen am Rutheniumatom wird das Substrat mit einer höheren Wahrscheinlichkeit in eine für die Enantioselektivität vorteilhafte Ausrichtung gebracht. Aus diesem Grund wurde in den nachfolgenden Versuchen vorwiegend THF verwendet. Die Polarität des Lösungsmittels hat für die Enantioselektivität eine untergeordnete Rolle, ist aber für die Initiierungsgeschwindigkeit von Grubbs-II-Katalysatoren entscheidend.<sup>[186]</sup> Die Steigerung der Katalysatorbeladung auf 5 mol% steigerte zwar die Ausbeute, die Enantioselektivität wurde aber geringer (Eintrag 4; Tab. 2.11). Möglicherweise ist durch die erhöhte Katalysatorbeladung das bereits mit Styrol einmal umgesetzte Edukt weiter umgesetzt worden (kinetische Racematspaltung), sodass die Enantioselektivität abnimmt. Erst eine Temperaturabsenkung auf 0 °C erhöhte den Enantiomerenüberschuss auf 35 %.

2 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 2.11: Synthese und Erprobung von campherbasierten Grubbs-II-Katalysatoren.

| Eintrag           | NHC-Vorstufe  | t [h] | Ausbeute von <b>150</b> [%] | ee [%]  | Haupt-enantiomer |
|-------------------|---|-------|-----------------------------|---------|------------------|
| 1                 | <br><b>87</b>    | 1     | 14                          | 31      | <b>150a</b>      |
| 2 <sup>a</sup>    |   | 1     | 16                          | 28      | <b>150a</b>      |
| 3 <sup>b</sup>    |   | 1     | 12                          | 26      | <b>150a</b>      |
| 4 <sup>c</sup>    |   | 1     | 35                          | 23      | <b>150a</b>      |
| 5 <sup>c, d</sup> |   | 1     | 8                           | 35      | <b>150a</b>      |
| 6                 | <br><b>77</b>    | 24    | Spuren                      | Racemat | -                |
| 7                 | <br><b>78</b>  | 24    | Spuren                      | Racemat | -                |
| 8                 | <br><b>151</b> | 24    | Spuren                      | Racemat | -                |
| 9                 | <br><b>95</b>  | 1.5   | 6                           | 24      | <b>150a</b>      |

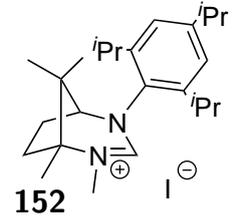
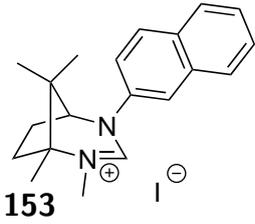
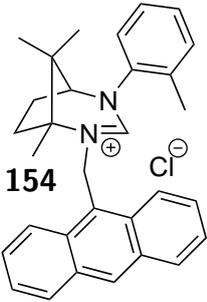
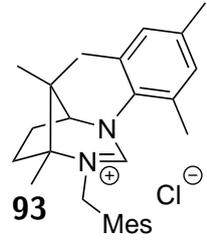
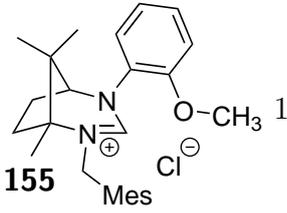
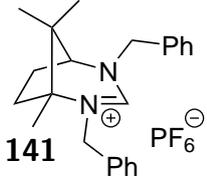
<sup>a</sup> Lösungsmittel: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

<sup>b</sup> Lösungsmittel: Toluol

<sup>c</sup> 5 mol% Katalysator

<sup>d</sup> T = 0 °C

2 Ergebnisse und Diskussion

| Eintrag         | NHC-Vorstufe  | t [h] | Ausbeute von <b>150</b> [%] | ee [%]  | Haupt-enantiomer |
|-----------------|---|-------|-----------------------------|---------|------------------|
| 10              |  <p><b>152</b></p>   | 24    | Spuren                      | Racemat | -                |
| 11 <sup>a</sup> |   | 1     | 3                           | Racemat | -                |
| 12 <sup>b</sup> |   | 1     | 3                           | Racemat | -                |
| 13              |  <p><b>153</b></p>   | 24    | Spuren                      | n. b.   | -                |
| 14 <sup>c</sup> |  <p><b>154</b></p>  | 2     | Spuren                      | Racemat | -                |
| 15              |  <p><b>93</b></p>  | 1     | 4                           | 9       | <b>150b</b>      |
| 16              |  <p><b>155</b></p> | 1     | 10                          | 17      | <b>150b</b>      |
| 17 <sup>c</sup> |  <p><b>141</b></p> | 1     | Spuren                      | n. b.   | -                |

<sup>a</sup> T = 40 °C

<sup>b</sup> T = 60 °C

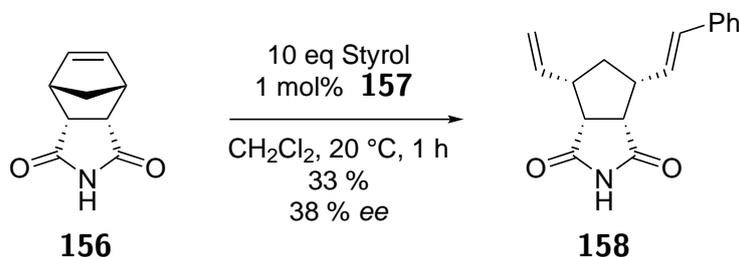
<sup>c</sup> Lösungsmittel: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Verfügt die Carbenvorstufe **42** am Aromatenseitenarm über keinen oder nur einen *ortho*-Substituenten, so sind die gebildeten Komplexe entweder nicht stabil oder in der Olefinmetathese nahezu inaktiv (Eintrag 6-8, 13 und 14; Tab. 2.11). Diese beiden Gründe treffen wahrscheinlich auch auf **141** zu (Eintrag 17; Tab. 2.11). Eventuell wird das Zentralatom sterisch nicht ausreichend abgeschirmt, wodurch Neben- und Zersetzungsreaktionen auftreten können. Ein weiterer Grund könnte die schlechte Eliminierung des Substrats sein. Eine Ausnahme bildet **155**, weil der daraus hergestellte NHC-Ligand über das Carbenkohlenstoff- und Sauerstoffatom koordinieren kann, sodass das Rutheniumatom vermutlich ausreichend abgeschirmt wird (Eintrag 16; Tab. 2.11).

Wird der sterische Anspruch des Aromaten von **87** (Mesitylen) auf **95** (2,6-Diethylbenzol) und **152** (1,3,5-Tri-*iso*-propylbenzol) gesteigert, so nimmt die Enantioselectivität und Aktivität stark ab (Eintrag 9-12; Tab. 2.11). Durch den hohen sterischen Anspruch von **152** sind selbst bei erhöhten Temperaturen nur geringe Umsätze zu beobachten (Eintrag 11 und 12; Tab. 2.11).

Wenn an beiden Stickstoffatomen sterisch anspruchsvolle Seitenarme vorhanden sind (Vergleich von **87** mit **93**) wird der Enantiomerenüberschuss geringer (Eintrag 1 und 15; Tab. 2.11). Außerdem ist zu beobachten, dass beim Austausch des Methylseitenarms das andere Enantiomer bevorzugt gebildet wird (Eintrag 1-5, 9, 15 und 16; Tab. 2.11).

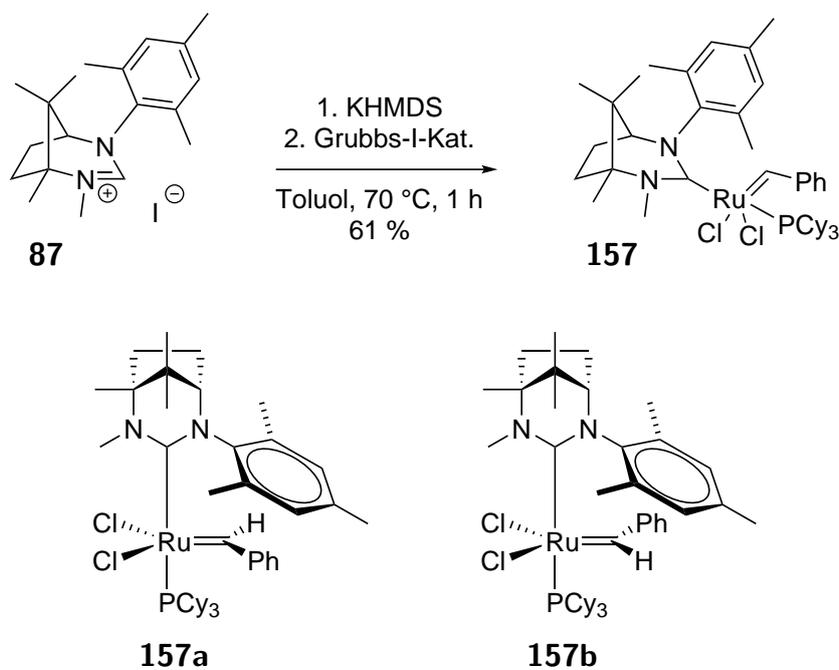
Bei der Umsetzung von **156** mit Styrol und **157** konnte das Produkt **158** nach einer Stunde in Dichlormethan mit 33 % Ausbeute isoliert werden (Schema 2.67). Der Enantiomerenüberschuss von **158** lag bei 38 % und ist mit den zuvor erzielten Selektivitäten vergleichbar.



Schema 2.67

## 2 Ergebnisse und Diskussion

Der Rutheniumkomplex **157** konnte in bis zu 61 % Ausbeute durch Säulenchromatographie isoliert werden (Schema 2.68). Das Vorliegen der Organometallverbindung wurde durch Massenspektrometrie und per NMR bestätigt. Im NMR-Spektrum von **157** erscheint das Wasserstoffatom am Carbenkohlenstoffatom des Benzylidenliganden nicht als Singulett (Abb. 2.9). Dies kann auf das Vorliegen von Atropisomeren zurückgeführt werden.<sup>[187]</sup> Aus der Literatur geht hervor, dass es zwischen dem aromatischen Seitenarm des NHC-Liganden und dem Benzylidenliganden zu  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen kommt und diese Konformation deswegen stark bevorzugt wird.<sup>[188,189]</sup> Die beiden Aromaten sind dabei koplanar angeordnet, sodass sich für **157** zwei mögliche Anordnungen (**157a** und **157b**) ergeben und somit zwei Signale erzeugt werden. Die Atropisomere liegen dabei in einem Verhältnis von 54:46 vor.



Schema 2.68

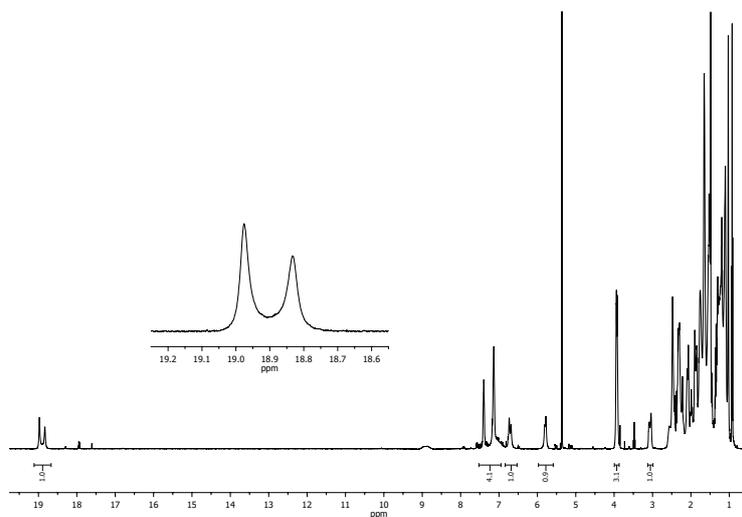
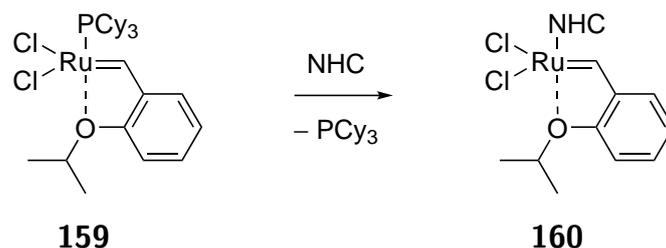


Abbildung 2.9:  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von **157** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

Bei den NMR-Messungen von **157** war bereits nach kurzer Zeit eine Zersetzung in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  wahrnehmbar, obwohl wasser- und sauerstofffrei gearbeitet wurde. Wegen der hohen Empfindlichkeit wurden die anderen hergestellten Grubbs Katalysatoren der zweiten Generation nicht weiter untersucht. Kristallisationsversuche von **157** waren nicht erfolgreich.

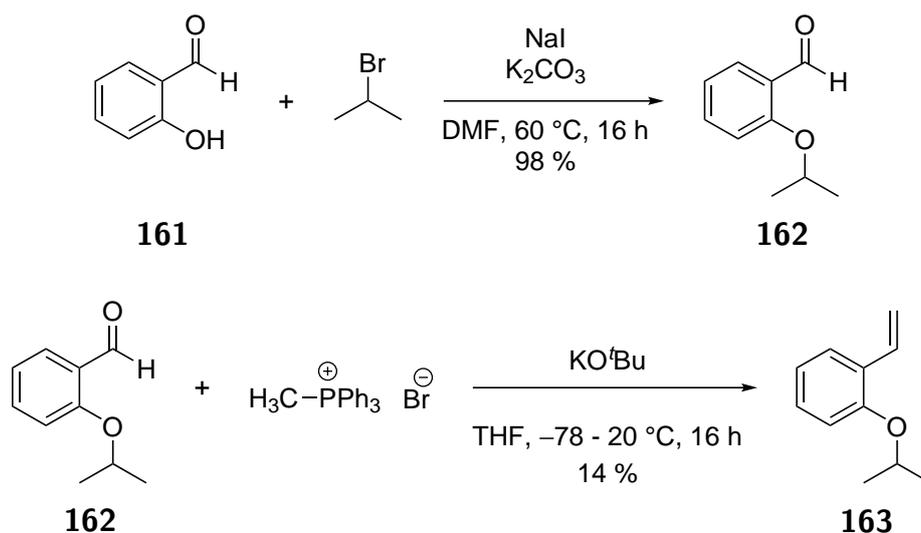
### 2.6.4 Synthese von Grubbs-Hoveyda-II-Katalysatoren mit campherbasierten Carbenen

In Bezug auf Stabilität und Isolierbarkeit sind Grubbs-Hoveyda-Katalysatoren den Grubbs-Katalysatoren überlegen. Deswegen wurde versucht diese Art von Metathesekatalysator mit campherbasierten Carbenen zu synthetisieren. Üblicherweise werden Grubbs-Hoveyda-II-Katalysatoren **160** durch Ligandenaustausch hergestellt. Dabei ersetzt ein NHC-Ligand das Phosphin (Schema 2.69).<sup>[76,190]</sup>



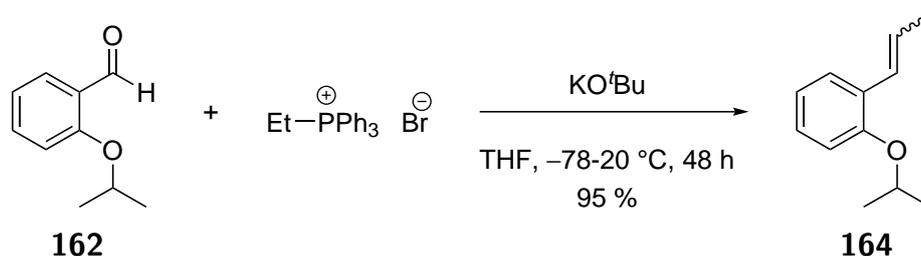
Schema 2.69

Weil der Grubbs-Hoveyda-I-Katalysator **159** allerdings sehr teuer ist, musste dieser zuvor aus dem Grubbs-I-Katalysator hergestellt werden. Dazu wurde das Styrolderivat **163** aus Salicylaldehyd **161** hergestellt (Schema 2.70).<sup>[191,192]</sup> Nach der Wittig-Reaktion konnte das Produkt mit nur 14 % Ausbeute isoliert werden. Außerdem neigt **163** zur Polymerisation und musste daher gekühlt und unter Schutzgas aufbewahrt werden.<sup>[192,193]</sup>



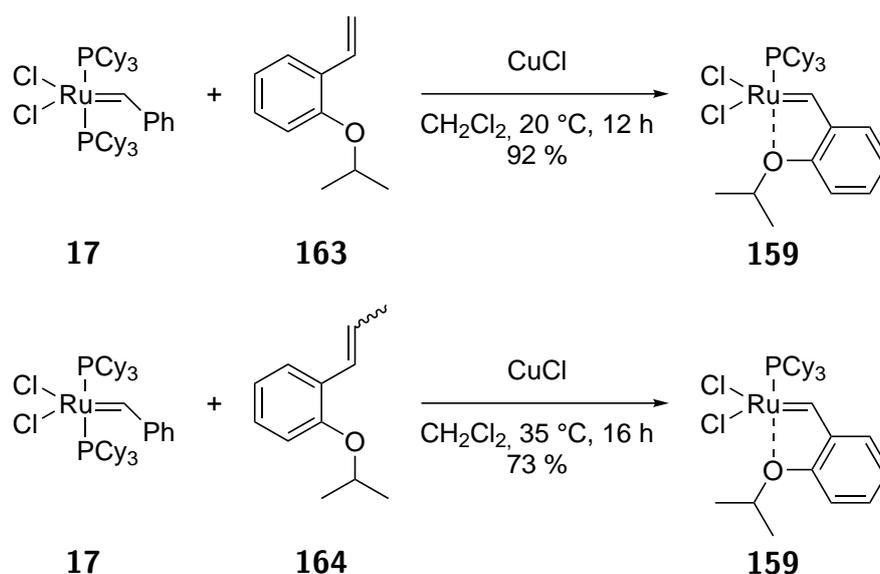
Schema 2.70

Die weniger zur Polymerisation neigende Variante **164** konnte mit 95 % Ausbeute isoliert werden (Schema 2.71).<sup>[193,194]</sup> Durch das Erhitzen von **164** mit *para*-Toluolsulfonsäure in Toluol konnte das Isomerenverhältnis des *E/Z*-Gemisches nicht zu Gunsten des *E*-Isomers verändert werden.<sup>[195]</sup>



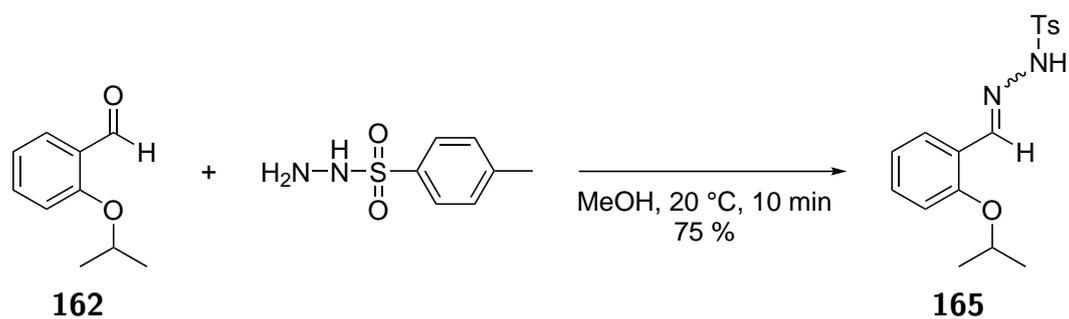
Schema 2.71

Die beiden Olefine wurden anschließend mit dem Grubbs-I-Katalysator umgesetzt. Der Zusatz von Kupfer(I)chlorid diente zur Komplexbildung mit dem freigesetzten  $\text{PCy}_3$ , um eine Rekoordination am Ruthenium zu verhindern und das Gleichgewicht auf die Seite der monosubstituierten Spezies zu verschieben.<sup>[196]</sup> Die Aufarbeitung von **159** erfolgte durch Säulenchromatographie und es konnten Ausbeuten von bis zu 92 % erzielt werden (Schema 2.72).



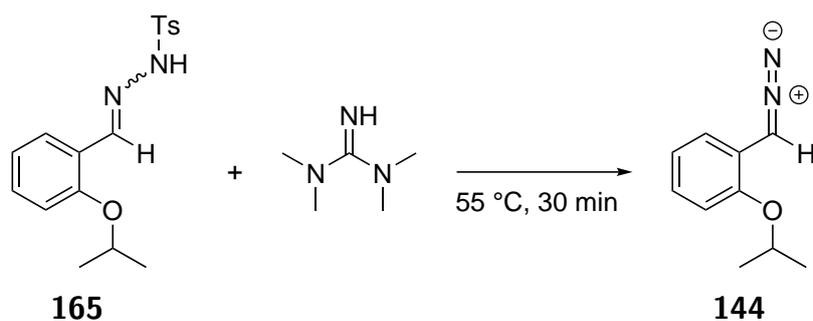
Schema 2.72

Eine andere Möglichkeit zur Darstellung von Grubbs-Hoveyda-II-Katalysatoren war die Verwendung des  $\text{PPh}_3$ -Analoga von **159**. Zur Synthese wurde **162** mit Tosylhydrazid umgesetzt, die Ausbeuten von **165** lagen bei bis zu 75 % (Schema 2.73).<sup>[196]</sup>

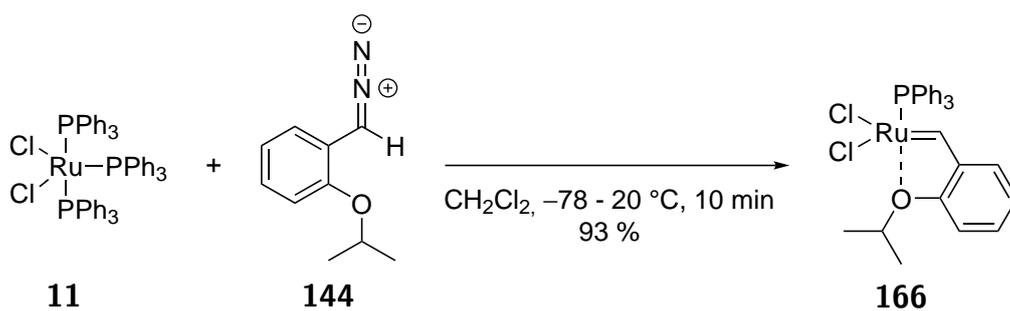


Schema 2.73

Aus **165** wurde durch eine Bamford-Stevens-Reaktion eine Diazoverbindung **144** hergestellt (Schema 2.74).<sup>[197]</sup> Diese wurde im Anschluss mit **11** umgesetzt, um **166** in bis zu 93 % Ausbeute zu erhalten (Schema 2.75).<sup>[196]</sup>



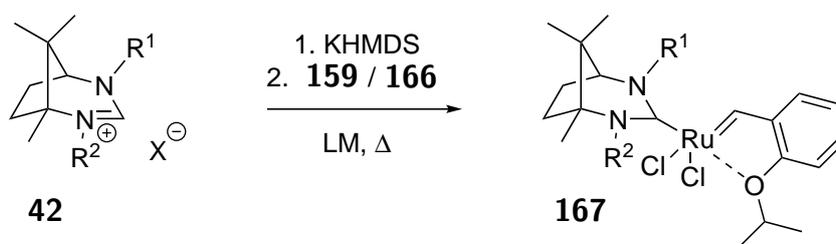
Schema 2.74



Schema 2.75

Der Vorteil von **166** im Vergleich zum Grubbs-Hoveyda-I-Katalysator **159** zeigt sich in mehreren Punkten. Die Synthese von **166** ist günstiger, weil kein teurer Grubbs-I-Katalysator eingesetzt werden muss. Zusätzlich lassen sich große Mengen durch die in Schema 2.75 beschriebene Reaktion herstellen. Ein weiterer Vorteil liegt in der Labilität des  $\text{PPh}_3$ -Liganden. Durch die schwächere Bindung zum Rutheniumatom (im Vergleich zu  $\text{PCy}_3$ ) lässt sich der Phosphinligand leichter durch ein *N*-heterocyclisches Carben ersetzen. In der Literatur wurde **166** schon mehrfach erfolgreich für die Synthese von Grubbs-Hoveyda-II-Katalysatoren genutzt.<sup>[190,192,198–201]</sup>

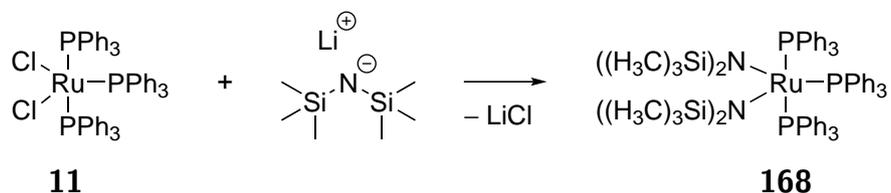
Für die Synthese der Metathesekatalysatoren mit campherbasierten Carbenliganden **167** wurde eine Reihe von Versuchen durchgeführt, um das ideale Lösungsmittel sowie die ideale Reaktionstemperatur und Reaktionsdauer zu ermitteln (Schema 2.76).



Schema 2.76

Mit **166** konnten höhere Ausbeuten erzielt werden als mit **159**. Aromatische Lösungsmittel (Benzol oder Toluol) haben sich im Vergleich zu THF und *n*-Hexan als besser erwiesen. Die Ausbeuten waren bei einer Reaktionstemperatur von 60–70 °C höher als bei Raumtemperatur oder –78 °C. Per NMR konnte festgestellt werden, dass mit steigender Reaktionsdauer auch der Umsatz steigt. Für die Reaktionsdauer wurde deshalb 16 Stunden gewählt.

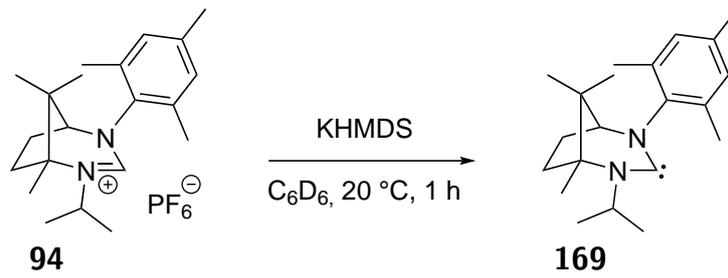
Weil sechsgliedrige NHCs in aliphatische C–H-Bindungen insertieren können,<sup>[202,203]</sup> wurde Benzol bevorzugt verwendet, um Nebenreaktionen zu unterbinden. Die Deprotonierung der Carbenvorstufen wurde mit KHMDS durchgeführt. Mit KO<sup>t</sup>Bu wurden nur Spuren des Produkts gebildet, weil der pK<sub>s</sub>-Wert der Base für die Carbenvorstufen wahrscheinlich nicht ausreichend hoch ist. Problematisch ist bei KHMDS jedoch, dass bereits bei Raumtemperatur eine Zersetzung von **166** per NMR beobachtet werden kann. Dies trifft auch für den Grubbs-I-Katalysator zu. In der Literatur wird beschrieben das LiHMDS mit RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> durch den Austausch der Chloridliganden zu **168** reagiert (Schema 2.77).<sup>[204]</sup> Allerdings werden keine analytischen Daten oder Beweise bereitgestellt. Zu einer ähnlichen Reaktion könnte es eventuell auch mit **166** oder dem Grubbs-I-Katalysator kommen und in nachfolgenden Schritten zur Zersetzung führen.



Schema 2.77

Aus diesem Grund muss sichergestellt werden, dass das KHMDS möglichst vollständig mit der Carbenvorstufe reagiert, bevor der Rutheniumkomplex zugegeben wird. Mit reinem Hexamethylsilazan und **166** konnte keine Zersetzung in Benzol beobachtet werden. In einer NMR-Untersuchung wurde festgestellt, dass **94** in Benzol bereits nach einer Stunde bei Raumtemperatur vollständig zum NHC **169** umgesetzt wurde (Schema 2.78). Das Carbenkohlenstoffatom zeigte eine chemische Verschiebung von 241.1 ppm in deuteriertem Benzol (Abb. 2.10) und liegt damit im Bereich der Literaturangaben für sechsgliedrige NHCs.<sup>[32,205,206]</sup>

## 2 Ergebnisse und Diskussion



Schema 2.78

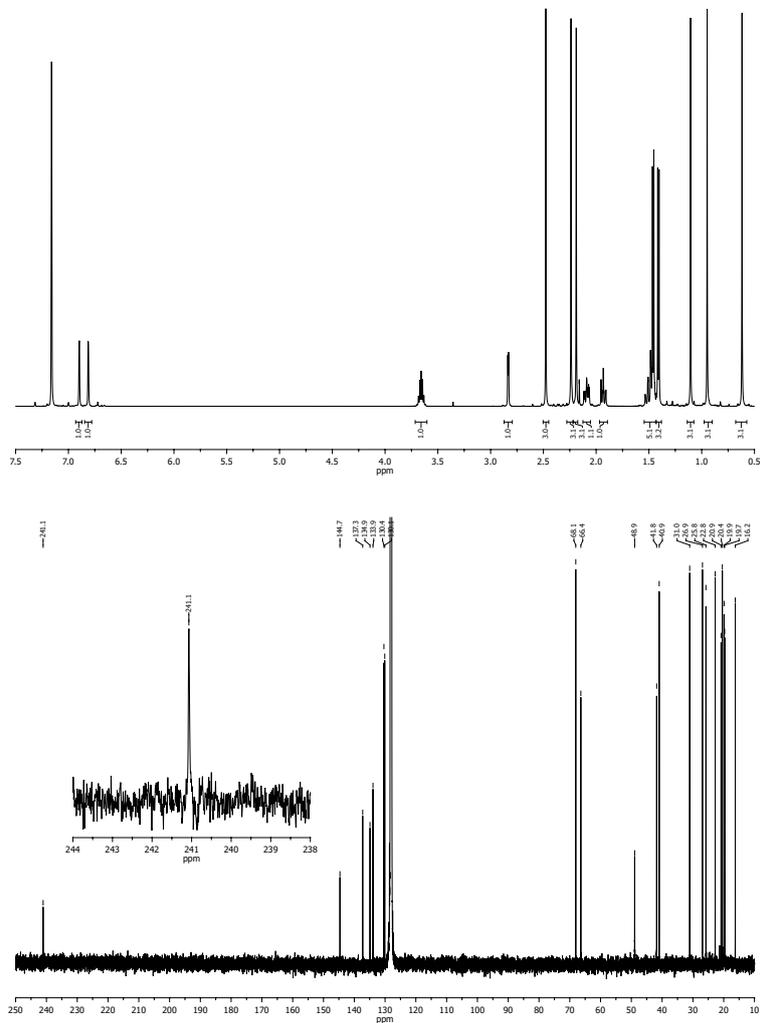


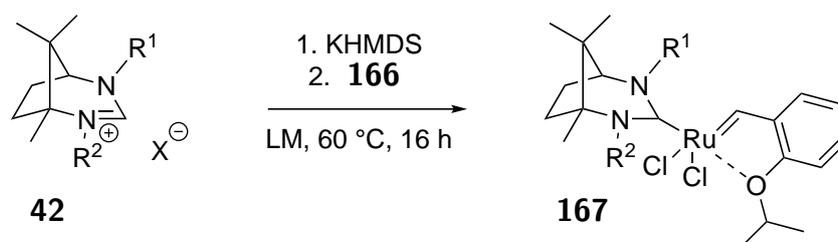
Abbildung 2.10:  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum von **169** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

## 2 Ergebnisse und Diskussion

Die Isolation der Metathesekatalysatoren erfolgte chromatographisch. Für die stationäre Phase wurden Aluminiumoxid, Kieselgel und Reversed Phase Kieselgel (RP-8) getestet. Die besten Ergebnisse wurden mit Kieselgel erzielt. Reversed Phase Kieselgel (RP-8) war ebenfalls gut geeignet. Als mobile Phase haben sich Mischungen aus *n*-Pentan und Diethylether bewährt. Die Metallkomplexe erschienen während der Chromatographie als hellgrüne Banden (Abb. 2.11) und konnten anschließend als hellgrüne Feststoffe isoliert werden. In Tabelle 2.12 sind die nach Schema 2.79 hergestellten Metallkomplexe zusammengefasst.



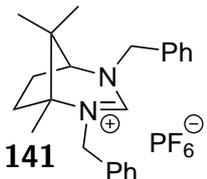
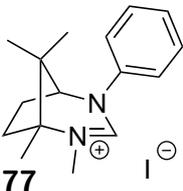
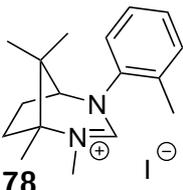
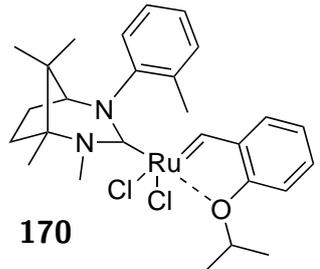
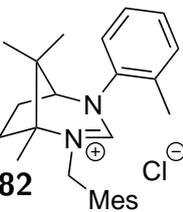
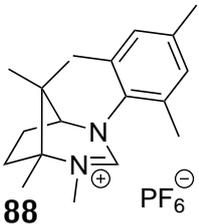
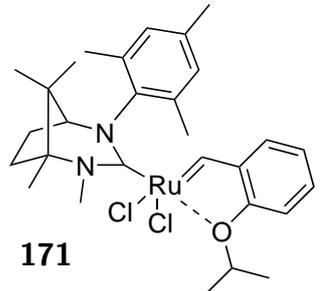
Abbildung 2.11: Hellgrüne Bande eines Grubbs-Hoveyda-II-Katalysators (**167**) bei der Säulenchromatographie.



Schema 2.79

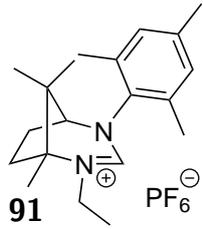
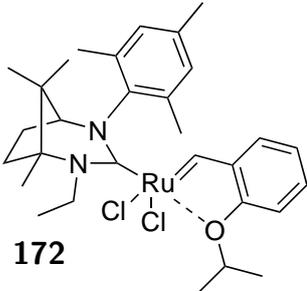
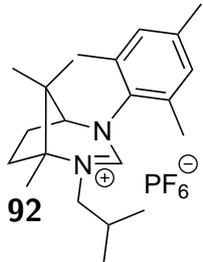
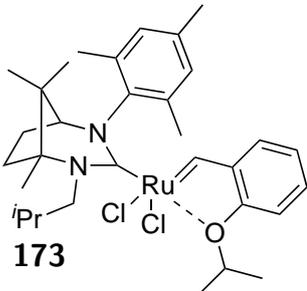
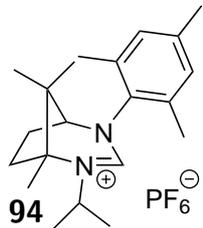
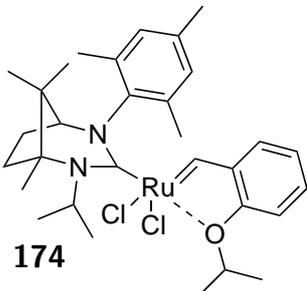
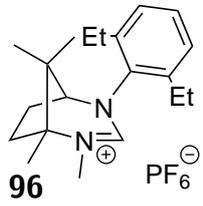
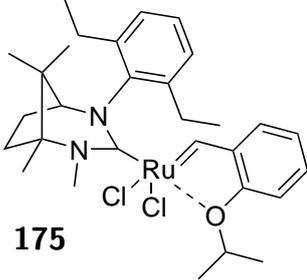
2 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 2.12: Synthesen von campherbasierten Grubbs-Hoveyda-II-Komplexen.

| Eintrag        | NHC-Vorstufe   | Lösungsmittel | Ru-Komplex   | Ausbeute [%] |
|----------------|--|---------------|--|--------------|
| 1              |  <p><b>141</b></p>  | Toluol        | -  | -            |
| 2              |  <p><b>77</b></p>   | Benzol        | -  | -            |
| 3              |  <p><b>78</b></p>  | Toluol        |  <p><b>170</b></p>  | 18           |
| 4 <sup>a</sup> |  <p><b>82</b></p> | Benzol        | -  | -            |
| 5              |  <p><b>88</b></p> | Benzol        |  <p><b>171</b></p> | 27           |

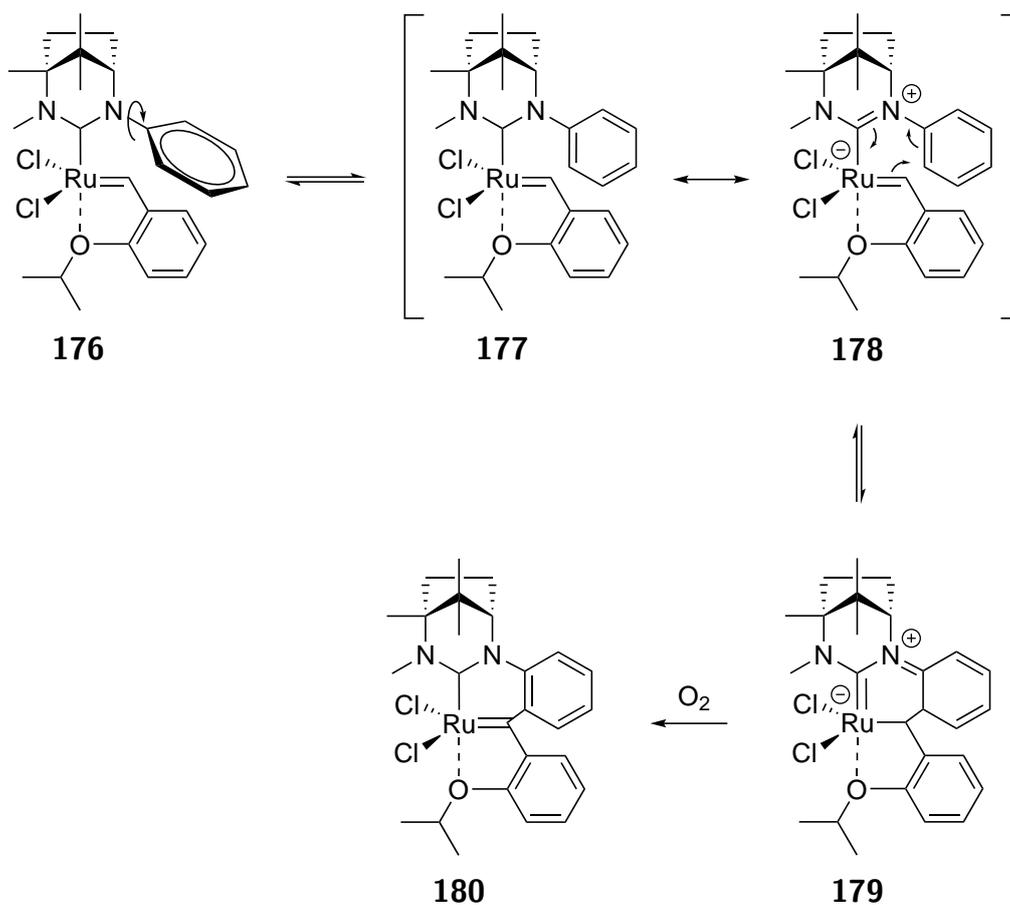
<sup>a</sup> Anstatt **166** wurde der Grubbs-Hoveyda-I-Katalysator verwendet.

## 2 Ergebnisse und Diskussion

| Eintrag        | NHC-Vorstufe   | Lösungsmittel | Ru-Komplex   | Ausbeute [%] |
|----------------|--|---------------|--|--------------|
| 6              | <br><b>91</b>   | Toluol        | <br><b>172</b>   | 11           |
| 7 <sup>a</sup> | <br><b>92</b>  | Toluol        | <br><b>173</b>  | n. b.        |
| 8              | <br><b>94</b> | Benzol        | <br><b>174</b> | 48           |
| 9              | <br><b>96</b> | Benzol        | <br><b>175</b> | 36           |

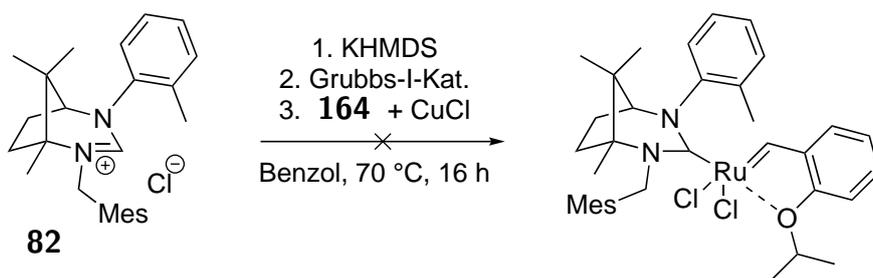
<sup>a</sup> T = 100 °C. Das Produkt konnte nicht isoliert werden.

Bei Carbenvorstufen mit sterisch wenig anspruchsvollen Seitenarmen konnten keine NHC-Komplexe isoliert werden (Eintrag 1 und 2; Tab. 2.12). Durch die geringe sterische Abschirmung des Rutheniumatoms sind Zersetzungsreaktionen wahrscheinlich. Denkbar wäre bei der Synthese mit **77**, dass eventuell der Komplex **176** gebildet wird und im Anschluss direkt weiterreagiert (Schema 2.80). Dabei kann die Phenylgruppe durch das Fehlen eines *ortho*-Substituenten frei rotieren, sodass eine koplanare Anordnung mit dem Schrock-Carben eingenommen werden kann (**177**). Durch die Umlagerung der drei Doppelbindungen in der sechsgliedrigen mesomeren Grenzstruktur **178** kann **179** entstehen. Bei Kontakt mit Sauerstoff erfolgt eine Rearomatisierung des Phenyl-Seitenarms, sodass es zur irreversiblen Bildung von **180** kommt. Dieser Reaktionsmechanismus und das entstehende Produkt wurde für fünfgliedrige NHCs bereits in der Literatur beschrieben.<sup>[207]</sup> Eine ähnliche Zersetzungsreaktion wäre auch bei den hergestellten Grubbs-II-Katalysatoren denkbar.<sup>[208–210]</sup> Denkbar wäre bei sterisch wenig gehinderten NHCs aber auch eine Dimerisierung, sodass kein NHC-Komplex mehr durch Ligandenaustausch gebildet werden kann.



Schema 2.80

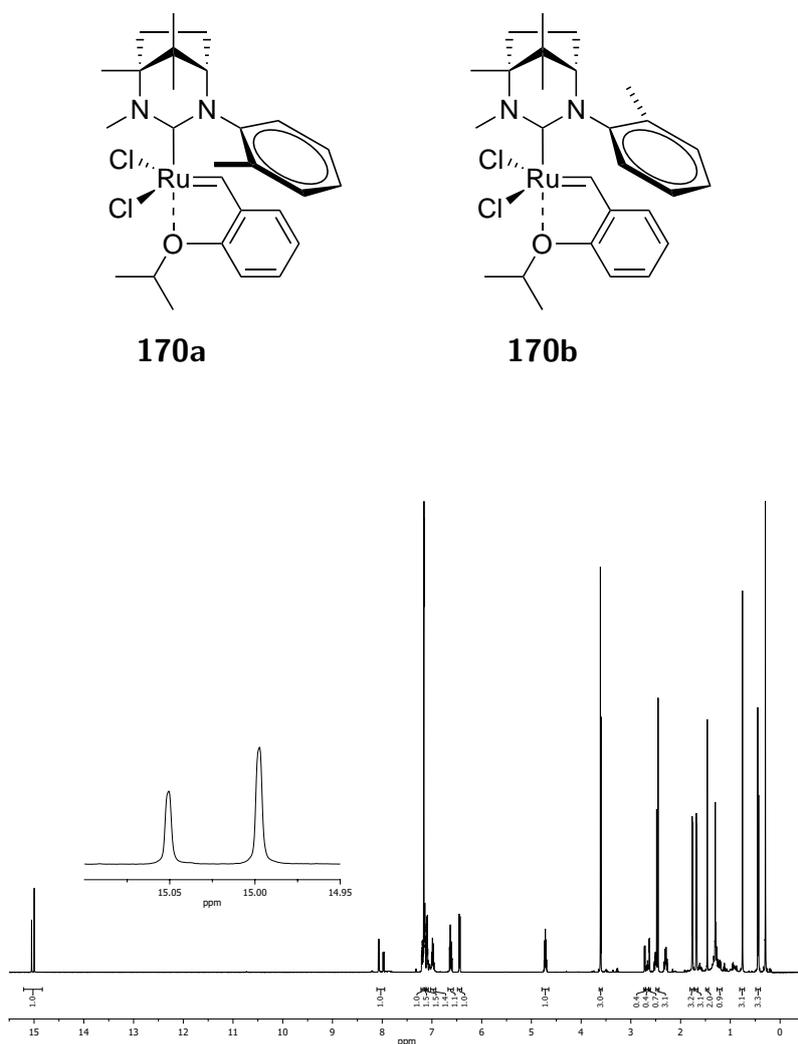
Mit **82** als Carbenvorstufe konnte per NMR keine Reaktion zum NHC-Metallkomplex beobachtet werden. Auch mit der in Schema 2.81 abgebildeten Reaktion konnte nicht das gewünschte Produkt hergestellt werden (Eintrag 4; Tab. 2.12). Dabei sollte zuerst ein Grubbs-Katalysator der zweiten Generation synthetisiert und anschließend mit **164** und Kupfer(I)chlorid zu einem Grubbs-Hoveyda-II-Katalysator umgesetzt werden. Der verhältnismäßig hohe sterische Anspruch des Carbens mit dem Isoduren-Seitenarm könnte ein Grund für das Ausbleiben der Komplexbildung sein.



Schema 2.81

Bei der in Eintrag 7 (Tab. 2.12) beschriebenen Reaktion konnte das Produkt zwar nachgewiesen werden, allerdings gelang es nicht dieses von dem Edukt und anderen Verunreinigungen durch Säulenchromatographie abzutrennen. Die durch Säulenchromatographie isolierbaren Komplexe konnten in Ausbeuten von 11 bis 48 % erhalten werden (Eintrag 3, 5, 6 und 9; Tab. 2.12). Bei der Synthese von **174** zeigte sich, dass die Reinheit der Carbenvorstufe und von **166** entscheidend für eine hohe Ausbeute ist.<sup>[211]</sup>

Bei den Verbindungen **171**, **172**, **174** und **175** erscheint das Wasserstoffatom am Carbenkohlenstoffatom des Hoveyda-Liganden bei einer chemischen Verschiebung von ca. 16.4-16.5 ppm als Singulett im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ). Bei **170** liegt die chemische Verschiebung dieses Wasserstoffatoms bei ca. 15.0 ppm, außerdem treten zwei Signale auf (Abb. 2.12). Die Beobachtung der zwei Signale lässt auf die Existenz von zwei Atropisomeren schließen,<sup>[187]</sup> welche wahrscheinlich durch eine eingeschränkte Drehbarkeit der N-*ortho*-Tolyl-Bindung entstehen (**170a** und **170b**). Es wird davon ausgegangen, dass die beiden Aromaten sich wegen Wechselwirkungen auf der gleichen Seite befinden. Die zwei verschiedenen Orientierungen liegen in einem Verhältnis von 38:62 vor. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sind durch die unterschiedlichen Orientierungen ebenfalls einige Signale (z. B. die beiden Carbenkohlenstoffatome) geteilt.

Abbildung 2.12:  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum von **170** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

Komplex **171** zeigte bei Cyclovoltametrie-Messungen in Dichlormethan einen reversiblen Redox-Übergang. Das Redoxpotential liegt bei 0.362 V (Ferrocen als Referenzsubstanz; Abb. 2.13). Dieser Wert deutet, im Vergleich zu einem anderen, in der Literatur beschriebenen Grubbs-Hoveyda-II-Katalysator mit einem elektronenarmen sechsgliedrigem NHC,<sup>[212]</sup> auf eine höhere Elektronendichte am Zentralatom hin. Das gemessene Redoxpotential liegt auch unter dem Redoxpotential des Grubbs-I-Katalysators (0.585 V) und des Grubbs-Hoveyda-II-Katalysators (0.850 V).<sup>[213]</sup> Dies kann als Bestätigung für eine gesteigerte  $\sigma$ -Donorfähigkeit der campherbasierten NHCs im Vergleich zu fünfgliedrigem NHCs gewertet werden.

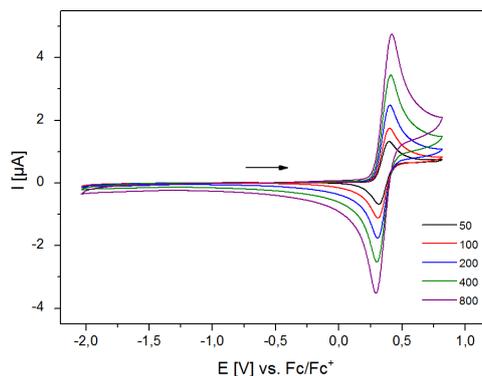


Abbildung 2.13: Cyclovoltogramme von **171** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei unterschiedlichen Scangeschwindigkeiten in Millivolt pro Sekunde.

Durch langsames, über die Gasphase eindiffundierendes *n*-Pentan in eine Benzollösung von **171** konnten Kristalle gewonnen werden. Diese Kristalle erlaubten es die Molekülstruktur von **171** per Röntgendiffraktometrie aufzuklären (Abb. 2.14). Das Rutheniumatom wird dabei verzerrt trigonal-bipyramidal koordiniert, einige Bindungslängen und Winkel sind in Tabelle 2.13 zusammengefasst. Die Molekülstruktur zeigt, dass sich die Konformation des NHC-Liganden im Vergleich zur Carbenstufe (**88**, Abb. 2.2) in Bezug auf den aromatischen Seitenarm nicht signifikant geändert hat. Der NHC-Ligand ist in Komplex **171** so ausgerichtet, dass die beiden aromatischen Ringe sich auf derselben Seite befinden. Dabei spielen  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den beiden aromatischen Ringen und der  $\text{Ru}=\text{CH}$ -Bindung wahrscheinlich die entscheidende Rolle. Der  $\text{N}-\text{C}-\text{N}$ -Winkel von  $123.00(19)^\circ$  bei der Carbenstufe hat sich um  $8^\circ$  auf  $115.0(6)^\circ$  bei dem Komplex verkleinert, bei Metallkomplexen mit campherbasierten NHCs werden in der Literatur ähnliche Werte beschrieben.<sup>[214]</sup> Der Winkel zwischen  $\text{C}1-\text{Ru}1-\text{C}20$  ist mit  $105.6(3)^\circ$  etwas größer als  $102.7(1)^\circ$  bei einem Komplex mit Imidazolinium basierten Mesityl-Methyl substituierten NHC-Liganden.<sup>[215]</sup> Der Wert ist mit  $105.12(11)^\circ$  bei einem 1,3-Dimesityl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin-2-yliden basierten Komplex vergleichbar.<sup>[216]</sup> Die Ursache für den größeren  $\text{C}1-\text{Ru}1-\text{C}20$ -Winkel ist wahrscheinlich die größere sterische Abstoßung im Vergleich zu Fünfring-basierten NHCs, weil der Mesitylseitenarm durch den vergrößerten  $\text{N}-\text{C}-\text{N}$ -Winkel stärker in die Richtung des Zentralatoms gerichtet ist.

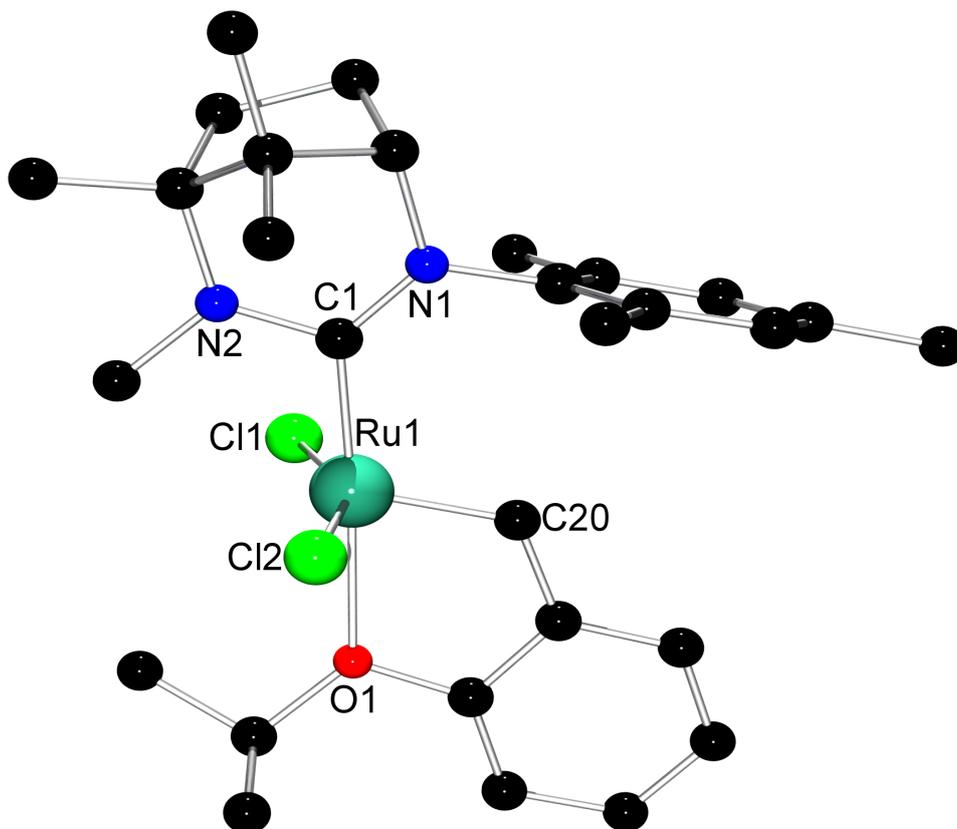


Abbildung 2.14: Molekülstruktur von **171**, die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht aus der Darstellung entfernt.

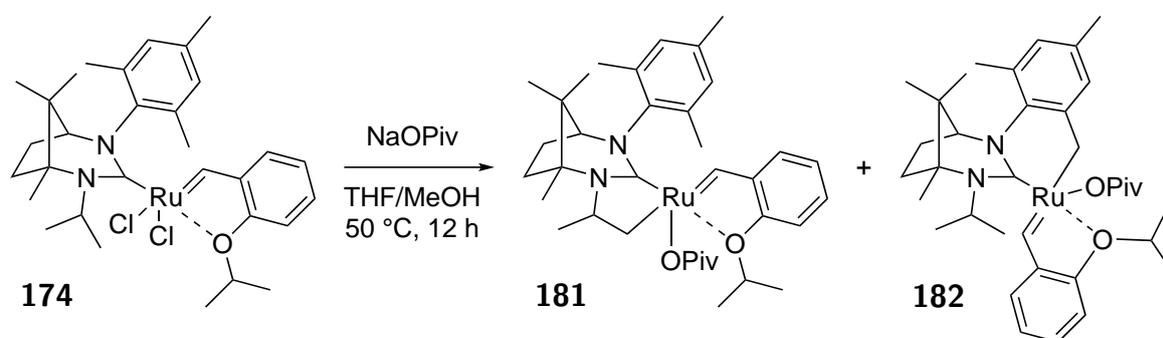
Tabelle 2.13: Ausgewählte Bindungslängen und Winkel von **171**.

|                    |            |           |             |            |          |
|--------------------|------------|-----------|-------------|------------|----------|
|                    | Ru1–C20    | Ru1–C1    | Ru1–O1      | Ru1–Cl2    | Ru1–Cl1  |
| Bindungslänge [Å]  | 1.826(6)   | 1.979(7)  | 2.301(5)    | 2.3368(19) | 2.344(2) |
|                    | C20–Ru1–C1 | C1–Ru1–O1 | Cl2–Ru1–Cl1 | N1–C1–N2   |          |
| Bindungswinkel [°] | 105.6(3)   | 176.3(2)  | 154.69(7)   | 115.0(6)   |          |

Die isolierten campherbasierten Grubbs-Hoveyda-II-Katalysatoren sind als Feststoff über einen Zeitraum von mehreren Tag sauerstoff- und wasserbeständig, sodass die Handhabung nicht zwingend unter Schutzgas erfolgen muss.

### 2.6.5 Synthese eines Rutheniumkomplexes mit cyclometallictem NHC-Liganden

Olefinmetathesereaktionen, die eine hohe *Z*-Selektivität oder eine hohe Enantioselektivität erfordern, lassen sich gut mit Rutheniumkomplexen durchführen, wenn diese über einen cyclometallicten NHC-Liganden verfügen.<sup>[86,217]</sup> Dadurch entsteht ein chirales Rutheniumatom. Zur Erprobung dieses Konzepts sollte der Olefinmetathesekatalysator **174** in einen Rutheniumkomplex mit einem chelatisierendem NHC-Liganden umgewandelt werden. Durch die Zugabe von Natriumpivalat sollte eine C–H-Aktivierung erfolgen, sodass einer der NHC-Seitenarme durch eine kovalente Bindung mit dem Rutheniumatom verbunden sein sollte (mögliche Reaktion und Produkte: Schema 2.82).



Schema 2.82

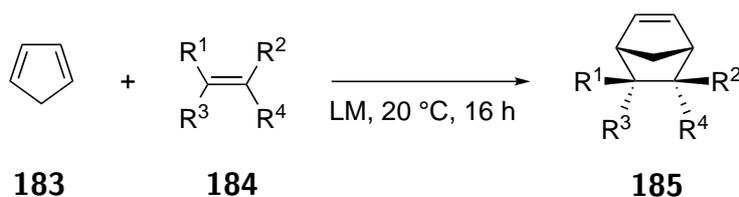
Bei der Umsetzung von **174** mit Natriumpivalat konnte eine Farbänderung von grün (Start) nach orange (Ende) beobachtet werden. Nach der Aufarbeitung konnten per NMR keine Hinweise erhalten werden, ob durch die Reaktion das gewünschte Produkt gebildet wurde. Per Massenspektrometrie konnte in dem Gemisch mehrere Peaks im Bereich der Molekülmasse (662.3021 u) von **181** bzw. **182** identifiziert werden, allerdings liefert dies keine verlässliche Aussage.

Damit die hypothetische, in Schema 2.82 beschriebene Reaktion abläuft, müssen sich die Methylgruppen der NHC-Seitenarme nah genug am Rutheniumatom befinden. Ist die Ausrichtung des Mesitylen-Seitenarms bei **174** mit der Ausrichtung in der Molekülstruktur von **171** vergleichbar (Abb. 2.14), so wird wahrscheinlich keine C–H-Aktivierung möglich sein. Ist der *iso*-Propylseitenarm am Stickstoffatom durch die benachbarte Methylgruppe im NHC-Rückgrat in seiner Drehbarkeit eingeschränkt, so könnte ebenfalls keine geeignete Ausrichtung für die Ausbildung einer kovalenten Bindung zum Metallatom eingenommen werden.

Das aus der Reaktion erhaltene Gemisch wurde zur genaueren Untersuchung einer säulenchromatographischen Trennung unterzogen. Weil Verbindungen dieses Typs für ihre Sauerstoffempfindlichkeit bekannt sind,<sup>[86]</sup> wurde die Trennung, wie in Abschnitt 2.6.3 beschrieben, innerhalb der Glovebox durchgeführt. Es wurden nur Zersetzungsprodukte eluiert, sodass keine weiteren Versuche in diese Richtung unternommen wurden.

### 2.6.6 Substratsynthese für die Olefinmetathese

Um die neuen Katalysatoren bezüglich ihrer Enantioselektivität bei der asymmetrischen Ringöffnungskreuzmetathese zu testen, wurden *meso*-Olefine nach der in Schema 2.83 gezeigten Methode hergestellt. Dabei wurde frisch gecracktes Cyclopentadien **183** mit einem Dienophil **184** in einer Diels-Alder-Reaktion zu einem *meso*-Olefin **185** umgesetzt. Die so erhaltenen Produkte sind in Tabelle 2.14 zusammengefasst.

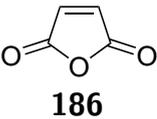
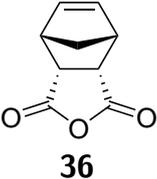
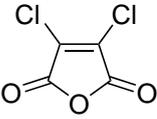
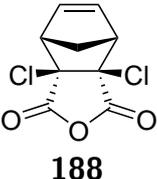
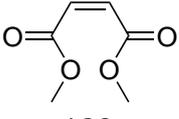
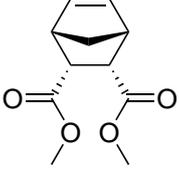
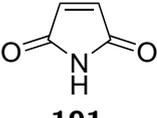
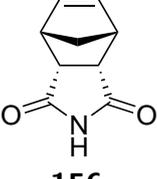
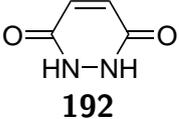
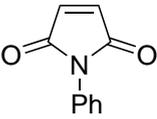
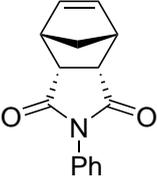


Schema 2.83

Die Reaktionen wurden entweder in Toluol, Diethylether oder, bei dem flüssigen Dienophil **189**, ohne Lösungsmittel durchgeführt. Nach 16 Stunden Reaktionsdauer wurde aufgearbeitet (Ausnahme: Eintrag 4; Tab. 2.14).

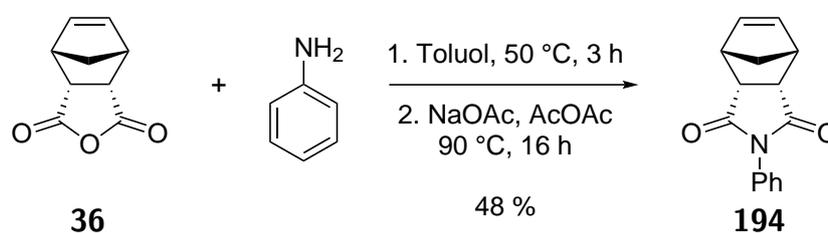
2 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 2.14: Synthese der *meso*-Olefine **185** mit verschiedenen Dienophilen.

| Eintrag | Dienophil   | Produkt   | Lösungsmittel | Ausbeute [%] |
|---------|---|---|---------------|--------------|
| 1       | <br><b>186</b>   | <br><b>36</b>    | Toluol        | 99           |
| 2       | <br><b>187</b>   | <br><b>188</b>   | Toluol        | 92           |
| 3       | <br><b>189</b>  | <br><b>190</b>  | -             | n. b.        |
| 4*      | <br><b>191</b> | <br><b>156</b> | Diethylether  | 72           |
| 5       | <br><b>192</b> | -   | Diethylether  | -            |
| 6       | <br><b>193</b> | <br><b>194</b> | Diethylether  | 87           |

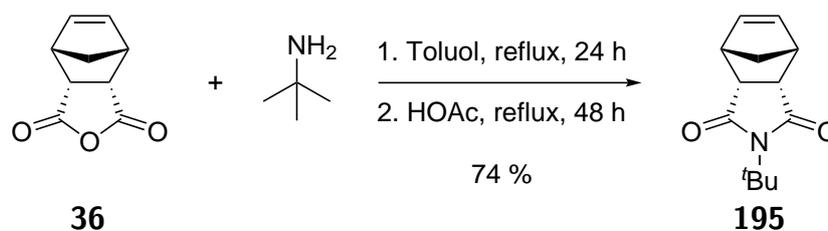
\* Reaktionsdauer = 2 h.

Mit den Dienophilen **186** und **187** konnten nahezu quantitative Ausbeuten erzielt werden (Eintrag 1 und 2; Tab. 2.14). Bei der Reaktion von **189** wurde das flüssige Produkt gebildet.<sup>[218]</sup> Allerdings konnte es auch nach einer Destillation unter vermindertem Druck nicht als Reinsubstanz erhalten werden, sodass keine Angabe der Ausbeute möglich ist (Eintrag 3; Tab. 2.14). Während bei **191** das Produkt nach 2 Stunden mit 72 % Ausbeute isoliert wurde,<sup>[219]</sup> konnte mit **192** keine Reaktion beobachtet werden (Eintrag 4 und 5; Tab. 2.14). Das Olefin **194** konnte durch die in Schema 2.83 beschriebene Reaktion mit 87 % Ausbeute erhalten werden (Eintrag 6; Tab. 2.14). Eine andere Syntheseroute<sup>[220]</sup> (Schema 2.84) lieferte nur 48 % Ausbeute, wobei allerdings Verluste durch die Aufarbeitung auftraten.



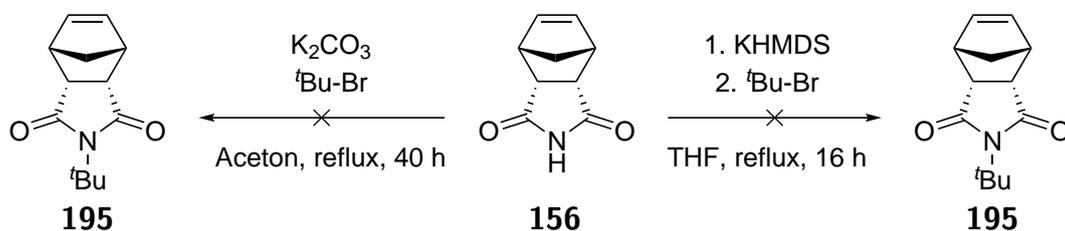
Schema 2.84

Mit einer ähnlichen Route (Schema 2.85) konnte auch **195** mit 74 % Ausbeute hergestellt und isoliert werden.<sup>[221]</sup>



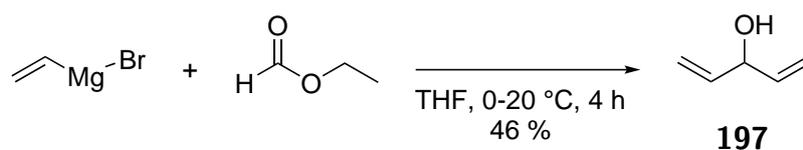
Schema 2.85

Vorhergehende Versuche mit verschiedenen Basen und *tert*-Butylbromid zur Synthese von **195** (Schema 2.86) waren nicht erfolgreich.<sup>[222]</sup>



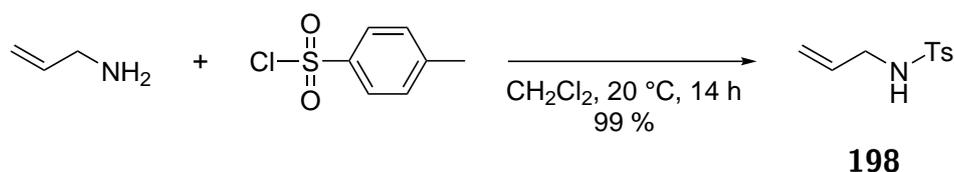
Schema 2.86

Zur Untersuchung der Enantioselektivität bei einer asymmetrischen Ringschlussmetathese wurde **196** in einer konvergenten Synthese hergestellt. Dazu wurde Divinylcarbinol **197** durch die Reaktion von Vinylmagnesiumbromid mit Ethylformiat und anschließender destillativer Reinigung mit 46 % Ausbeute synthetisiert (Schema 2.87).<sup>[223]</sup>



Schema 2.87

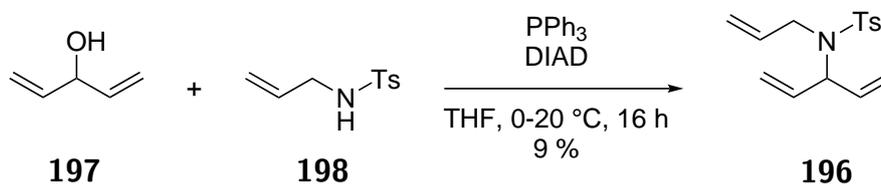
In einer parallelen Synthese wurde **198** durch die Umsetzung von Allylamin mit Tosylchlorid in quantitativen Ausbeuten erhalten (Schema 2.88).<sup>[224]</sup>



Schema 2.88

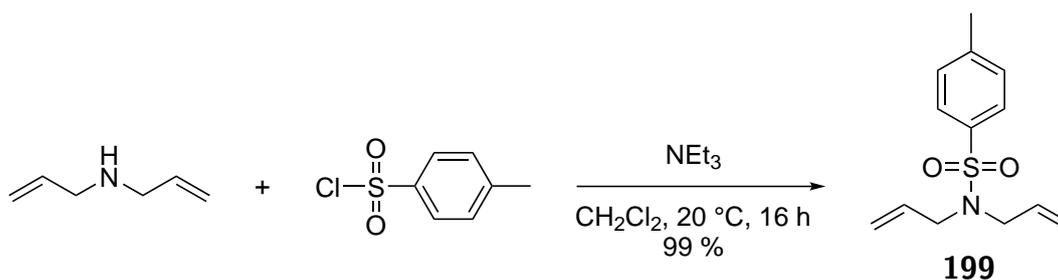
## 2 Ergebnisse und Diskussion

Die Reaktion von **197** und **198** ergab schließlich **196** mit nur 9% Ausbeute (Schema 2.89). Dabei wurden verschiedene Nebenprodukte gebildet.<sup>[87,225]</sup>



Schema 2.89

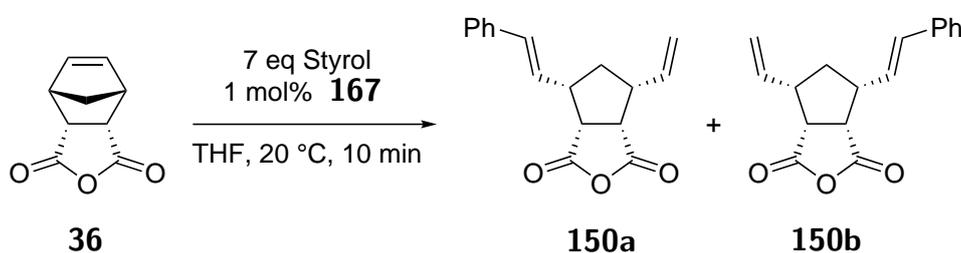
Um die Aktivität von Katalysatoren bei der Ringschlussmetathese zu vergleichen und per NMR zu verfolgen, wurde Diallylamin mit Tosylchlorid quantitativ zu **199** umgesetzt (Schema 2.90). Die Basizität bzw. Nucleophilie des Stickstoffatoms wird dabei durch die Tosylgruppe so weit abgesenkt, dass die Katalysatoren bei der Metathese nicht zersetzt werden.<sup>[226]</sup>



Schema 2.90

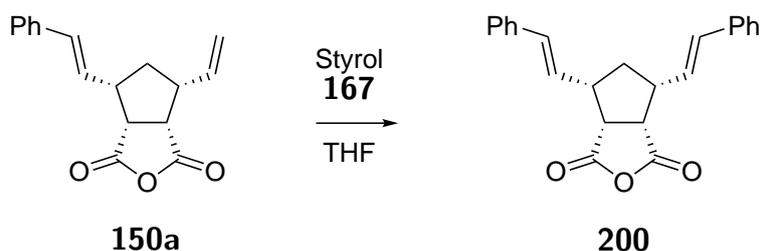
### 2.6.7 Asymmetrische Olefinmetathese mit campherbasierten Grubbs-Hoveyda-II-Katalysatoren

Die in Abschnitt 2.6.4 hergestellten Rutheniumkomplexe wurden als Katalysatoren für die in Schema 2.91 dargestellte Reaktion verwendet, um deren Enantioselektivität bei der asymmetrischen Ringöffnungskreuzmetathese zu evaluieren. Für die Vergleichbarkeit mit anderen Ergebnissen wurden literaturähnliche Bedingungen gewählt.<sup>[87]</sup> Die Konzentration von **36** lag bei 0.5 mol/L in THF, es wurde mit einem Überschuss an Styrol (7 eq) und mit 1 mol% Katalysatorgehalt gearbeitet.



Schema 2.91

Unter diesen Reaktionsbedingungen wurden Versuche mit **171** durchgeführt, um die optimale Reaktionszeit für einen möglichst quantitativen Umsatz von **36** zu bestimmen. Während der Reaktion wurden dabei Proben in einem zeitlichen Abstand von 10 Minuten entnommen und sofort mit Ethylvinylether gequenchet. In den anschließenden NMR-Untersuchungen zeigte sich, dass bereits nach 10 min nur noch Spuren des Eduktes vorhanden waren und nach 20 min kein Edukt mehr nachgewiesen werden konnte. Um Folgereaktionen zu unterbinden, wurde die Reaktionsdauer deswegen auf 10 min beschränkt. Eine Folgereaktion ist beispielsweise die Bildung von achiralem **200** (Schema 2.92), was auch zu einer kinetischen Racematspaltung führen kann und den Enantiomerenüberschuss verändert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.15 zusammengefasst.



Schema 2.92

Bei den Reaktionen wurde mit **170** der geringste und mit **172** der höchste Enantiomenüberschuss erzielt (Eintrag 1 und 9; Tab. 2.15). Die Ausbeuten lagen alle in einem Bereich von 10-21 % (Eintrag 1, 2, 9, 13 und 14; Tab. 2.15), was wahrscheinlich durch die teilweise Hydrolyse des Anhydrids bei der Säulenchromatographie bedingt ist. Eine Steigerung der Reaktionszeit auf 6 h wirkte sich im Vergleich dazu negativ auf die Enantioselektivität und Ausbeute aus (Eintrag 2 und 3; Tab. 2.15). Die Wahrscheinlichkeit ist hoch, dass in dieser Zeit Folgereaktionen aufgetreten sind (z. B. kinetische Racematspaltung (Schema 2.92) oder Oligomerisierung) und deswegen zu den schlechteren Ergebnissen führen.<sup>[227]</sup>

Eine Temperaturerniedrigung auf 0 °C senkte erwartungsgemäß die Ausbeute, bei **171** blieb die Enantioselektivität auf einem ähnlichen Niveau während bei **172** sogar ein Rückgang der Enantioselektivität beobachtet werden konnte (Eintrag 4 und 10; Tab. 2.15). Eine Steigerung der Reaktionstemperatur auf 40 °C führte in beiden Fällen zu einer höheren Ausbeute, bei **171** sank und bei **172** blieb die Enantioselektivität auf einem ähnlichen Niveau im Rahmen der Messgenauigkeit (Eintrag 5 und 11; Tab. 2.15).

## 2 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 2.15: Asymmetrische Ringöffnungskreuzmetathese mit campherbasierten Grubbs-Hoveyda-II-Komplexen.

| Eintrag         | Katalysator    | Ausbeute [%] | <i>ee</i> [%] | Haupt-enantiomer |
|-----------------|----------------|--------------|---------------|------------------|
| 1               | <br><b>170</b> | 17           | 5             | <b>150b</b>      |
| 2               | <br><b>171</b> | 20           | 35            | <b>150a</b>      |
| 3 <sup>a</sup>  |                | 13           | 10            | <b>150a</b>      |
| 4 <sup>b</sup>  |                | 13           | 36            | <b>150a</b>      |
| 5 <sup>c</sup>  |                | 24           | 24            | <b>150a</b>      |
| 6 <sup>d</sup>  |                | 10           | 34            | <b>150a</b>      |
| 7 <sup>e</sup>  |                | 10           | 41            | <b>150a</b>      |
| 8 <sup>f</sup>  |                | 3            | 32            | n. b.            |
| 9               | <br><b>172</b> | 10           | 37            | <b>150a</b>      |
| 10 <sup>b</sup> |                | 6            | 23            | <b>150a</b>      |
| 11 <sup>c</sup> |                | 17           | 41            | <b>150a</b>      |
| 12 <sup>d</sup> |                | 8            | 19            | <b>150a</b>      |

<sup>a</sup> Reaktionsdauer = 6 h

<sup>b</sup> T = 0 °C

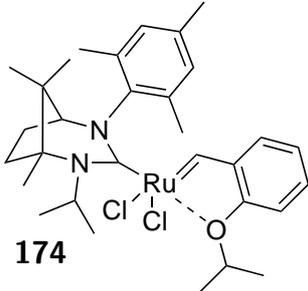
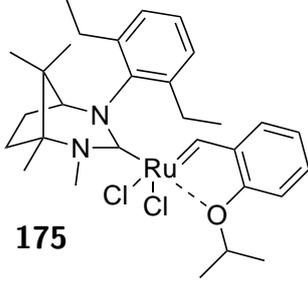
<sup>c</sup> T = 40 °C

<sup>d</sup> Zusatz von 50 mol% NaI

<sup>e</sup> c = 0.1 mol/L

<sup>f</sup> Z-Produkt

## 2 Ergebnisse und Diskussion

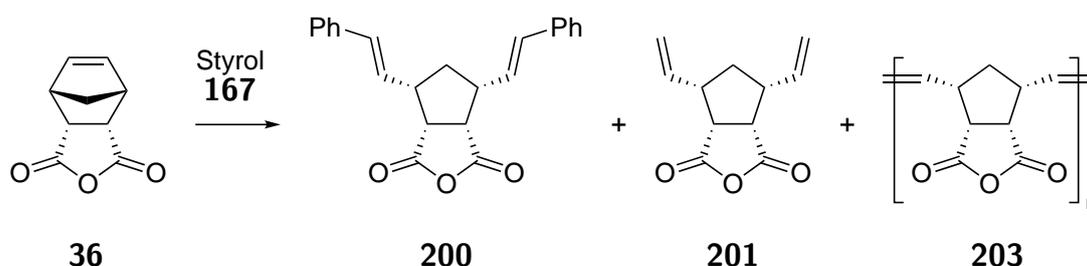
| Eintrag               | Katalysator  | Ausbeute<br>[%] | <i>ee</i><br>[%] | Haupt-<br>enantiomer       |
|-----------------------|--|-----------------|------------------|----------------------------|
| 13                    |  <p style="text-align: center;"><b>174</b></p>  | 15              | 11               | <b>150b</b>                |
| 14<br>15 <sup>a</sup> |  <p style="text-align: center;"><b>175</b></p> | 21<br>11        | 33<br>36         | <b>150a</b><br><b>150a</b> |

<sup>a</sup> *c* = 0.1 mol/L

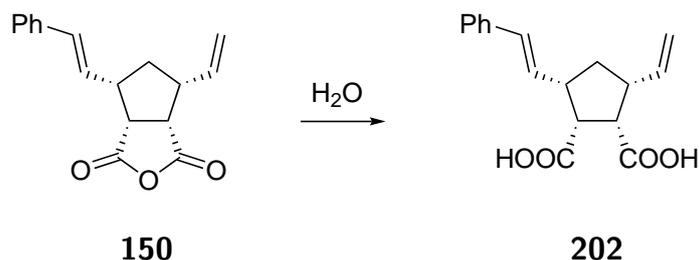
In der Literatur wird häufig Natriumiodid zugesetzt, um die Enantioselektivität bei der Olefinmetathese zu steigern.<sup>[84,228,229]</sup> Die größeren Iodid-Anionen ersetzen dabei die Chlorid-Anionen am Ruthenium, sodass durch den höheren sterischen Anspruch ein bestimmtes Enantiomer noch bevorzugter gebildet wird. Bei den eigenen Versuchen wurde das Natriumiodid vorab für 30 min mit dem Rutheniumkomplex in THF gerührt. Während des Ligandenaustauschs konnten Farbänderungen von grün nach hell- (**171**) oder dunkelgrün (**172**) beobachtet werden. Die Ausbeuten sind durch diesen Zusatz geringer geworden, die Enantioselektivität änderte sich bei **171** kaum, bei **172** zeigte sich eine stärkere Abnahme (Eintrag 6 und 12; Tab. 2.15).

Das Absenken der Substratkonzentration auf 0.1 mol/L verringerte die Ausbeuten und steigerte im Gegenzug die Enantioselektivität (Eintrag 7 und 15; Tab. 2.15). In den bisher betrachteten Olefinmetathese-Reaktionen wurde nur das *E*-Olefin analysiert, weil es sich um das Hauptprodukt handelte. Bei der Reaktion von **36** mit Styrol und **171** (Reaktionsbedingungen entsprechen Schema 2.91) konnte auch das *Z*-Produkt mit 3% Ausbeute isoliert werden.<sup>[221]</sup> Die Enantioselektivität lag mit 32% in einem ähnlichen Rahmen wie bei dem *E*-Produkt (Eintrag 8; Tab. 2.15).

Aus den Daten ist ersichtlich, dass die Enantioselektivität und das gebildete Hauptenantiomer von den Seitenarmen der NHC-Liganden abhängig ist. Bei einem sterisch anspruchsvollen aromatischen und einem kleinen aliphatischen Seitenarm (**171**, **172** und **175**) werden vergleichsweise hohe Enantioselektivitäten erzielt und bevorzugt **150a** gebildet. Bei einem sterisch weniger anspruchsvollen aromatischen Seitenarm (**170**) oder einem größeren aliphatischen Seitenarm (**174**) werden geringere Enantioselektivitäten beobachtet oder sogar das entgegengesetzte Enantiomer **150b** gebildet. Trotz des hohen Umsatzes (z. B. bei Eintrag 2; Tab. 2.15) wurden immer nur Ausbeuten bis maximal 24% von **150** erzielt, weil das Substrat zu einem gewissen Anteil zu **200** und **201** reagiert und zum anderen auch Oligo- bzw. Polymerisationen ablaufen können (Schema 2.93).<sup>[227]</sup> Darüber hinaus kann **150** bei Kontakt mit Wasser während der Säulenchromatographie auch zur Disäure **202** reagieren (Schema 2.94).

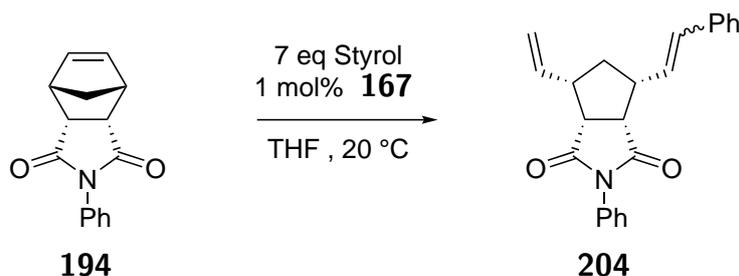


Schema 2.93



Schema 2.94

Die selektivsten Katalysatoren (**171** und **172**) wurden auch mit **194** ( $c = 0.1 \text{ mol/L}$ ) untersucht (Schema 2.95). Durch die Imid-Gruppe sind das Substrat und die daraus hergestellten Produkte weniger hydrolyseempfindlich als Anhydride, sodass Zersetzungsreaktionen während der Säulenchromatographie abnehmen und höhere Ausbeuten möglich sind.

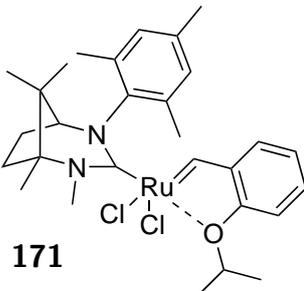
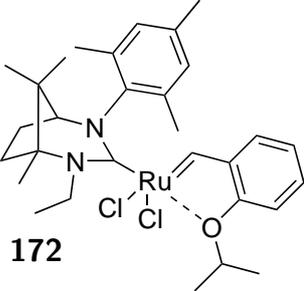


Schema 2.95

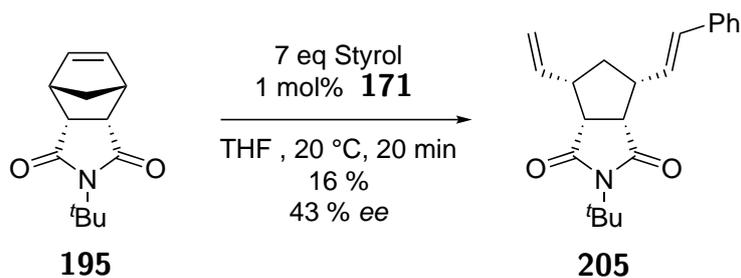
Die Reaktion wurde per Dünnschichtchromatographie verfolgt und bei vollständigem Umsatz des Eduktes durch die Zugabe von Ethylvinylether beendet. Die Ausbeute bezieht sich auf das *E*- und das *Z*-Produkt, weil diese nicht zuverlässig getrennt werden konnten. Der Enantiomerenüberschuss wurde nur für das *E*-Produkt bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.16 zusammengefasst. Die Enantioselectivität und die Ausbeute war mit **171** höher als mit **172** (Eintrag 1 und 2; Tab. 2.16). Insbesondere der große Zeitunterschied von 150 min für den vollständigen Umsatz des Edukts zeigt wie hoch der Einfluss des aliphatischen Seitenarms ist.

## 2 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 2.16: Asymmetrische Ringöffnungskreuzmetathese mit campherbasierten Grubbs-Hoveyda-II-Komplexen.

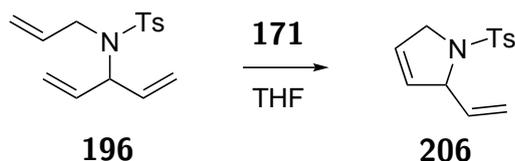
| Eintrag | Katalysator  | t<br>[min] | Ausbeute<br>[%] | ee<br>[%] |
|---------|--|------------|-----------------|-----------|
| 1       |  <p><b>171</b></p>  | 30         | 58              | 38        |
| 2       |  <p><b>172</b></p> | 180        | 46              | 31        |

Die Reaktion von **195** ( $c = 0.5 \text{ mol/L}$ ) mit Styrol und **171** ergab nach 20 min Reaktionszeit einen vollständigen Umsatz. Die Ausbeute lag bei 16 %. Es wurde ein Enantiomerenüberschuss von 43 % erzielt (Schema 2.96).



Schema 2.96

Bei der asymmetrischen Ringschlussmetathese mit dem sterisch wenig gehinderten Olefin **196** konnte auch durch die Variation der Reaktionsbedingungen kein signifikanter Enantiomerenüberschuss erzielt werden (Schema 2.97; Tab. 2.17). Selbst mit cyclometallierten Rutheniumkomplexen werden bei diesem anspruchsvollen Substrat nur bis zu 54 % Enantiomerenüberschuss in der Literatur erreicht.<sup>[87]</sup>



Schema 2.97

Tabelle 2.17: Asymmetrische Ringschlussmetathese mit campherbasierten Grubbs-Hoveyda-II-Komplexen.

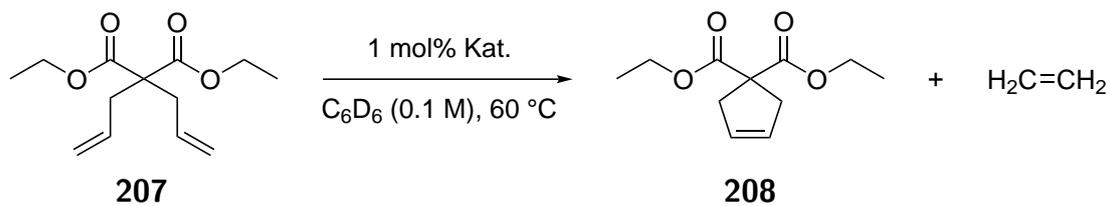
| Eintrag | <b>171</b><br>[mol%] | c( <b>196</b> )<br>[mol/L] | T<br>[°C] | t<br>[h] | Umsatz<br>[%] | Ausbeute<br>[%] | ee<br>[%] |
|---------|----------------------|----------------------------|-----------|----------|---------------|-----------------|-----------|
| 1       | 1                    | 0.5                        | 20        | 0.5      | 26            | 1               | 2         |
| 2       | 5                    | 0.1                        | 20        | 24       | 36            | 21              | 3         |
| 3       | 1                    | 0.1                        | 40        | 24       | 43            | 12              | 3         |

### 2.6.8 Aktivitätsmessungen mit campherbasierten Grubbs-Hoveyda-II-Katalysatoren

Mit den in Abschnitt 2.6.4 hergestellten Rutheniumkomplexen wurden Ringschlussmetathesen durchgeführt, um dadurch Rückschlüsse über ihre Aktivität zu erhalten. Es wurden zwei Substrate bei den Ringschlussmetathesen verwendet und die Reaktionen per NMR verfolgt. Durch die Integration der Edukt- und der Produktsignale im NMR-Spektrum konnte der Umsatz in Abhängigkeit der Zeit bestimmt werden. Mit diesen Daten wurden Graphen erstellt, die es erlauben die Katalysatoren untereinander sowie mit Literaturdaten zu vergleichen.

Die Reaktionen wurden mit einer Katalysatorbeladung von 1 mol% durchgeführt. Die Substratkonzentration in deuterierten Benzol lag bei 0.1 mol/L. Die Reaktionstemperatur lag für die Vergleichbarkeit mit anderen Literaturdaten bei 60 °C,<sup>[229]</sup> bei 30 °C konnte innerhalb von 80 min nur sehr geringe Umsätze (< 5 %) beobachtet werden.<sup>[230]</sup>

## 2 Ergebnisse und Diskussion



Schema 2.98

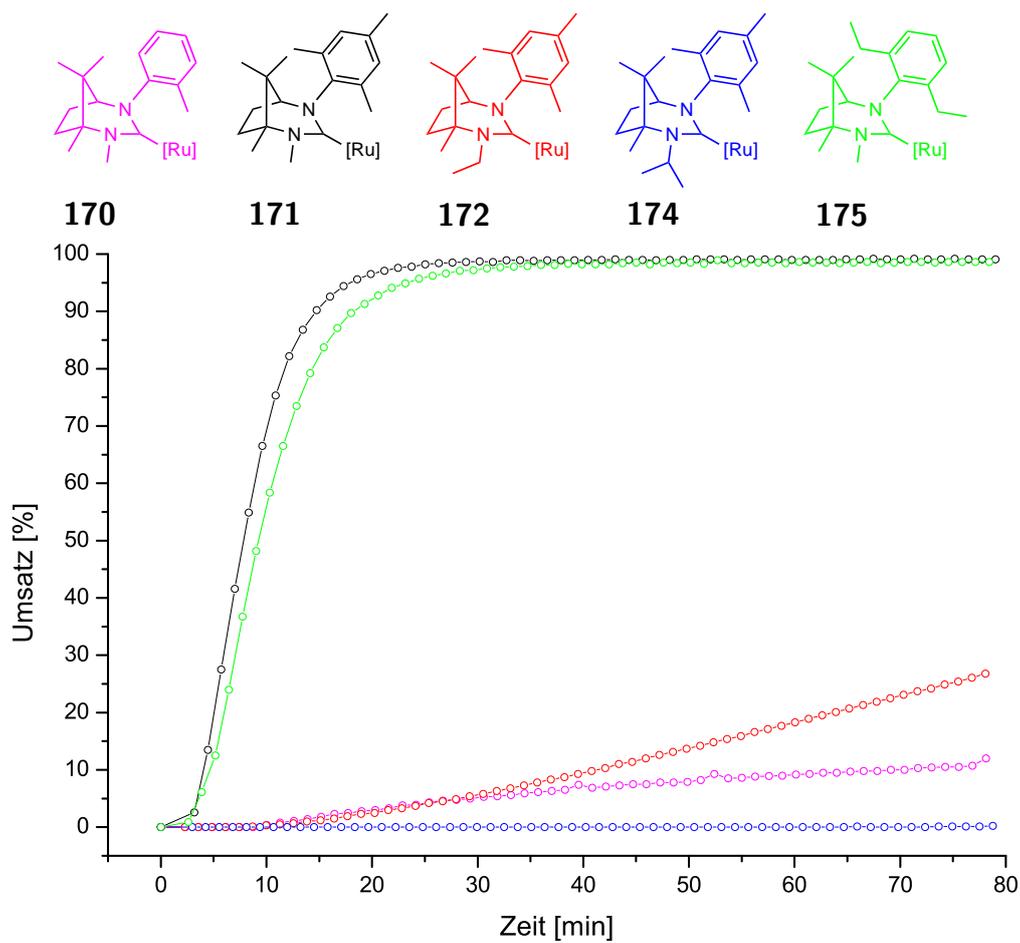
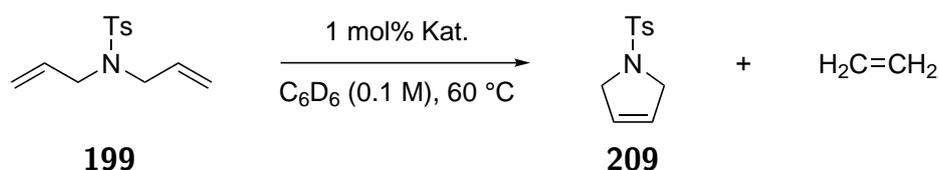


Abbildung 2.15: Umsatz-Zeit-Diagramm bei der RCM von Diethyldiallylmalonat (**207**).

Bei der in Schema 2.98 gezeigten Reaktion konnten mit **171** und **175** nach 20 min fast quantitative Umsätze erzielt werden (Abb. 2.15). Mit **172** konnte ein kontinuierlicher steigender Umsatz bis 25 % beobachtet werden, während **170** einen leicht degressiven Verlauf zeigte und nicht mehr als 10 % erreicht wurden. Mit **174** wurde nur sehr geringe Mengen an Edukt umgesetzt.

Bei der in Schema 2.99 gezeigten Reaktion konnte mit **175** nach 15 min der höchste Umsatz von ca. 90 % gemessen werden (Abb. 2.16), mit **171** wurden nur ca. 80 % Umsatz innerhalb von 15 min erzielt. In der nachfolgenden Zeit wurden in beiden Fällen nur noch kleine Steigerungen beobachtet. Mit **172** wurde innerhalb von 80 min ein steigender Umsatz bis hin zu 50 % registriert. Bei der Reaktion mit **170** konnten ca. 10 % des Eduktes umgesetzt werden. Nach 20 min war nur noch eine geringe Aktivität zu beobachten. Wie bereits zuvor (Schema 2.98; Abb. 2.15) wurde mit **174** erneut nur sehr geringe Mengen an Produkt gebildet.



Schema 2.99

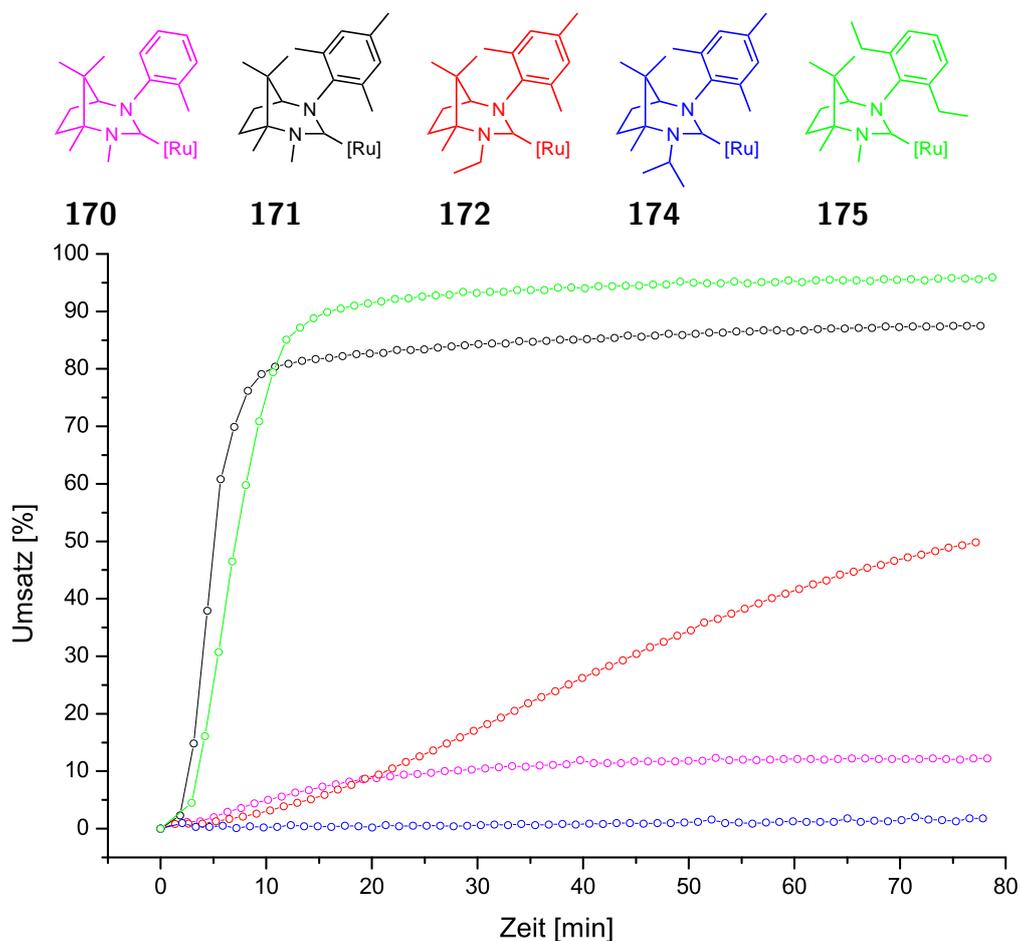


Abbildung 2.16: Umsatz-Zeit-Diagramm bei der RCM von Diallyltosylamin (**199**).

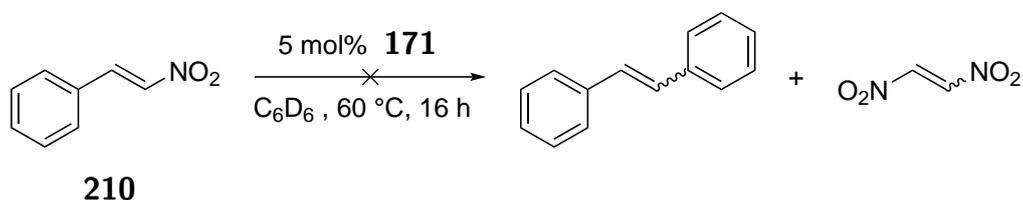
Aus den Messungen geht hervor, dass **171** und **175** die beiden aktivsten Katalysatoren für die Ringschlussmetathese sind. Der Ethylseitenarm bei **172** hat im Vergleich zu **171** bereits einen großen Einfluss auf die Aktivität. Nimmt die sterische Hinderung am Zentralatom weiter zu (*iso*-Propyl-Seitenarm bei **174**), so nimmt die Aktivität nahezu komplett ab. Dass **174** die Ringöffnungskreuzmetathese in Abschnitt 2.6.7 katalysiert, liegt wahrscheinlich nur daran, da die Triebkraft durch den Abbau der Ringspannung hoch genug ist um die sterischen Hinderungen am Katalysator zu überwinden. Norbornen, als stark gespanntes Olefin, lässt sich wegen der hohen Triebkraft bereits mit Ruthenium(III)chlorid unter Ringöffnung polymerisieren.<sup>[231]</sup>

Ist die sterische Hinderung am Ruthenium gering (**170**), so werden nur kleine Umsätze zu Beginn erzielt. Danach flachen die Umsatzkurven stark ab, wodurch der Schluss gezogen werden kann, dass es im Laufe der Reaktion zu einer Zersetzung des Katalysators kommt.

Bei allen durchgeführten Ringschlussmetathesen (Schema 2.98 und 2.99) wird Ethen freigesetzt. Die Messungen wurden in gasdichten NMR-Rohren durchgeführt, sodass kein Ethen entweichen konnte und dadurch auch eine Rückreaktion (Ethenolyse) möglich ist. Dies könnte dazu beitragen, dass mit **171** und **175** in Abbildung 2.16 keine vollständigen Umsätze erzielt werden.

Für eine hohe Aktivität muss das campherbasierte NHC über einen großen aromatischen Seitenarm verfügen, während der aliphatische Seitenarm möglichst klein sein sollte. Die Komplexe **171** und **175** zeigen im Vergleich zu anderen Grubbs-Hoveyda-II-Katalysatoren mit sechsgliedrigen NHCs<sup>[212]</sup> eine höhere Aktivität. Im Vergleich zu den standardmäßigen Grubbs-II und Grubbs-Hoveyda-Katalysatoren sind die beiden untersuchten Katalysatoren jedoch weniger aktiv.<sup>[230]</sup> Ein bei Raumtemperatur aktiver Komplex mit sechsgliedrigem *anti*-Bredt NHC zeigt ebenfalls eine höhere Aktivität.<sup>[200]</sup>

Weil sechsgliedrige NHCs starke Elektronendonoriganden sind, wurde getestet, ob **171** auch elektronenarme Olefine umsetzen kann (Schema 2.100). Nach 16 Stunden bei 60 °C konnte kein Produkt nachgewiesen werden. Der Katalysator zeigte unter den Bedingungen auch keine Zersetzungerscheinungen. Das Olefin verhält sich inert zum Katalysator. Ähnliches wurde auch bei andere Grubbs-Katalysatoren beobachtet.<sup>[232]</sup>

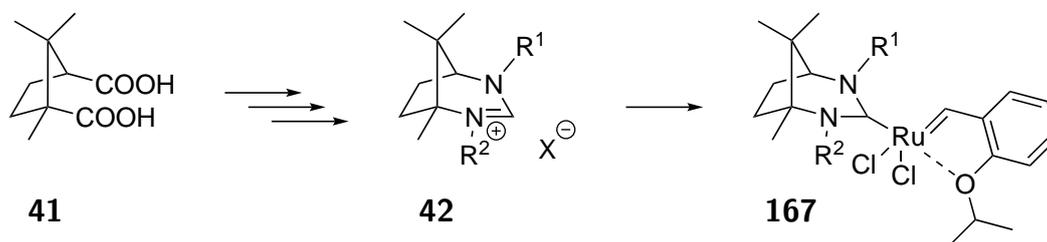


Schema 2.100

## 2.7 Zusammenfassung und Ausblick

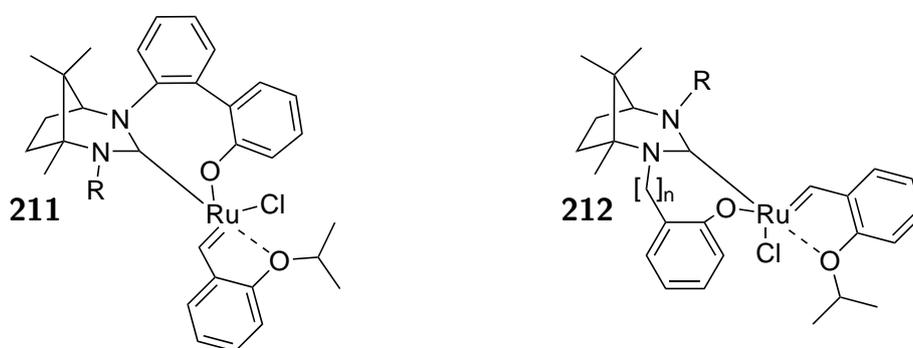
In der vorliegenden Arbeit wurden mehrere Carbenvorstufen auf der Basis von (+)-Campher hergestellt und in verschiedenen Reaktionen umgesetzt. Dabei war es möglich zwei neue Palladiumkomplexe zu isolieren und deren Struktur aufzuklären. Mit anderen Metallen konnte keine Komplexbildung beobachtet werden oder ein NHC-Metallkomplex isoliert werden. Die Herstellung von Bromamidiniumsalzen aus den Carbenvorstufen war nicht erfolgreich. In Reaktionen zur Induktion von axialer Chiralität stellten sich die Carbenvorstufen als ungeeignet heraus, während in Additionsreaktionen an einen ungesättigten Ester ein Enantiomerenüberschuss von bis zu 83 % erzielt wurde.

Die Suche nach alternativen Synthesewegen für rutheniumbasierte Olefinmetathesereaktionen lieferte keine neuen Routen. Es konnten aber erfolgreich diverse Grubbs-II-Katalysatoren hergestellt und in asymmetrischen Reaktionen untersucht werden. Die dabei erzielten Enantiomerenüberschüsse lagen bei bis zu 35 %. Außerdem konnten fünf neue Grubbs-Hoveyda-II-Katalysatoren mit campherbasierten NHCs dargestellt, isoliert und charakterisiert werden (Schema 2.101). Die Molekülstruktur eines Katalysators konnte aufgeklärt werden. Durch verschiedene asymmetrische Reaktionen und Kinetikmessungen konnten Struktur-Selektivitäts- und Struktur-Aktivitätszusammenhänge aufgestellt werden. Der maximal erzielte Enantiomerenüberschuss lag bei 43 %. Bei den besten Katalysatoren im Bezug auf Selektivität und Aktivität hatten die campherbasierten NHC-Liganden einen großen aromatischen und einen kleinen aliphatischen Seitenarm. Es handelt sich um das erste Beispiel in dem chirale enantiomerenreine sechsgliedrige NHCs in einer asymmetrischen Olefinmetathese erfolgreich eingesetzt wurden.

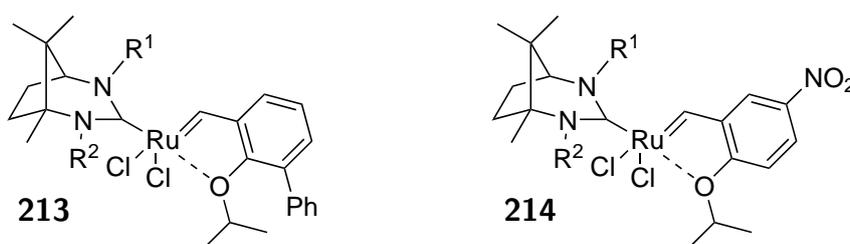


Schema 2.101

In zukünftigen Reaktionen könnten noch Aspekte wie beispielsweise die *E/Z*-Selektivität genauer untersucht werden. Ein weiteres Gebiet, welches bisher nicht mit den neuen Komplexen erforscht wurde, ist beispielsweise die Metathese von sterisch gehinderten Olefinen oder der Einsatz für Polymerisationen. Durch Variationen der NHC-Seitenarme könnte die C–H-Aktivierung zur Synthese von Katalysatoren mit cyclometallierten NHC-Liganden funktionieren und so neue Möglichkeiten zur Steigerung der Enantio- und *E/Z*-Selektivität entstehen. Eine zusätzliche Möglichkeit zur Erhöhung der sterischen Hinderung am Rutheniumatom könnten auch Aryloxid-Seitenarme bieten (Beispiel **211** und **212**).



Um bei zunehmender sterischer Hinderung dem Aktivitätsverlust entgegenzuwirken, könnten modifizierte Styrolether wie beispielsweise bei **213** und **214** Anwendung finden. Diese können bereits bei geringen Temperaturen die Initiationsgeschwindigkeit steigern.



# 3 Experimenteller Teil

## 3.1 Allgemeines

### Analytische Dünnschichtchromatographie

Die analytische Dünnschichtchromatographie wurde mit Kieselgelplatten (Kieselgel 60 F<sub>254</sub>) der Firma Merck durchgeführt. Die Detektion der Substanzen erfolgte durch UV-Licht ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ).

### Säulenchromatographie

Als stationäre Phase für die Säulenchromatographie wurde Kieselgel 60 (fein; 0.040 - 0.063 mm Partikelgröße) der Firma Merck verwendet. Das verwendete Laufmittel ist der jeweiligen Versuchsvorschrift zu entnehmen.

### Reinigung und Trocknung der Lösungsmittel

Lösungsmittel in technischer Qualität wurden vor Verwendung destillativ gereinigt. Wasserfreie Lösungsmittel wurden entweder von kommerziellen Quellen bezogen, aus der Lösungsmitteltrocknungsanlage MB SPS-800 der Firma MBraun entnommen oder durch Standardmethoden<sup>[185]</sup> getrocknet. Als Trocknungsmittel diente Natrium (Toluol) oder Calciumhydrid (Dichlormethan, Diethylether, THF, Acetonitril, *n*-Pentan, *n*-Hexan, Benzol). Nach der Trocknung wurden die Lösungsmittel über aktiviertem Molekularsieb (4 Å Porenweite) und unter einer Stickstoffatmosphäre gelagert.

*n*-Pentan und *n*-Hexan mussten vor einer Verwendung mit Olefinmetathese Katalysatoren zusätzlich von olefinischen Verunreinigungen befreit werden.<sup>[185]</sup>

### Reaktionen unter inerten Bedingungen

Soweit nicht anders vermerkt, sind alle Reaktionen in ausgeheizten und unter Schutzgasatmosphäre (Stickstoff oder Argon) abgekühlten Reaktionsgefäßen durchgeführt worden. Während den Reaktionen lag permanent eine Schutzgasatmosphäre vor.

### Instrumentelle Analytik

|                         |  |
|-------------------------|--|
| Massenspektrometrie:    | Thermo Scientific Focus/DSQ<br>Waters Synapt 2G<br>Thermo Scientific DFS   |
| Röntgenstrukturanalyse: | Bruker-AXS SMART APEX CCD  |
| IR-Spektroskopie:       | Bruker VERTEX 70   |
| Signalintensitäten:     | very strong (vs), strong (s), medium (m), weak (w),<br>broad (br)  |
| NMR-Spektroskopie:      | Bruker Avance 500 ( $^1\text{H}$ -NMR: 500 MHz; $^{13}\text{C}$ -NMR: 126 MHz;<br>$^{15}\text{N}$ -NMR: 51 MHz; $^{31}\text{P}$ -NMR: 202 MHz)<br>Bruker Avance 300 ( $^1\text{H}$ -NMR: 300 MHz; $^{19}\text{F}$ -NMR: 282 MHz) |

Die angegebenen chemischen Verschiebungen der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale sind auf die chemische Verschiebung der verwendeten deuterierten Lösungsmittel bezogen und werden in ppm (bezogen auf Tetramethylsilan) angegeben. Flüssiges Ammoniak wurde als externe Referenz für das  $^{15}\text{N}$ -NMR genutzt. Phosphorsäure (85 %ig) diente als externe Referenz für das  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum. Alle NMR-Messungen wurden, soweit nicht anders angegeben, bei einer Proben temperatur von 30 °C durchgeführt.

|                        |      |                  |
|------------------------|------|------------------|
| Signalmultiplizitäten: | s    | Singulett        |
|                        | d    | Dublett          |
|                        | t    | Triplet          |
|                        | q    | Quartett         |
|                        | p    | Pentett/Quintett |
|                        | sept | Septett          |
|                        | m    | Multipllett      |

#### **Schmelzpunktbestimmung**

Schmelzpunkte wurden mit einem Büchi Melting Point B-545 Schmelzpunktmessgerät in offenen Kapillaren bestimmt.

#### **Polarimetrie**

Der spezifische Drehwert wurde mit einem Perkin-Elmer 241 MC Polarimeter bestimmt.

#### **HPLC**

Die Messungen zur Bestimmung des enantiomeren Überschusses wurden mit einem Merck Hitachi HPLC System durchgeführt.

|                       |        |
|-----------------------|--------|
| Pumpe:                | L-7100 |
| Autosampler:          | L-7200 |
| Säulenofen:           | L-7300 |
| Diodenarray-Detektor: | L-7450 |
| Interface:            | L-7000 |

Die Temperatur im Säulenofen wurde auf 25 °C eingestellt. Alle anderen Parameter können der jeweiligen Versuchsvorschrift entnommen werden.

#### **Cyclovoltammetrie**

Die Cyclovoltogramme wurden bei Raumtemperatur mit dem Metrohm-Autolab Potentiostat PGSTAT 101 bei Raumtemperatur aufgenommen. Es wurde unter einer Argonatmosphäre in wasser- und sauerstofffreiem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit einer Komplexkonzentration von 0.001 mol/L und einer Leitsalzkonzentration von 0.1 mol/L NBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> gemessen. Die Drei-Elektroden-Anordnung bestand aus einer Platin-Arbeits Elektrode (d = 1 mm), einer Ag/0.01 mol/L AgNO<sub>3</sub>/MeCN-Referenzelektrode und einer Platin-Gegenelektrode. Ferrocen wurde als interner Standard verwendet und die Potenziale auf das Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc<sup>+</sup>) Redoxpaar bezogen.

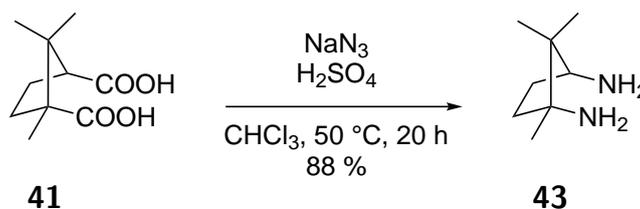
## Chemikalien

Alle verwendeten Chemikalien wurden, soweit nicht anders vermerkt, von kommerziellen Quellen bezogen und ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Die Carbovorstufen **122**, **137**, **141**, **151**, **152**, **153**, **154** und **155** wurden von Dr. Maximilian Koppenwallner bereitgestellt.<sup>[100]</sup> Die Substanz **124** wurde von Dr. Oksana Sereda zur Verfügung gestellt.<sup>[233]</sup> Die Verbindung **131** wurde von Dr. Magdalena Uzarewicz-Baig bereitgestellt.<sup>[156]</sup>

## 3.2 Synthese von Carbovorstufen

### (1*R*,3*S*)-1,2,2-Trimethylcyclopentan-1,3-diamin (**43**)



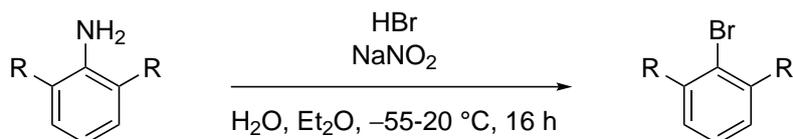
(1*R*,3*S*)-Camphersäure **41** (10.00 g; 50 mmol; 1 eq.) wird bei  $50\text{ }^\circ\text{C}$  in einer Lösung aus ethanolfreiem Chloroform (150 mL) und konzentrierter Schwefelsäure (25 mL) gelöst. Über 90 min verteilt wird Natriumazid (9.75 g; 150 mmol; 3 eq.) zu dem Gemisch hinzugefügt und danach für 20 h bei  $50\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt. Anschließend wird das Gemisch auf  $0\text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlt und Wasser (250 mL) hinzugegeben. Nach der Phasentrennung wird die organische Phase verworfen und die wässrige Phase mit Chloroform gewaschen (2 x 150 mL). Die wässrige Phase wird mit Natronlauge ( $c = 12\text{ mol/L}$ ) stark basisch ( $\text{pH} = 14$ ) gestellt und nachfolgend mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 x 150 mL) extrahiert. Die gesammelte organische Phase wird über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel im Anschluss unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird in  $\text{Et}_2\text{O}$  (50 mL) gelöst und durch einen Faltenfilter filtriert. Nachdem das Lösungsmittel entfernt und unter vermindertem Druck getrocknet wurde, wird das Produkt als weißer Feststoff (6.24 g; 44 mmol; 88 % Ausbeute) erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[163]</sup>

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 2.97 (dd,  $J = 8.6$  Hz,  $7.0$  Hz, 1 H,  $\text{NH}_2\text{-CH}$ ), 2.06 - 1.97 (m, 1 H,  $\text{NH}_2\text{-CH-HCH}$ ), 1.68 - 1.54 (m, 2 H,  $\text{NH}_2\text{-C-CH}_2$ ), 1.35 - 1.23 (m, 5 H,  $\text{NH}_2\text{ NH}_2\text{-CH-HCH}$ ), 1.01 (s, 3 H,  $\text{NH}_2\text{-C-CH}_3$ ). 0.80 (s, 3 H,  $\text{N-CH-C-CH}_3$ ), 0.78 (s, 3 H,  $\text{N-CH-C-CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 61.2 ( $C_q\text{-NH}_2$ ), 61.0 ( $\text{CH-NH}_2$ ), 46.3 ( $C(\text{CH}_3)_2$ ), 38.5 ( $\text{CH}_2\text{-C-NH}_2$ ), 30.4 ( $\text{CH}_2\text{-CH-NH}_2$ ), 26.0 ( $\text{NH}_2\text{-C-CH}_3$ ), 22.4 ( $\text{NH}_2\text{-CH-C-CH}_3$ ), 16.4 ( $\text{NH}_2\text{-CH-C-CH}_3$ ).

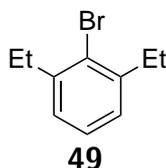
### 3.2.1 Synthese der Bromaryle

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift



Bromwasserstoffsäure (45 %ig) wird vorgelegt und unter Rühren das Anilinderivat zugetropft. Die Suspension wird auf  $-50^\circ\text{C}$  abgekühlt und Natriumnitrit (1.71 eq.) über einen Zeitraum von 10 min zugegeben. Nach 1 h rühren bei  $-50^\circ\text{C}$  wird gekühlter Diethylether (100 mL) hinzugefügt und das Gemisch auf  $-13^\circ\text{C}$  erwärmt. Nach der Zugabe von Natriumcarbonat und Wasser wird für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase mit  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden eingengt und die Phenolverbindung entfernt. Nach dem Einengen und Trocknen unter vermindertem Druck wird das Produkt als gelbliches Öl erhalten.

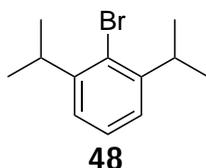
## 2-Brom-1,3-diethylbenzol (49)



Bromwasserstoffsäure (45 %ig; 50 mL), 2,6-Diethylanilin (11.0 mL; 67 mmol; 1 eq.), Natriumnitrit (7.90 g; 115 mmol; 1.71 eq.), Natriumcarbonat (14.20 g; 134 mmol; 2 eq.) und Wasser (26 mL) werden miteinander umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wird das erhaltene Gemisch säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: *n*-Pentan) um das Produkt als gelbliches Öl (6.142 g; 28.8 mmol; 43 % Ausbeute) zu erhalten. Es handelt sich um eine literaturbekannte Substanz.<sup>[234]</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 7.18 (dd,  $J = 7.8$  Hz, 7.7 Hz, 1 H, *para*- $H_{\text{arom}}$ ), 7.08 (d,  $J = 7.6$  Hz, 2 H, *meta*- $H_{\text{arom}}$ ), 2.81 (q,  $J = 7.5$  Hz, 4 H,  $CH_2$ ), 1.24 (t,  $J = 7.5$  Hz, 6 H,  $CH_3$ ).

<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 144.0, 127.3, 127.1, 126.6, 30.4, 14.4.

2-Brom-1,3-di-*iso*-propylbenzol (48)

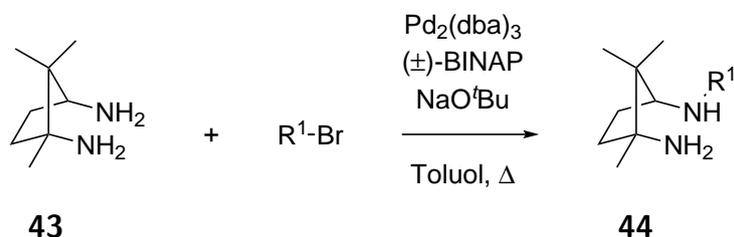
Bromwasserstoffsäure (45 %ig; 50 mL), 2,6-Di-*iso*-propylanilin (10.6 mL; 56.4 mmol; 1 eq.), Natriumnitrit (6.65 g; 96.4 mmol; 1.71 eq.), Natriumcarbonat (12.35 g; 117 mmol; 2.07 eq.) und Wasser (26 mL) werden miteinander umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wird das erhaltene Gemisch mit Natronlauge (120 mL;  $c = 1 \text{ mol/L}$ ) gewaschen und unter vermindertem Druck (0.40 mbar;  $78^\circ\text{C}$ ) destilliert. Das Produkt wird als gelbliches Öl (8.309 g; 34.5 mmol; 61 % Ausbeute) isoliert. Es handelt sich um eine literaturbekannte Substanz.<sup>[101]</sup>

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.25 (dd,  $J = 9.5 \text{ Hz}, 5.8 \text{ Hz}$ , 1 H), 7.13 (d,  $J = 7.6 \text{ Hz}$ , 2 H), 3.52 (sept,  $J = 6.8 \text{ Hz}$ , 2 H), 1.25 (d,  $J = 6.8 \text{ Hz}$ , 12 H).

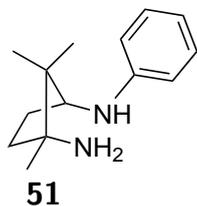
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 147.98, 127.50, 126.70, 124.31, 33.74, 23.20.

### 3.2.2 Monoarylierung des Campherdiamins

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift



Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>, (±)-BINAP und Natrium-*tert*-butanolat (3 eq.) werden in einem Mehrhalskolben in Toluol gelöst und für 20 min gerührt. Nach der Zugabe von Campherdiamin **43** (1 eq.) und Bromaryl wird unter Wärmezufuhr gerührt. Das Gemisch wird anschließend durch Kieselgel filtriert und mit Laufmittel (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:MeOH = 9:1) nachgespült. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck eingeeengt und der Rückstand in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen. Die organische Phase wird mit konzentrierter Salzsäure extrahiert und anschließend verworfen. Die wässrige Phase wird mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 x) gewaschen und im Anschluss auf 0 °C gekühlt, um durch Zugabe von Natronlauge (c = 12 mol/L) eine stark basische Mischung (pH = 14) zu erhalten. Die wässrige Phase wird dreimal mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert und die gesammelte organische Phase über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in *n*-Pentan gelöst. Nach der Filtration, dem Entfernen des Lösungsmittels und der Trocknung unter vermindertem Druck wird das Produkt **44** erhalten.

**(1*R*,3*S*)-1,2,2-Trimethyl-*N*<sup>3</sup>-phenylcyclopentan-1,3-diamin (51)**

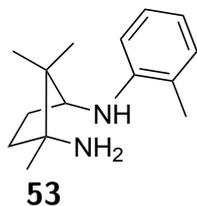
$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (0.515 g; 0.562 mmol; 4 mol%), ( $\pm$ )-BINAP (0.788 g; 1.265 mmol; 9 mol%) und Natrium-*tert*-butanolat (4.054 g; 42 mmol; 3 eq.) werden in Toluol (200 mL) vorgelegt. Nach der Zugabe von Campherdiamin **43** (2.000 g; 14.1 mmol; 1 eq.) und Brombenzol (1.48 mL; 14.1 mmol; 1 eq.) wird für 88 h unter Rückfluss erhitzt. Nach der Aufarbeitung wird das Produkt als braunes Öl (2.014 g; 9.22 mmol; 65 % Ausbeute) isoliert. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[163]</sup>

<sup>1</sup>**H-NMR** (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.17 - 7.11 (m, 2 H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 6.65 - 6.59 (m, 3 H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 4.94 (s (br), 1 H,  $\text{Ph-NH}$ ), 3.69 - 3.61 (m, 1 H,  $\text{N-CH-CH}_2$ ), 2.26 - 2.18 (m, 1 H,  $\text{N-CH-HCH}$ ), 1.82 - 1.73 (m, 1 H,  $\text{N-C-HCH}$ ), 1.65 - 1.53 (m, 2 H,  $\text{HCH-HCH}$ ), 1.15 (s, 3 H,  $\text{N-C-CH}_3$ ), 0.97 (s, 3 H,  $\text{N-CH-C-CH}_3$ ), 0.96 (s, 3 H,  $\text{N-CH-C-CH}_3$ ).

<sup>13</sup>**C-NMR** (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 148.8 ( $\text{N-C}_{\text{arom}}$ ), 129.3 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 116.4 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 113.1 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 62.7 ( $\text{N-CH-CH}_2$ ), 61.4 ( $\text{N-C-CH}_2$ ), 47.3 ( $\text{N-CH-C}(\text{CH}_3)_2$ ), 38.3 ( $\text{N-C-CH}_2$ ), 29.2 ( $\text{N-CH-CH}_2$ ), 26.6 ( $\text{N-C-CH}_3$ ), 24.6 ( $\text{N-CH-C-CH}_3$ ), 17.3 ( $\text{N-CH-C-CH}_3$ ).

<sup>15</sup>**N-NMR** (51 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 83 ( $\text{N-Ph}$ ), 50 ( $\text{NH}_2$ ).

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3298 m, 2960 s, 2868 m, 1600 vs, 1502 vs, 1369 m, 1315 s, 1259 s, 1176 m, 1060 s, 991 m, 862 s, 744 vs, 690 vs, 505 s.

**(1*R*,3*S*)-1,2,2-Trimethyl-*N*<sup>3</sup>-(*o*-tolyl)cyclopentan-1,3-diamin (53)**

$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (0.256 g; 0.280 mmol; 2 mol%), ( $\pm$ )-BINAP (0.523 g; 0.840 mmol; 6 mol%) und Natrium-*tert*-butanolat (4.040 g; 42 mmol; 3 eq.) werden in Toluol (150 mL) vorgelegt. Nach der Zugabe von Campherdiamin **43** (2.000 g; 14.1 mmol; 1 eq.) und 2-Bromtoluol (1.70 mL; 14.1 mmol; 1 eq.) wird für 96 h unter Rückfluss erhitzt. Nach der Aufarbeitung wird das Produkt als beiger kristalliner Feststoff (2.874 g; 12.3 mmol; 88 % Ausbeute) isoliert. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[163]</sup>

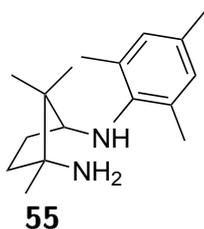
Kristalle für die Röntgendiffraktometrie konnten durch langsames Verdampfen einer *n*-Pentanlösung erhalten werden.

<sup>1</sup>**H-NMR** (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.08 (td,  $J = 7.5$  Hz, 1.3 Hz, 1 H,  $H_{\text{arom}}$ ), 7.03 (dd,  $J = 7.2$  Hz, 0.7 Hz, 1 H,  $H_{\text{arom}}$ ), 6.62 - 6.55 (m, 2 H,  $H_{\text{arom}}$ ), 5.16 (s (br), 1 H, Tolyl-NH), 3.68 (s, 1 H, N-CH- $\text{CH}_2$ ), 2.30 - 2.19 (m, 1 H, N-C-HCH), 2.14 (s, 3 H, Arom- $\text{CH}_3$ ), 1.86 - 1.77 (m, 1 H, N-CH-HCH), 1.66 - 1.57 (m, 2 H, HCH-HCH), 1.17 (s, 3 H, N-C- $\text{CH}_3$ ), 1.02 (s, 3 H, N-CH-C- $\text{CH}_3$ ), 0,98 (s, 3 H, N-CH-C- $\text{CH}_3$ ).

<sup>13</sup>**C-NMR** (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 146.7 ( $C_{\text{q arom}}$ ), 130.2 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 127.0 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 122.4 ( $C_{\text{q arom}}$ ), 115.8 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 109.7 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 62.8 (N-CH- $\text{CH}_2$ ), 61.6 (N-C- $\text{CH}_2$ ), 47.4 (N-CH-C- $\text{CH}_3$ ), 38.6 (N-C- $\text{CH}_2$ ), 29.6 (N-CH- $\text{CH}_2$ ), 26.8 (N-C- $\text{CH}_3$ ), 25.1 (N-CH-C- $\text{CH}_3$ ), 18.0 (Arom- $\text{CH}_3$ ), 17.3 (N-CH-C- $\text{CH}_3$ ).

<sup>15</sup>**N-NMR** (51 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 83 (N-Tolyl), 52 ( $\text{NH}_2$ ).

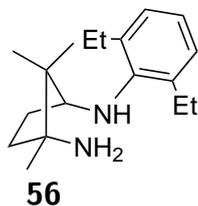
**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3288 m, 2966 s, 1602 s, 1502 vs, 1448 s, 1365 m, 1315 s, 1143 m, 1049 m, 908 m, 856 m, 744 vs, 646 s, 522 m, 447 m.

**(1*S*,3*R*)-*N*<sup>1</sup>-Mesityl-2,2,3-trimethylcyclopentan-1,3-diamin (55)**

$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (0.449 g; 0.490 mmol; 2.5 mol%), ( $\pm$ )-BINAP (1.175 g; 1.890 mmol; 10 mol%) und Natrium-*tert*-butanolat (5.440 g; 56.6 mmol; 3 eq.) werden in Toluol (220 mL) vorgelegt. Nach der Zugabe von Campherdiamin **43** (2.684 g; 18.9 mmol; 1 eq.) und 2-Brommesitylen (3.18 mL; 20.7 mmol; 1.1 eq.) wird für 96 h unter Rückfluss erhitzt. Nach der Aufarbeitung wird das Produkt als beiges Öl (4.585 g; 17.6 mmol; 93% Ausbeute) isoliert. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[163]</sup>

<sup>1</sup>**H-NMR** (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 6.78 (s, 2 H,  $H_{\text{arom}}$ ), 4.21 (br s, 1 H, NH), 3.42 (dd,  $J = 7.6$  Hz, 4.9 Hz, 1 H, NH-CH- $\text{CH}_2$ ), 2.25 (s, 6 H, Mes-*ortho*- $\text{CH}_3$ ), 2.21 (s, 3 H, Mes-*para*- $\text{CH}_3$ ), 1.90 - 1.81 (m, 1 H, N-CH- $\text{HCH}$ ), 1.74 - 1.59 (m, 2 H, N-C- $\text{CH}_2$ ), 1.53 - 1.45 (m, 1 H, N-CH- $\text{HCH}$ ), 1.11 (s, 3 H, N-C- $\text{CH}_3$ ), 1.08 (s, 3 H, N-CH-C- $\text{CH}_3$ ), 0.94 (s, 3 H, N-CH-C- $\text{CH}_3$ ).

<sup>13</sup>**C-NMR** (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 143.7 (N- $C_{\text{q arom}}$ ), 129.7 ( $C_{\text{q arom}}$ ), 129.7 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 128.8 ( $C_{\text{q arom}}$ ), 66.5 (N-CH- $\text{CH}_2$ ), 61.3 (N-C- $\text{CH}_3$ ), 47.1 (N-CH-C( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>), 38.4 (N-C- $\text{CH}_2$ ), 28.8 (N-CH- $\text{CH}_2$ ), 27.0 (N-C- $\text{CH}_3$ ), 24.0 (N-CH-C- $\text{CH}_3$ ), 20.6 (Mes-*para*- $\text{CH}_3$ ), 19.5 (Mes-*ortho*- $\text{CH}_3$ ), 17.2 (N-CH-C- $\text{CH}_3$ ).

**(1*S*,3*R*)-*N*<sup>1</sup>-(2,6-diethylphenyl)-2,2,3-trimethylcyclopentan-1,3-diamin (56)**

$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (0.481 g; 0.525 mmol; 4 mol%), ( $\pm$ )-BINAP (0.818 g; 1.314 mmol; 10 mol%) und Natrium-*tert*-butanolat (3.787 g; 39.4 mmol; 3 eq.) werden in Toluol (140 mL) vorgelegt. Nach der Zugabe von Campherdiamin **43** (1.869 g; 13.1 mmol; 1 eq.) und 2-Brom-1,3-diethylbenzol (2.800 g; 13.1 mmol; 1 eq.) wird für 72 h unter Rückfluss erhitzt. Nach der Aufarbeitung wird das Produkt als gelbes Öl (3.282 g; 11.9 mmol; 91 % Ausbeute) isoliert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.02 - 6.99 (m, 2 H,  $H_{\text{arom}}$ ), 6.88 - 6.84 (m, 1 H,  $H_{\text{arom}}$ ), 3.41 (dd,  $J = 7.6$  Hz, 4.4 Hz, 1 H, N-CH- $\text{CH}_2$ ), 2.72 - 2.65 (m, 4 H, Arom- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_3$ ), 1.86 - 1.76 (m, 1 H, N-CH- $\text{HCH}$ ), 1.76 - 1.69 (m, 1 H, N-C- $\text{HCH}$ ), 1.68 - 1.61 (m, 1 H, N-C- $\text{HCH}$ ), 1.57 - 1.49 (m, 1 H, N-CH- $\text{HCH}$ ), 1.23 (t,  $J = 7.5$  Hz, 6 H, Arom- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_3$ ), 1.14 (s, 3 H, N-C- $\text{CH}_3$ ), 1.13 (s, 3 H, N-CH-C- $\text{CH}_3$ ), 0.96 (s, 3 H, N-CH-C- $\text{CH}_3$ ).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 145.1 ( $C_{\text{q arom}}$ ), 135.4 ( $C_{\text{q arom}}$ ), 126.8 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 121.2 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 67.8 (N-CH- $\text{CH}_2$ ), 61.5 (N-C- $\text{CH}_2$ ), 47.3 (N-CH-C- $\text{CH}_3$ ), 38.4 (N-C- $\text{CH}_2$ ), 28.1 (N-CH- $\text{CH}_2$ ), 27.0 (N-C- $\text{CH}_3$ ), 25.1 (Arom- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_3$ ), 24.3 (N-CH-C- $\text{CH}_3$ ), 17.2 (N-CH-C- $\text{CH}_3$ ), 14.8 (Arom- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_3$ ).

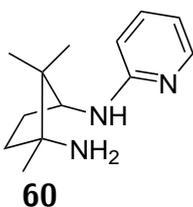
**<sup>15</sup>N-NMR** (51 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 66 (N-Arom), 51 ( $\text{NH}_2$ ).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3327 m, 2960 vs, 2870 s, 1589 m, 1450 vs, 1371 m, 1220 m, 1052 m, 867 s, 754 s.

**HRMS** ((+)-ESI):  $m/z = 275.2480$  (für  $\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{N}_2^+$  [M + H]<sup>+</sup> berechnet: 275.2482).

$[\alpha]_D^{20} = -46.5$  ( $c = 1.2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

**(1*R*,3*S*)-1,2,2-Trimethyl-*N*<sup>3</sup>-(pyridin-2-yl)cyclopentan-1,3-diamin (60)**

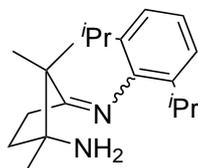


$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (0.288 g; 0.315 mmol; 3 mol%), ( $\pm$ )-BINAP (0.588 g; 0.945 mmol; 9 mol%) und Natrium-*tert*-butanolat (3.027 g; 31.5 mmol; 3 eq.) werden in Toluol (150 mL) vorgelegt. Nach der Zugabe von Campherdiamin **43** (1.500 g; 10.5 mmol; 1 eq.) und 2-Brompyridin (1.00 mL; 10.5 mmol; 1 eq.) wird für 48 h unter Rückfluss erhitzt. Nach der Aufarbeitung und Säulenchromatographie (Laufmittel:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{Et}_2\text{O} = 9:1+4\% \text{ NEt}_3$ ) wird das Produkt als beiges Öl (1.521 g; 6.93 mmol; 66 % Ausbeute) isoliert. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[163]</sup>

<sup>1</sup>**H-NMR** (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 8.00 (ddd,  $J = 5.0 \text{ Hz}, 1.9 \text{ Hz}, 0.8 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.30 (ddd,  $J = 8.5 \text{ Hz}, 7.1 \text{ Hz}, 2.0 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 6.42 (ddd,  $J = 7.0 \text{ Hz}, 5.0 \text{ Hz}, 0.9 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 6.32 (d,  $J = 8.4 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 4.06 - 3.99 (m, 1 H, N-CH- $\text{CH}_2$ ), 2.28 - 2.17 (m, 1 H, N-CH-*HCH*), 1.80 - 1.70 (m, 1 H, N-C-*HCH*), 1.65 - 1.52 (m, 2 H, *HCH-HCH*), 1.13 (s, 3 H, N-C- $\text{CH}_3$ ), 0.92 (s, 3 H, N-CH-C- $\text{CH}_3$ ), 0.92 (s, 3 H, N-CH-C- $\text{CH}_3$ ).

<sup>13</sup>**C-NMR** (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 159.1 ( $\text{C}_{\text{q arom}}$ ), 148.2 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 137.1 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 111.8 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 107.4 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 61.8 (N-C- $\text{CH}_2$ ), 61.0 (N-CH- $\text{CH}_2$ ), 47.4 (N-CH-C( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>), 38.2 (N-C- $\text{CH}_2$ ), 29.5 (N-CH- $\text{CH}_2$ ), 26.5 (N-C- $\text{CH}_3$ ), 24.7 (N-CH-C- $\text{CH}_3$ ), 17.3 (N-CH-C- $\text{CH}_3$ ).

<sup>15</sup>**N-NMR** (51 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 260 ( $\text{N}_{\text{arom}}$ ), 97 (N-Arom), 53 ( $\text{NH}_2$ ).

**(R)-3-((2,6-Di-*iso*-propylphenyl)imino)-1,2,2-trimethylcyclopentan-1-amin  
(61)****61**

$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (0.691 g; 0.755 mmol; 5 mol%), dppf (0.837 g; 1.51 mmol; 10 mol%) und Natrium-*tert*-butanolat (4.347 g; 45.0 mmol; 3 eq.) werden in Toluol (200 mL) vorgelegt. Nach der Zugabe von Campherdiamin **43** (2.145 g; 15.1 mmol; 1 eq.) und 2,6-Di-*iso*-propylbenzol (3.40 mL; 16.6 mmol; 1.1 eq.) wird für 88 h unter Rückfluss erhitzt. Nach der Aufarbeitung und Säulenchromatographie (Laufmittel:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{Et}_2\text{O} = 7:3 + 1\% \text{NEt}_3$ ) wird das Produkt als beiger Feststoff (1.527 g; 5.08 mmol; 33 % Ausbeute) isoliert.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.10 - 7.06 (m, 2 H,  $H_{\text{arom}}$ ), 7.05 - 6.99 (m, 1 H,  $H_{\text{arom}}$ ), 2.90 - 2.74 (m, 2 H,  $\text{Arom-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.10 (ddd,  $J = 18.8 \text{ Hz}, 9.5 \text{ Hz}, 6.4 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{N=C-HCH}$ ), 1.99 - 1.89 (m, 1 H,  $\text{N=C-HCH}$ ), 1.82 - 1.73 (m, 1 H,  $\text{N-C-HCH}$ ), 1.69 - 1.61 (m, 1 H,  $\text{N-C-HCH}$ ), 1.21 - 1.12 (m, 21 H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 185.3 ( $\text{C=N}$ ), 147.1 ( $\text{C}_{\text{q arom}}$ ), 136.2 ( $\text{C}_{\text{q arom}}$ ), 136.1 ( $\text{C}_{\text{q arom}}$ ), 123.2 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 123.0 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 123.0 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 60.0 ( $\text{N=C-C}(\text{CH}_3)_2$ ), 50.3 ( $\text{N-C-CH}_2$ ), 36.1 ( $\text{N-C-CH}_2$ ), 28.2 ( $\text{N=C-CH}_2$ ), 27.9 ( $\text{Arom-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 27.8 ( $\text{Arom-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 25.2 ( $\text{CH}_3$ ), 23.5 ( $\text{CH}_3$ ), 23.5 ( $\text{CH}_3$ ), 23.3 ( $\text{CH}_3$ ), 23.1 ( $\text{CH}_3$ ), 22.0 ( $\text{CH}_3$ ), 20.5 ( $\text{CH}_3$ ).

$^{15}\text{N-NMR}$  (51 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 315 ( $\text{C=N}$ ), 44 ( $\text{NH}_2$ ).

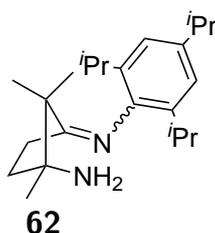
**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2959 vs, 2868 s, 1682 vs, 1588 m, 1458 s, 1360 s, 1254 m, 1186 m, 1121 s, 1063 m, 936 m, 772 vs, 683 m.

**HRMS** ((+)-ESI):  $m/z = 301.2632$  (für  $\text{C}_{20}\text{H}_{33}\text{N}_2^+$  [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$  berechnet: 301.2638).

$[\alpha]_D^{20} = -1.3$  ( $c = 1.6$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

Schmelzpunkt =  $64^\circ\text{C}$ .

**(R)-1,2,2-Trimethyl-3-((2,4,6-tri-*iso*-propylphenyl)imino)cyclopentan-1-amin (62)**



$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (0.186 g; 0.203 mmol; 7.5 mol%),  $\text{dppf}$  (0.150 g; 0.270 mmol; 10 mol%) und Natrium-*tert*-butanolat (0.780 g; 8.12 mmol; 3 eq.) werden in Toluol (75 mL) vorgelegt. Nach der Zugabe von Campherdiamin **43** (0.385 g; 2.706 mmol; 1 eq.) und 2-Brom-1,3,5-tri-*iso*-propylbenzol (0.72 mL; 2.841 mmol; 1.05 eq.) wird für 66 h unter Rückfluss erhitzt. Nach der Aufarbeitung und Säulenchromatographie (Laufmittel:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{Et}_2\text{O} = 8.5:1.5 + 1.5\% \text{NEt}_3$ ) wird das Produkt als beiger Feststoff isoliert.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 6.91 (s, 2 H,  $H_{\text{arom}}$ ), 2.90 - 2.71 (m, 3 H,  $\text{Arom-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.10 (ddd,  $J = 18.9 \text{ Hz}, 9.5 \text{ Hz}, 6.3 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{N=C-HCH}$ ), 1.96 (ddd,  $J = 18.9 \text{ Hz}, 9.2 \text{ Hz}, 5.9 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{N=C-HCH}$ ), 1.77 (ddd,  $J = 12.9 \text{ Hz}, 9.2 \text{ Hz}, 6.3 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{NH}_2\text{-C-HCH}$ ), 1.64 (ddd,  $J = 12.9 \text{ Hz}, 9.5 \text{ Hz}, 5.9 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{NH}_2\text{-C-HCH}$ ), 1.25 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.23 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.20 - 1.11 (m, 21 H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 185.1 ( $\text{N=C-CH}_2$ ), 144.8 ( $C_{\text{q arom}}$ ), 143.1 ( $C_{\text{q arom}}$ ), 135.6 ( $C_{\text{q arom}}$ ), 135.5 ( $C_{\text{q arom}}$ ), 120.9 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 120.8 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 60.0 ( $\text{N=C-C}(\text{CH}_3)_2$ ), 50.3 ( $\text{NH}_2\text{-C-CH}_2$ ), 36.2 ( $\text{NH}_2\text{-C-CH}_2$ ), 34.0 ( $\text{Arom-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 28.3 ( $\text{N=C-CH}_2$ ), 28.0 ( $\text{Arom-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 28.0 ( $\text{Arom-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 25.2 ( $\text{CH}_3$ ), 24.4 ( $\text{CH}_3$ ), 23.6 ( $\text{CH}_3$ ), 23.6 ( $\text{CH}_3$ ), 23.2 ( $\text{CH}_3$ ), 21.9 ( $\text{CH}_3$ ), 20.6 ( $\text{CH}_3$ ).

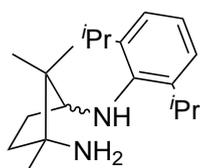
$^{15}\text{N-NMR}$  (51 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 315 (C=N–Arom), 44 ( $\text{NH}_2$ ).

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2958 vs, 2868 s, 1682 vs, 1572 w, 1460 vs, 1360 s, 1174 m, 1072 m, 993 w, 943 m, 876 s, 795 s, 733 m, 644 w.

**HRMS** ((+)-ESI):  $m/z$  = 343.3125 (für  $\text{C}_{23}\text{H}_{39}\text{N}_2^+$  [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$  berechnet: 343.3108).

$[\alpha]_D^{20}$  = 9 ( $c = 1.9$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

**(3*R*)-*N*<sup>1</sup>-(2,6-Di-*iso*-propylphenyl)-2,2,3-trimethylcyclopentan-1,3-diamin (67)**



**67**

Imin **61** (0.150 g; 0.499 mmol; 1 eq.) wird in THF (5 mL) gelöst und langsam in eine Lithiumaluminiumhydrid-Lösung (0.189 g; 4.99 mmol; 10 eq.) in THF (10 mL) getropft. Das Gemisch wird für 1 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird vorsichtig Wasser zugegeben und das Lösungsmittel im Anschluss unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird in konzentrierter Salzsäure gelöst und mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen. Anschließend wird die wässrige Phase mit Natronlauge ( $c = 12 \text{ mol/L}$ ) stark basisch ( $\text{pH} = 14$ ) gemacht und mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel danach entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{MeOH} = 9.5:0.5$ ) um das Produkt als Öl (0.057 g; 0.188 mmol; 38 % Ausbeute) zu isolieren.

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 7.07 (d, J = 0.9 Hz, 1 H, H<sub>arom</sub>), 7.06 (s, 1 H, H<sub>arom</sub>), 6.99 (dd, J = 8.3 Hz, 6.9 Hz, 1 H, H<sub>arom</sub>), 3.63 (t, J = 8.8 Hz, 1 H, N-CH-CH<sub>2</sub>), 3.34 (sept, J = 6.8 Hz, 2 H, Arom-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.96 - 1.86 (m, 1 H, N-CH-HCH), 1.84 - 1.74 (m, 1 H, N-C-HCH), 1.50 - 1.34 (m, 2 H, HCH-HCH), 1.24 (dd, J = 6.6 Hz, 6.1 Hz, 12 H, Arom-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.15 (s, 3 H, N-CH-C-CH<sub>3</sub>), 1.11 (s, 3 H, N-CH-C-CH<sub>3</sub>), 0.97 (s, 3 H, N-C-CH<sub>3</sub>).

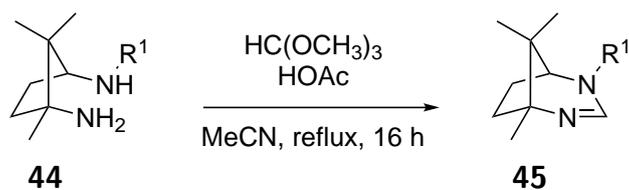
<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 142.9 (C<sub>q</sub> arom), 141.4 (C<sub>q</sub> arom), 123.6 (CH<sub>arom</sub>), 122.7 (CH<sub>arom</sub>), 67.4 (N-CH-CH<sub>2</sub>), 61.1 (N-C-CH<sub>2</sub>), 46.9 (N-CH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 36.7 (N-C-CH<sub>2</sub>), 28.1 (N-CH-CH<sub>2</sub>), 27.7 (Arom-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.3 (N-CH-C-CH<sub>3</sub>), 24.5 (Arom-CH-CH<sub>3</sub>), 24.2 (Arom-CH-CH<sub>3</sub>), 19.8 (N-CH-C-CH<sub>3</sub>), 18.2 (N-C-CH<sub>3</sub>).

<sup>15</sup>N-NMR (51 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 54 (N-Arom), 51 (NH<sub>2</sub>).

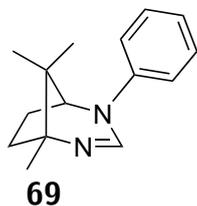
HRMS ((+)-ESI): *m/z* = 303.2790 (für C<sub>20</sub>H<sub>35</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup> [M + H]<sup>+</sup> berechnet: 303.2795).

### 3.2.3 Cyclisierung der monoarylierten Diamine

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift



Das monoarylierte Diamin **44** (1 eq.) wird mit Trimethoxymethan (3 eq.) und Essigsäure (3 eq.) für 16 h unter Rückfluss erhitzt. Im Anschluss werden die flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst. Die organische Phase wird mit Kalilauge (w = 30 %) gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Nach einer säulenchromatographischen (Vor)Reinigung wird das Produkt als schwach gelbes Öl isoliert.

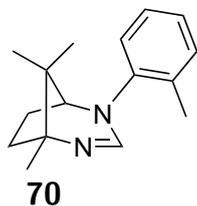
**(1*R*,5*S*)-1,8,8-Trimethyl-4-phenyl-2,4-diazabicyclo[3.2.1]oct-2-en (69)**

Diamin **51** (0.631 g; 2.89 mmol; 1 eq.) wird mit Trimethoxyformiat (0.95 mL; 8.67 mmol; 3 eq.) und Essigsäure (0.50 mL; 8.67 mmol; 3 eq.) in Acetonitril (30 mL) für 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach der Aufarbeitung und Säulenchromatographie (Laufmittel: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:MeOH = 9.5:0.5 + 1 % NEt<sub>3</sub>) wird das Produkt als schwach gelbes Öl (0.567 g; 2.48 mmol; 86 % Ausbeute) isoliert. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[163]</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 7.35 (d, J = 1.3 Hz, 1 H, N=CH-N), 7.32 - 7.27 (m, 2 H, H<sub>arom</sub>), 7.05 (tt, J = 7.6 Hz, 1.1 Hz, 1 H, H<sub>arom</sub>), 7.00 - 6.96 (m, 2 H, H<sub>arom</sub>), 3.53 (d, J = 5.1 Hz, 1 H, N-CH-CH<sub>2</sub>), 2.24 - 2.16 (m, 1 H, N-C-HCH), 2.16 - 2.10 (m, 1 H, N-CH-HCH), 2.10 - 2.03 (m, 1 H, N-CH-HCH), 1.92 - 1.84 (m, 1 H, N-C-HCH), 1.19 (s, 3 H, N-C-CH<sub>3</sub>), 1.08 (s, 3 H, N-CH-C-CH<sub>3</sub>), 1.04 (s, 3 H, N-CH-C-CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 144.7 (N-C-N), 143.7 (N-C<sub>q</sub> arom), 129.6 (CH<sub>arom</sub>), 123.5 (CH<sub>arom</sub>), 118.6 (CH<sub>arom</sub>), 68.0 (N-CH-CH<sub>2</sub>), 63.9 (N-C-CH<sub>2</sub>), 41.0 (N-C-CH<sub>2</sub>), 40.4 (N-CH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 32.4 (N-CH-CH<sub>2</sub>), 22.6 (N-CH-C-CH<sub>3</sub>), 19.8 (N-C-CH<sub>3</sub>), 17.6 (N-CH-C-CH<sub>3</sub>).

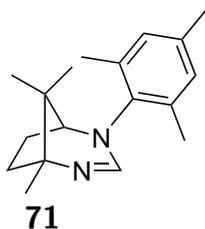
<sup>15</sup>N-NMR (51 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 241 (N=C), 130 (N-Ph).

**(1*R*,5*S*)-1,8,8-Trimethyl-4-(*o*-tolyl)-2,4-diazabicyclo[3.2.1]oct-2-en (70)**

Diamin **53** (0.900 g; 3.87 mmol; 1 eq.) wird mit Trimethoxyformiat (1.27 mL; 11.62 mmol; 3 eq.) und Essigsäure (0.67 mL; 11.62 mmol; 3 eq.) in Acetonitril (30 mL) für 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach der Aufarbeitung und Säulenchromatographie (Laufmittel: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:MeOH = 9:1 + 1% NEt<sub>3</sub>) wird das Produkt als schwach gelbes Öl (0.816 g; 3.37 mmol; 87% Ausbeute) isoliert. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[163]</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 7.23 – 7.16 (m, 2H), 7.12 (td, J = 7.4 Hz, 1.4 Hz, 1 H), 7.01 (dd, J = 7.7 Hz, 1.3 Hz, 1 H), 6.96 (d, J = 1.1 Hz, 1 H), 3.26 (d, J = 4.9 Hz, 1 H), 2.33 (s, 3 H), 2.29 – 2.21 (m, 1 H), 2.17 – 2.09 (m, 1 H), 2.04 – 1.94 (m, 1 H), 1.92 – 1.84 (m, 1 H), 1.21 (s, 3 H), 1.21 (s, 3 H), 1.09 (s, 3 H).

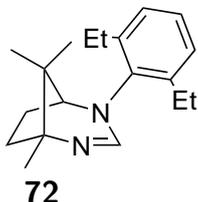
<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 147.2, 142.8, 133.4, 131.9, 127.1, 126.3, 126.2, 69.0, 63.4, 41.0, 40.6, 32.1, 22.8, 20.2, 18.8, 18.3.

**(1*R*,5*S*)-4-Mesityl-1,8,8-trimethyl-2,4-diazabicyclo[3.2.1]oct-2-en (71)**

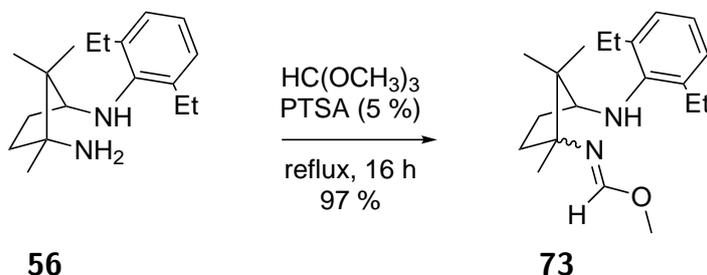
Diamin **55** (2.140 g; 8.22 mmol; 1 eq.) wird mit Trimethoxyformiat (2.70 mL; 24.70 mmol; 3 eq.) und Essigsäure (1.40 mL; 24.70 mmol; 3 eq.) in Acetonitril (80 mL) für 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach der Aufarbeitung und Säulenchromatographie (Laufmittel: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:MeOH = 9.5:0.5 + 1 % NEt<sub>3</sub>) wird das Produkt als schwach gelbes Öl (1.422 g; 5.26 mmol; 64 % Ausbeute) isoliert. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[163]</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 6.90 (s, 1 H), 6.88 (s, 1 H), 6.78 (d, J = 0.5 Hz, 1 H), 3.15 (d, J = 3.7 Hz, 1 H), 2.36 (s, 3 H), 2.31 - 2.26 (m, 1 H), 2.25 (s, 3 H), 2.11 - 2.03 (m, 1 H), 1.96 - 1.84 (m, 2 H), 1.26 (s, 3 H), 1.20 (s, 2 H), 1.07 (s, 3 H).

<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 148.9, 138.1, 136.6, 135.9, 135.4, 130.3, 130.2, 68.4, 62.7, 40.9, 40.3, 32.3, 22.8, 20.8, 20.6, 19.3, 18.8, 18.6.

**(1*R*,5*S*)-4-(2,6-Diethylphenyl)-1,8,8-trimethyl-2,4-diazabicyclo[3.2.1]oct-2-en (72)**

Diamin **56** (1.800 g; 6.56 mmol; 1 eq.) wird mit Trimethoxyformiat (2.16 mL; 19.70 mmol; 3 eq.) und Essigsäure (1.12 mL; 19.70 mmol; 3 eq.) in Acetonitril (65 mL) für 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach der Aufarbeitung und Säulenchromatographie (Laufmittel: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:MeOH = 9.9:0.1 + 1 % NEt<sub>3</sub>) wird das Produkt als Gemisch mit Nebenprodukten erhalten. Das Gemisch wird ohne weitere Reinigungsschritte in den nachfolgenden Reaktionen eingesetzt.

**Methyl(*S*)-*N*-(3-((2,6-diethylphenyl)amino)-1,2,2-trimethylcyclopentyl)-formimidat (73)**

Diamin **56** (0.750 g; 2.735 mmol; 1 eq.) wird mit *para*-Toluolsulfonsäure (0.026 g; 0.137 mmol; 0.05 eq.) in Trimethoxyorthoformiat (10 mL) unter Rückfluss erhitzt. Im Anschluss werden flüchtige Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst. Die organische Phase wird mit Kalilauge gewaschen (w = 30 %). Die organische Phase wird über MgSO<sub>4</sub> und KOH getrocknet und das Lösungsmittel anschließend entfernt. Das Produkt (0.844 g; 2.653 mmol; 97 % Ausbeute) bleibt nach der Trocknung als farbloses Öl zurück.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 7.52 (d,  $J = 0.4$  Hz, 1 H, N=CH), 7.03 (d,  $J = 7.5$  Hz, 2 H, Arom-*meta*-H), 6.89 (t,  $J = 7.5$  Hz, 1 H, Arom-*para*-H), 3.91 (d,  $J = 11.5$  Hz, 1 H, Arom-NH), 3.72 (d,  $J = 0.6$  Hz, 3 H, N=CH-O-CH<sub>3</sub>), 3.45 - 3.38 (m, 1 H, N-CH-CH<sub>2</sub>), 2.79 - 2.62 (m, 4 H, Arom-CH<sub>2</sub>), 1.98 - 1.89 (m, 1 H, N-CH-HCH), 1.87 - 1.79 (m, 1 H, N-C-HCH), 1.76 - 1.68 (m, 1 H, N-C-HCH), 1.65 - 1.56 (m, 1 H, N-CH-HCH), 1.25 (t,  $J = 7.5$  Hz, 6 H, Arom-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.14 (s, 3 H, N-C-CH<sub>3</sub>), 1.02 (s, 3 H, N-CH-C-CH<sub>3</sub>), 1.01 (s, 3 H, N-CH-C-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 151.9 (N=CH), 145.3 ( $C_{q\text{arom}}$ ), 135.2 ( $C_{q\text{arom}}$ ), 126.6 (Arom-*meta*-CH), 121.4 (Arom-*para*-CH), 67.9 (N-CH-CH<sub>2</sub>), 67.2 (N-C-CH<sub>2</sub>), 52.6 (N=CH-O-CH<sub>3</sub>), 48.0 (N-CH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 37.6 (N-C-CH<sub>2</sub>), 29.1 (N-CH-CH<sub>2</sub>), 24.7 (Arom-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 24.3 (N-CH-C-CH<sub>3</sub>), 22.3 (N-C-CH<sub>3</sub>), 18.3 (N-CH-C-CH<sub>3</sub>), 14.9 (Arom-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**<sup>15</sup>N-NMR** (51 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 262 (N=CH-O-CH<sub>3</sub>), 64 (NH).

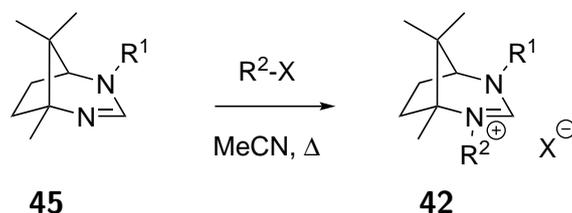
**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2963 s, 2872 m, 1661 vs, 1591 w, 1450 vs, 1375 m, 1219 s, 1111 s, 943 m, 884 w, 754 s.

**HRMS** ((+)-ESI):  $m/z = 317.2588$  (für C<sub>20</sub>H<sub>33</sub>N<sub>2</sub>O<sup>+</sup> [M + H]<sup>+</sup> berechnet: 317.2587).

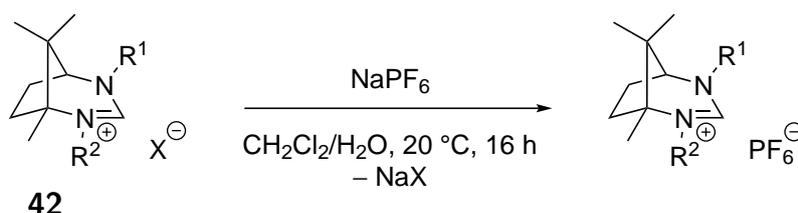
$[\alpha]_D^{20} = -15$  (c = 3.2; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

## 3.2.4 Quartärnisierung der cyclisierten Diamine

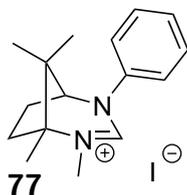
## Allgemeine Arbeitsvorschrift



Das cyclisierte Diamin **45** wird mit einem Überschuss Alkylhalogenid versetzt und anschließend für mindestens 16 h unter Wärmezufuhr in Acetonitril gerührt. Bei Iodalkylverbindungen wird zusätzlich Di-*iso*-propylethylamin zugegeben. Die flüchtigen Bestandteile werden danach im Vakuum entfernt. Bei den gebildeten Salzen kann eine optionale Anionenmetathese mit NaPF<sub>6</sub> durchgeführt werden.



Dazu wird der Rückstand in einer Suspension aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Wasser gelöst und NaPF<sub>6</sub> zugegeben. Die Suspension wird für 16 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend die organische Phase abgetrennt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand säulenchromatographisch (Laufmittel: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:MeOH = 9.5:0.5) gereinigt. Das isolierte Öl wird in einer geringen Menge Dichlormethan gelöst und durch das zutropfen in Et<sub>2</sub>O (gerührt oder im Ultraschallbad) ausgefällt. Der isolierte Feststoff wird anschließend mit Et<sub>2</sub>O gewaschen und danach unter vermindertem Druck getrocknet um das Produkt als Pulver zu erhalten.

**(1*R*,5*S*)-1,2,8,8-Tetramethyl-4-phenyl-2,4-diazabicyclo[3.2.1]oct-2-en-2-ium-iodid (77)**

Das cyclisierte Diamin **69** (0.578 g; 2.533 mmol; 1 eq.) wird mit DIPEA (0.65 mL; 3.800 mmol; 1.5 eq.) und Iodmethan (1.60 mL; 25.33 mmol; 10 eq.) in Acetonitril (25 mL) für 16 h bei 40 °C gerührt. Nach Aufarbeitung wird das Produkt (0.571 g; 1.54 mmol; 61 % Ausbeute über 2 Schritte) als pulverförmiger Feststoff erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 8.73 (s, 1 H, N=CH-N), 7.58 - 7.53 (m, 2 H, H<sub>arom</sub>), 7.41 - 7.36 (m, 2 H, H<sub>arom</sub>), 7.29 (tt, J = 7.5 Hz, 1.1 Hz, 1 H, H<sub>arom</sub>), 3.78 (d, J = 5.2 Hz, 1 H, N-CH-CH<sub>2</sub>), 3.43 (s, 3 H, N-CH<sub>3</sub>), 2.84 (ddd, J = 14.3 Hz, 9.5 Hz, 4.5 Hz, 1 H, N-C-HCH), 2.50 (ddd, J = 14.5 Hz, 9.6 Hz, 4.8 Hz, 1 H, N-CH-HCH), 2.28 - 2.18 (m, 1 H, N-CH-HCH), 1.96 (ddd, J = 14.5 Hz, 12.1 Hz, 4.8 Hz, 1 H, N-C-HCH), 1.34 (s, 3 H, N-C-CH<sub>3</sub>), 1.19 (s, 3 H, N-CH-C-CH<sub>3</sub>), 1.19 (s, 3 H, N-CH-C-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 152.4 (N=C-N), 140.3 (C<sub>q</sub>arom), 130.2 (CH<sub>arom</sub>), 128.4 (CH<sub>arom</sub>), 122.6 (CH<sub>arom</sub>), 71.1 (N-C-CH<sub>2</sub>), 70.3 (N-CH-CH<sub>2</sub>), 41.5 (N-CH-C-CH<sub>3</sub>), 38.9 (N-CH<sub>3</sub>), 38.8 (N-C-CH<sub>2</sub>), 31.5 (N-CH-CH<sub>2</sub>), 21.9 (N-CH-C-CH<sub>3</sub>), 17.2 (N-CH-C-CH<sub>3</sub>), 14.2 (N-C-CH<sub>3</sub>).

**<sup>15</sup>N-NMR** (51 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 143 (N-Ph), 136 (N-CH<sub>3</sub>).

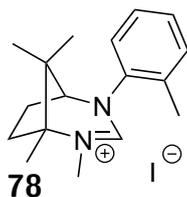
**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3047 w, 2964 m, 1650 vs, 1591 s, 1434 s, 1363 s, 1305 s, 1174 m, 1099 m, 1027 m 950 m, 885 w, 767 s, 696 s, 559 s, 472 m.

**HRMS** ((+)-ESI):  $m/z$  = 243.1858 (für C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup> [Kation]<sup>+</sup> berechnet: 243.1856).

$[\alpha]_D^{20} = 35$  ( $c = 1.3$ ;  $\text{CHCl}_3$ ).

Schmelzpunkt =  $203^\circ\text{C}$ .

**(1*R*,5*S*)-1,2,8,8-Tetramethyl-4-(*o*-tolyl)-2,4-diazabicyclo[3.2.1]oct-2-en-2-iumiodid (78)**



Das cyclisierte Diamin **70** (1.043 g; 4.304 mmol; 1 eq.) wird mit DIPEA (1.10 mL; 6.456 mmol; 1.5 eq.) und Iodmethan (2.70 mL; 43.04 mmol; 10 eq.) in Acetonitril (50 mL) für 16 h bei  $40^\circ\text{C}$  gerührt. Nach Aufarbeitung wird das Produkt (1.099 g; 2.859 mmol; 66 % Ausbeute über 2 Schritte) als pulverförmiger Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 8.45 (s, 1 H,  $\text{N}=\text{CH}-\text{N}$ ), 7.55 (d,  $J = 6.4$  Hz, 1 H,  $H_{\text{arom}}$ ), 7.27 - 7.19 (m, 3 H,  $H_{\text{arom}}$ ), 3.49 (d,  $J = 5.0$  Hz, 1 H,  $\text{N}-\text{CH}-\text{CH}_2$ ), 3.40 (s, 3 H,  $\text{N}-\text{CH}_3$ ), 2.91 (ddd,  $J = 14.3$  Hz, 9.5 Hz, 4.7 Hz, 1 H,  $\text{N}-\text{C}-\text{HCH}$ ), 2.53 (ddd,  $J = 14.3$  Hz, 9.6 Hz, 4.6 Hz, 1 H,  $\text{N}-\text{CH}-\text{HCH}$ ), 2.39 (s, 3 H,  $\text{Arom}-\text{CH}_3$ ), 2.18 - 2.08 (m, 1 H,  $\text{N}-\text{CH}-\text{HCH}$ ), 1.96 (ddd,  $J = 14.5$  Hz, 12.1 Hz, 4.5 Hz, 1 H,  $\text{N}-\text{C}-\text{HCH}$ ), 1.35 (s, 3 H,  $\text{N}-\text{C}-\text{CH}_3$ ), 1.29 (s, 3 H,  $\text{N}-\text{CH}-\text{C}-\text{CH}_3$ ), 1.17 (s, 3 H,  $\text{N}-\text{CH}-\text{C}-\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 153.9 ( $\text{N}=\text{C}-\text{N}$ ), 138.9 ( $C_{\text{q arom}}$ ), 133.2 ( $C_{\text{q arom}}$ ), 132.3 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 129.6 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 127.9 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 127.8 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 70.9 ( $\text{N}-\text{C}-\text{CH}_2$ ), 70.5 ( $\text{N}-\text{CH}-\text{CH}_2$ ), 41.8 ( $\text{N}-\text{CH}-\text{C}-\text{CH}_3$ ), 39.0 ( $\text{N}-\text{CH}_3$ ), 38.8 ( $\text{N}-\text{C}-\text{CH}_2$ ), 31.3 ( $\text{N}-\text{CH}-\text{CH}_2$ ), 22.0 ( $\text{N}-\text{CH}-\text{C}-\text{CH}_3$ ), 19.2 ( $\text{Arom}-\text{CH}_3$ ), 17.9 ( $\text{N}-\text{CH}-\text{C}-\text{CH}_3$ ), 14.3 ( $\text{N}-\text{C}-\text{CH}_3$ ).

$^{15}\text{N-NMR}$  (51 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 141 ( $\text{N}-\text{Arom}$ ), 136 ( $\text{N}-\text{CH}_3$ ).

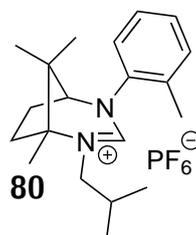
**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2978 br m, 1652 vs, 1359 m, 1172 m, 1027 w, 769 s, 717 w, 566 m.

**HRMS** ((+)-ESI):  $m/z$  = 257.2021 (für C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup> [Kation]<sup>+</sup> berechnet: 257.2013).

$[\alpha]_D^{20}$  = -38.07 (c = 0.5; CHCl<sub>3</sub>).

**Schmelzpunkt** = 226 °C.

**(1*R*,5*S*)-2-iso-Butyl-1,8,8-trimethyl-4-(*o*-tolyl)-2,4-diazabicyclo[3.2.1]oct-2-en-2-iumhexafluorophosphat (80)**



Das cyclisierte Diamin **70** (0.522 g; 2.152 mmol; 1 eq.) wird mit 1-Iod-2-methylpropan (0.74 mL; 6.455 mmol; 3 eq.) in Acetonitril (20 mL) für 24 h unter Rückfluss gerührt. Die Anionenmetathese wird mit NaPF<sub>6</sub> (0.542 g; 3.228 mmol; 1.5 eq.) durchgeführt. Nach Aufarbeitung wird das Produkt (0.106 g; 0.238 mmol; 11 % Ausbeute über 3 Schritte) als pulverförmiger Feststoff erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 7.63 (s, 1 H, N=CH-N), 7.35 - 7.27 (m, 3 H,  $H_{\text{arom}}$ ), 7.19 - 7.15 (m, 1 H,  $H_{\text{arom}}$ ), 3.60 (d, J = 4.9 Hz, 1 H, N-CH-CH<sub>2</sub>), 3.48 (dd, J = 14.9 Hz, 5.8 Hz, 1 H, N-HCH-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.33 (dd, J = 14.9 Hz, 9.1 Hz, 1 H, N-HCH-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.61 (ddd, J = 14.3 Hz, 9.5 Hz, 4.6 Hz, 1 H, N-C-HCH), 2.45 (ddd, J = 14.0 Hz, 9.5 Hz, 4.3 Hz, 1 H, N-CH-HCH), 2.37 (s, 3 H, Arom-CH<sub>3</sub>), 2.28 - 2.20 (m, 1 H, N-CH-HCH), 2.17 - 2.10 (m, 1 H, N-C-HCH), 2.04 - 1.92 (m, 1 H, N-CH<sub>2</sub>-CH), 1.45 (s, 3 H, N-C-CH<sub>3</sub>), 1.31 (s, 3 H, N-CH-C-CH<sub>3</sub>), 1.23 (s, 3 H, N-CH-C-CH<sub>3</sub>), 1.03 (d, J = 6.6 Hz, 3 H, N-CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>3</sub>), 0.97 (d, J = 6.7 Hz, 3 H, N-CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>3</sub>).

### 3 Experimenteller Teil

$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 154.1 (N–C–N), 139.0 ( $C_{\text{q arom}}$ ), 133.3 ( $C_{\text{q arom}}$ ), 132.5 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 130.0 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 128.1 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 127.1 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 71.4 (N–C– $\text{CH}_2$ ), 71.2 (N–CH– $\text{CH}_2$ ), 58.7 (N– $\text{CH}_2$ –CH), 41.7 (N–CH–C– $\text{CH}_3$ ), 40.4 (N–C– $\text{CH}_2$ ), 32.1 (N–CH– $\text{CH}_2$ ), 28.7 (N– $\text{CH}_2$ –CH( $\text{CH}_3$ ) $_2$ ), 21.7 (N–CH–C– $\text{CH}_3$ ), 19.6 (N– $\text{CH}_2$ –CH– $\text{CH}_3$ ), 19.1 (N– $\text{CH}_2$ –CH– $\text{CH}_3$ ), 18.4 (Arom– $\text{CH}_3$ ), 17.6 (N–CH–C– $\text{CH}_3$ ), 14.5 (N–C– $\text{CH}_3$ ).

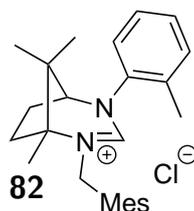
$^{15}\text{N-NMR}$  (51 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 146 (N–Tolyl N– $\text{CH}_2$ ).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2964 w, 1643 vs, 1580 w, 1472 m, 1323 m, 1171 m, 1049 s, 876 vs, 764 vs, 613 m.

**HRMS** ((+)-ESI):  $m/z$  = 299.2482 (für  $\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{N}_2^+$  [Kation] $^+$  berechnet: 299.2482.)

$[\alpha]_D^{20}$  = - 45 ( $c$  = 2.3;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

**(1*R*,5*S*)-1,8,8-Trimethyl-4-(*o*-tolyl)-2-(2,4,6-trimethylbenzyl)-2,4-diazabicyclo[3.2.1]oct-2-en-2-iumchlorid (82)**



Das cyclisierte Diamin **70** (0.522 g; 2.152 mmol; 1 eq.) wird mit  $\alpha$ -Chlorisoduren (1.090 g; 6.461 mmol; 3 eq.) in Acetonitril (14 mL) für 16 h unter Rückfluss gerührt. Nach Aufarbeitung wird das Produkt (0.614 g; 1.494 mmol; 69% Ausbeute über 2 Schritte) als pulverförmiger Feststoff erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 7.35 - 7.29 (m, 2 H, TolyI-*H*<sub>arom</sub>), 7.28 - 7.24 (m, 1 H, TolyI-*H*<sub>arom</sub>), 7.16 - 7.12 (m, 1 H, TolyI-*H*<sub>arom</sub>), 6.94 (s, 1 H, N=CH-N), 6.93 (s, 2 H, Mes-*H*<sub>arom</sub>), 5.06 (d,  $J = 14.2$  Hz, 1 H, N-*HCH*), 4.75 (d,  $J = 14.3$  Hz, 1 H, N-*HCH*), 3.80 (d,  $J = 3.8$  Hz, 1 H, N-CH-CH<sub>2</sub>), 3.02 - 2.92 (m, 1 H, N-C-*HCH*), 2.49 - 2.37 (m, 2 H, N-CH-CH<sub>2</sub>), 2.37 - 2.33 (m, 1 H, N-C-*HCH*), 2.36 (s, 6 H, Mes-*ortho*-CH<sub>3</sub>), 2.26 (s, 3 H, Mes-*para*-CH<sub>3</sub>), 2.18 (s, 3 H, TolyI-CH<sub>3</sub>), 1.79 (s, 3 H, N-C-CH<sub>3</sub>), 1.38 (s, 3 H, N-CH-C-CH<sub>3</sub>), 1.35 (s, 3 H, N-CH-C-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 150.3 (N-C-N), 140.4 (Mes-*C*<sub>q</sub>), 139.2 (TolyI-*C*<sub>q</sub>), 138.3 (Mes-*C*<sub>q</sub>), 132.6 (TolyI-CH<sub>arom</sub>), 132.3 (TolyI-*C*<sub>q</sub>), 130.4 (Mes-CH<sub>arom</sub>), 129.8 (TolyI-CH<sub>arom</sub>), 128.4 (TolyI-CH<sub>arom</sub>), 126.3 (TolyI-CH<sub>arom</sub>), 123.9 (Mes-*C*<sub>q</sub>), 72.9 (N-C-CH<sub>2</sub>), 71.6 (N-CH-CH<sub>2</sub>), 48.2 (N-CH<sub>2</sub>-Mes), 41.8 (N-CH-C), 40.1 (N-C-CH<sub>2</sub>), 32.1 (N-CH-CH<sub>2</sub>), 21.8 (N-CH-C-CH<sub>3</sub>), 21.0 (Mes-*para*-CH<sub>3</sub>), 19.9 (Mes-*ortho*-CH<sub>3</sub>), 18.1 (TolyI-CH<sub>3</sub>), 17.8 (N-CH-C-CH<sub>3</sub>), 14.5 (N-C-CH<sub>3</sub>).

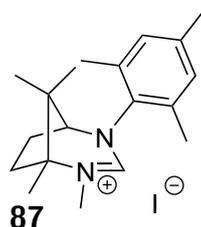
**<sup>15</sup>N-NMR** (51 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 149 (*N*-CH<sub>2</sub>), 142 (*N*-TolyI).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2976 m, 1649 vs, 1454 m, 1314 s, 1215 m, 1119 m, 1063 m, 943 w, 862 m, 774 s, 725 m.

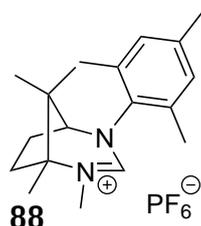
**HRMS** ((+)-ESI):  $m/z = 375.2796$  (für C<sub>26</sub>H<sub>35</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup> [Kation]<sup>+</sup> berechnet: 375.2795).

$[\alpha]_D^{20} = -21$  ( $c = 1.1$ ; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

**Schmelzpunkt** = 169 °C.

**(1*R*,5*S*)-4-Mesityl-1,2,8,8-tetramethyl-2,4-diazabicyclo[3.2.1]oct-2-en-2-ium-iodid (87)**

Das cyclisierte Diamin **71** (0.870 g; 3.217 mmol; 1 eq.) wird mit Iodmethan (2.00 mL; 32.17 mmol; 10 eq.) in Acetonitril (30 mL) für 16 h unter Rückfluss gerührt. Nach Aufarbeitung wird das Produkt (1.091 g; 2.646 mmol; 82 % Ausbeute) als pulverförmiger Feststoff erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[163]</sup>

**(1*R*,5*S*)-4-Mesityl-1,2,8,8-tetramethyl-2,4-diazabicyclo[3.2.1]oct-2-en-2-ium-hexafluorosphat (88)**

Die Carbovorstufe **87** (0.905 g; 2.195 mmol; 1 eq.) wird mit NaPF<sub>6</sub> (0.442 g; 2.634 mmol; 1.2 eq.) in einer Suspension aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Wasser (je 40 mL) für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Aufarbeitung wird das Produkt (0.909 g; 2.193 mmol; 96 % Ausbeute) als pulverförmiger Feststoff erhalten.

Kristalle für die Röntgendiffraktometrie können durch das langsame Verdampfen einer Ethanollösung erhalten werden.

### 3 Experimenteller Teil

---

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.61 (s, 1 H,  $\text{N}=\text{CH}-\text{N}$ ), 6.96 (s, 1 H,  $\text{Mes}-\text{H}_{\text{arom}}$ ), 6.92 (s, 1 H,  $\text{Mes}-\text{H}_{\text{arom}}$ ), 3.48 (d,  $J = 3.7$  Hz, 1 H,  $\text{N}-\text{CH}-\text{CH}_2$ ), 3.29 (s, 3 H,  $\text{N}-\text{CH}_3$ ), 2.66 - 2.57 (m, 1 H,  $\text{N}-\text{C}-\text{HCH}$ ), 2.33 - 2.24 (m, 1 H,  $\text{N}-\text{CH}-\text{HCH}$ ), 2.32 (s, 3 H,  $\text{Mes}-\text{CH}_3$ ), 2.26 (s, 6 H,  $\text{Mes}-\text{CH}_3$ ), 2.15 - 2.05 (m, 2 H,  $\text{HCH}-\text{HCH}$ ), 1.44 (s, 3 H,  $\text{N}-\text{C}-\text{CH}_3$ ), 1.36 (s, 3 H,  $\text{N}-\text{CH}-\text{C}-\text{CH}_3$ ), 1.20 (s, 3 H,  $\text{N}-\text{CH}-\text{C}-\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 155.0 ( $\text{N}-\text{C}-\text{N}$ ), 139.8 ( $\text{Mes}-\text{C}_q$ ), 134.9 ( $\text{Mes}-\text{C}_q$ ), 134.7 ( $\text{Mes}-\text{C}_q$ ), 134.4 ( $\text{Mes}-\text{C}_q$ ), 131.2 ( $\text{Mes}-\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 130.7 ( $\text{Mes}-\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 70.6 ( $\text{N}-\text{CH}-\text{CH}_2$ ), 70.4 ( $\text{N}-\text{C}-\text{CH}_2$ ), 42.2 ( $\text{N}-\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 39.4 ( $\text{N}-\text{C}-\text{CH}_2$ ), 37.9 ( $\text{N}-\text{CH}_3$ ), 31.3 ( $\text{N}-\text{CH}-\text{CH}_2$ ), 21.9 ( $\text{N}-\text{CH}-\text{C}-\text{CH}_3$ ), 20.9 ( $\text{Mes}-\text{CH}_3$ ), 19.1 ( $\text{Mes}-\text{CH}_3$ ), 18.2 ( $\text{Mes}-\text{CH}_3$ ), 17.7 ( $\text{N}-\text{CH}-\text{C}-\text{CH}_3$ ), 14.4 ( $\text{N}-\text{C}-\text{CH}_3$ ).

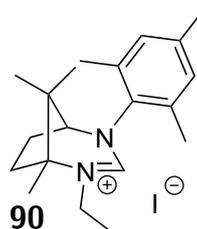
**$^{15}\text{N-NMR}$**  (51 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 136 ( $\text{N}-\text{CH}_3$   $\text{N}-\text{Mes}$ ).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2951 w, 1655 s, 1456 m, 1360 m, 1142 m, 1024 w, 953 w, 830 vs, 615 w.

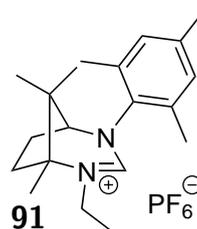
**HRMS** ((+)-ESI):  $m/z = 285.2352$  (für  $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{N}_2^+$  [Kation] $^+$  berechnet: 285.2325)

$[\alpha]_D^{20} = -270$  ( $c = 1.2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

**Schmelzpunkt** =  $200^\circ\text{C}$ .

**(1*R*,5*S*)-2-Ethyl-4-mesityl-1,8,8-trimethyl-2,4-diazabicyclo[3.2.1]oct-2-en-2-iumiodid (90)**

Das cyclisierte Diamin **71** (0.727 g; 2.688 mmol; 1 eq.) wird mit DIPEA (0.69 mL; 4.032 mmol; 1.5 eq.) und Iodethan (2.15 mL; 26.88 mmol; 10 eq.) in Acetonitril (20 mL) für 16 h unter Rückfluss gerührt. Nach Aufarbeitung wird das Produkt (0.470 g; 1.102 mmol; 41 % Ausbeute über 2 Schritte) als pulverförmiger Feststoff erhalten.

**(1*R*,5*S*)-2-Ethyl-4-mesityl-1,8,8-trimethyl-2,4-diazabicyclo[3.2.1]oct-2-en-2-iumhexafluorosphat (91)**

Das cyclisierte Diamin **71** (0.503 g; 1.86 mmol; 1 eq.) wird mit DIPEA (3.50 mL; 20.0 mmol; 11 eq.) und Iodethan (1.49 mL; 18.60 mmol; 10 eq.) in Acetonitril (20 mL) für 16 h unter Rückfluss gerührt. Die Anionenmetathese wird mit NaPF<sub>6</sub> (0.780 g; 4.65 mmol; 2.5 eq.) durchgeführt. Nach Aufarbeitung wird das Produkt (0.487 g; 1.142 mmol; 59 % Ausbeute über 2 Schritte) als pulverförmiger Feststoff erhalten.

### 3 Experimenteller Teil

---

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.62 (s, 1 H,  $\text{N}=\text{CH}-\text{N}$ ), 6.94 (d,  $J = 19.6$  Hz, 2 H, Mes  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 3.76 - 3.58 (m, 2 H,  $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 3.50 (d,  $J = 4.2$  Hz, 1 H,  $\text{N}-\text{CH}-\text{CH}_2$ ), 2.57 (ddd,  $J = 14.7$  Hz, 9.3 Hz, 5.6 Hz, 1 H,  $\text{N}-\text{C}-\text{HCH}$ ), 2.32 (s, 3 H, Mes- $\text{CH}_3$ ), 2.26 (s, 6 H, Mes- $\text{CH}_3$ ), 2.34 - 2.06 (m, 3 H,  $\text{HCH}-\text{HCH}$ ), 1.49 (s, 3 H,  $\text{N}-\text{C}-\text{CH}_3$ ), 1.37 (t,  $J = 7.2$  Hz, 3 H,  $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 1.32 (s, 3 H,  $\text{N}-\text{CH}-\text{C}-\text{CH}_3$ ), 1.21 (s, 3 H,  $\text{N}-\text{CH}-\text{C}-\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 154.6 ( $\text{N}=\text{C}-\text{N}$ ), 139.8 ( $\text{C}_{\text{q arom}}$ ), 134.9 ( $\text{C}_{\text{q arom}}$ ), 134.4 ( $\text{C}_{\text{q arom}}$ ), 134.3 ( $\text{C}_{\text{q arom}}$ ), 131.3 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 130.7 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 70.6 ( $\text{N}-\text{CH}-\text{CH}_2$ ), 70.5 ( $\text{N}-\text{C}-\text{CH}_2$ ), 46.3 ( $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 42.3 ( $\text{N}-\text{CH}-\text{C}$ ), 40.9 ( $\text{N}-\text{C}-\text{CH}_2$ ), 31.6 ( $\text{N}-\text{CH}-\text{CH}_2$ ), 21.9 ( $\text{N}-\text{CH}-\text{C}-\text{CH}_3$ ), 20.9 (Mes- $\text{CH}_3$ ), 19.0 (Mes- $\text{CH}_3$ ), 18.2 (Mes- $\text{CH}_3$ ), 17.9 ( $\text{N}-\text{CH}-\text{C}-\text{CH}_3$ ), 17.1 ( $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 14.1 ( $\text{N}-\text{C}-\text{CH}_3$ ).

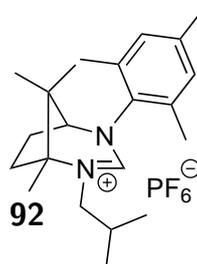
**$^{15}\text{N-NMR}$**  (51 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 150 ( $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 138 ( $\text{N}-\text{Mes}$ ).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2988 w, 1649 s, 1452 m, 1369 m, 1319 m, 1265 w, 1142 w, 1022 w, 833 vs, 650 m.

**HRMS** ((+)-ESI):  $m/z = 299.2486$  (für  $\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{N}_2^+$  [Kation] $^+$  berechnet: 299.2482)

$[\alpha]_D^{20} = -264$  (c = 1;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

**Schmelzpunkt** = 158 °C.

**(1*R*,5*S*)-2-*iso*-Butyl-4-mesityl-1,8,8-trimethyl-2,4-diazabicyclo[3.2.1]oct-2-en-2-iumhexafluorosphat (92)**

Das cyclisierte Diamin **71** (0.526 g; 1.945 mmol; 1 eq.) wird mit DIPEA (1.00 mL; 5.836 mmol; 3 eq.) und 1-Iod-2-Methylpropan (0.56 mL; 4.863 mmol; 2.5 eq.) in Acetonitril (20 mL) für 16 h unter Rückfluss gerührt. Die Anionenmetathese wird mit NaPF<sub>6</sub> (0.817 g; 4.863 mmol; 2.5 eq.) durchgeführt. Nach Aufarbeitung wird das Produkt (0.282 g; 0.603 mmol; 31 % Ausbeute über 2 Schritte) als pulverförmiger Feststoff erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 7.57 (s, 1 H, N=CH-N), 6.95 (s, 1 H, H<sub>arom</sub>), 6.92 (s, 1 H, H<sub>arom</sub>), 3.50 (d, J = 3.9 Hz, 1 H, N-CH-CH<sub>2</sub>), 3.43 (dd, J = 14.9 Hz, 5.3 Hz, 1 H, N-HCH), 3.35 (dd, J = 15.0 Hz, 9.1 Hz, 1 H, N-HCH), 2.57 - 2.50 (m, 1 H, N-C-HCH), 2.40 - 2.31 (m, 1 H, N-CH-HCH), 2.35 (s, 3 H, Mes-CH<sub>3</sub>), 2.27 (s, 3 H, Mes-CH<sub>3</sub>), 2.26 (s, 3 H, Mes-CH<sub>3</sub>), 2.23 - 2.09 (m, 2 H, HCH-HCH), 2.01 - 1.90 (m, 1 H, N-CH<sub>2</sub>-CH), 1.47 (s, 3 H, N-C-CH<sub>3</sub>), 1.33 (s, 3 H, N-CH-C-CH<sub>3</sub>), 1.20 (s, 3 H, N-CH-C-CH<sub>3</sub>), 1.04 (d, J = 6.6 Hz, 3 H, N-CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>3</sub>), 0.96 (d, J = 6.7 Hz, 3 H, N-CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 155.1 (N-C-N), 139.9 (N-C<sub>q</sub> arom), 134.9 (C<sub>q</sub> arom), 134.5 (C<sub>q</sub> arom), 134.2 (C<sub>q</sub> arom), 131.4 (CH<sub>arom</sub>), 130.6 (CH<sub>arom</sub>), 70.7 (N-CH-CH<sub>2</sub>), 70.6 (N-C-CH<sub>2</sub>), 58.9 (N-CH<sub>2</sub>-CH), 42.3 (N-CH-C), 40.5 (N-C-CH<sub>2</sub>), 31.9 (N-CH-CH<sub>2</sub>), 29.0 (N-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 22.0 (N-CH-C-CH<sub>3</sub>), 20.9 (Mes-CH<sub>3</sub>), 19.8 (N-CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>3</sub>), 19.4 (N-CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>3</sub>), 19.2 (Mes-CH<sub>3</sub>), 18.7 (Mes-CH<sub>3</sub>), 17.9 (N-CH-C-CH<sub>3</sub>), 14.7 (N-C-CH<sub>3</sub>).

<sup>15</sup>N-NMR (51 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 145 (N-CH<sub>2</sub>), 138 (N-Mes).

### 3 Experimenteller Teil

---

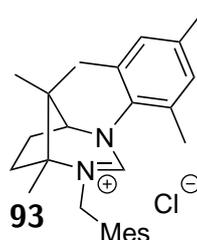
**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2966 w, 1643 s, 1474 m, 1379 m, 1317 w, 1146 w, 1022 w, 831 vs, 650 w, 608 w.

**HRMS** ((+)-ESI):  $m/z$  = 327.2811 (für C<sub>22</sub>H<sub>35</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup> [Kation]<sup>+</sup> berechnet: 327.2795).

$[\alpha]_D^{20}$  = - 212 (c = 1.2; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

**Schmelzpunkt** = 220 °C.

**(1*R*,5*S*)-4-Mesityl-1,8,8-trimethyl-2-(2,4,6-trimethylbenzyl)-2,4-diazabicyclo[3.2.1]oct-2-en-2-iumchlorid (93)**



Das cyclisierte Diamin **71** (0.947 g; 3.502 mmol; 1 eq.) wird mit DIPEA (0.90 mL; 5.253 mmol; 1.5 eq.) und  $\alpha$ -Chlorisoduren (1.772 mL; 10.506 mmol; 3 eq.) in Acetonitril (45 mL) für 16 h unter Rückfluss gerührt. Nach Aufarbeitung wird das Produkt (0.766 g; 1.745 mmol; 50 % Ausbeute über 2 Schritte) als pulverförmiger Feststoff erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 6.89 (s, 1 H, Mes-CH<sub>arom</sub>), 6.86 (s, 2 H, Mes-CH<sub>arom</sub>), 6.86 (s, 1 H, Mes-CH<sub>arom</sub>), 6.57 (s, 1 H, N=CH-N), 4.99 (d, J = 14.2 Hz, 1 H, N-HCH-Mes), 4.61 (d, J = 14.2 Hz, 1 H, N-HCH-Mes), 3.60 (d, J = 2.9 Hz, 1 H, N-CH-CH<sub>2</sub>), 2.82 - 2.73 (m, 1 H, N-C-HCH), 2.44 - 2.36 (m, 1 H, N-C-HCH), 2.28 (s, 6 H, CH<sub>2</sub>-Mes-ortho-CH<sub>3</sub>), 2.21 (s, 3 H, Arom-CH<sub>3</sub>), 2.20 (s, 3 H, Arom-CH<sub>3</sub>), 2.20 (s, 3 H, Arom-CH<sub>3</sub>), 2.26 - 2.14 (m, 2 H, N-CH-CH<sub>2</sub>), 2.03 (s, 3 H, Arom-CH<sub>3</sub>), 1.81 (s, 3 H, N-C-CH<sub>3</sub>), 1.39 (s, 3 H, N-CH-C-CH<sub>3</sub>), 1.30 (s, 3 H, N-CH-C-CH<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 151.1 (N-C-N), 140.6 ( $C_{\text{q arom}}$ ), 140.1 ( $C_{\text{q arom}}$ ), 138.3 ( $\text{CH}_2\text{-Mes } C_{\text{q arom}}$ ), 135.0 ( $C_{\text{q arom}}$ ), 134.0 ( $C_{\text{q arom}}$ ), 133.7 ( $C_{\text{q arom}}$ ), 131.5 ( $\text{Mes-CH}_{\text{arom}}$ ), 130.7 ( $\text{Mes-CH}_{\text{arom}}$ ), 130.5 ( $\text{CH}_2\text{-Mes } C_{\text{q arom}}$ ), 123.5 ( $\text{CH}_2\text{-Mes } C_{\text{q arom}}$ ), 72.5 (N-C- $\text{CH}_2$ ), 70.6 (N-CH- $\text{CH}_2$ ), 48.1 (N- $\text{CH}_2\text{-Mes}$ ), 42.4 (N-CH- $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 40.2 (N-C- $\text{CH}_2$ ), 31.5 (N-CH- $\text{CH}_2$ ), 22.0 (N-CH-C- $\text{CH}_3$ ), 21.1 (Arom- $\text{CH}_3$ ), 20.8 (Arom- $\text{CH}_3$ ), 19.9 ( $\text{CH}_2\text{-Mes-ortho-CH}_3$ ), 19.3 (Arom- $\text{CH}_3$ ), 18.2 (N-CH-C- $\text{CH}_3$ ), 14.6 (N-CH-C- $\text{CH}_3$ ).

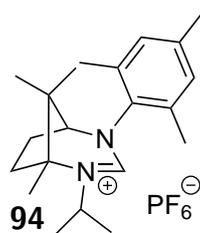
$^{15}\text{N-NMR}$  (51 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 148 (N- $\text{CH}_2\text{-Mes}$ ), 137 (N-Mes).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3379 m, 2970 m, 1649 vs, 1454 s, 1379 m, 1312 s, 1211 m, 1115 w, 1024 m, 847 s, 718 w, 660 w.

$[\alpha]_D^{20} = -174$  (c = 1.1;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

**Schmelzpunkt** = 62 °C.

**(1*R*,5*S*)-2-iso-Propyl-4-mesityl-1,8,8-trimethyl-2,4-diazabicyclo[3.2.1]oct-2-en-2-iumhexafluorosphat (94)**



Das cyclisierte Diamin **71** (0.835 g; 3.088 mmol; 1 eq.) wird mit DIPEA (5.27 mL; 30.88 mmol; 10 eq.) und 2-Brompropan (3.18 mL; 33.97 mmol; 11 eq.) in Acetonitril (20 mL) für 16 h unter Rückfluss gerührt. Die Anionenmetathese wird mit  $\text{NaPF}_6$  (1.297 g; 7.720 mmol; 2.5 eq.) durchgeführt. Nach Aufarbeitung wird das Produkt (0.768 g; 1.675 mmol; 54 % Ausbeute über 2 Schritte) als pulverförmiger Feststoff erhalten. Kristalle für die Röntgendiffraktometrie können durch das langsame Verdampfen einer Ethanollösung erhalten werden.

### 3 Experimenteller Teil

---

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 7.52 (s, 1 H, N=CH-N), 6.97 (d, J = 13.7 Hz, 2 H, Mes H<sub>arom</sub>), 4.13 (sept, J = 6.7 Hz, 1 H, N-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.55 (d, J = 4.2 Hz, 1 H, N-CH-CH<sub>2</sub>), 2.56 (ddd, J = 14.8 Hz, 9.2 Hz, 5.8 Hz, 1 H, N-C-HCH), 2.33 - 2.07 (m, 3 H, HCH-HCH), 2.29 (s, 3 H, Mes-CH<sub>3</sub>), 2.28 (s, 6 H, Mes-CH<sub>3</sub>), 1.52 (s, 3 H, N-C-CH<sub>3</sub>), 1.47 (d, J = 6.7 Hz, 3 H, N-CH-CH<sub>3</sub>), 1.35 (d, J = 6.7 Hz, 3 H, N-CH-CH<sub>3</sub>), 1.30 (s, 3 H, N-CH-C-CH<sub>3</sub>), 1.22 (s, 3 H, N-CH-C-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 152.5 (N=C-N), 140.0 (C<sub>q</sub>arom), 135.1 (C<sub>q</sub>arom), 134.4 (C<sub>q</sub>arom), 134.1 (C<sub>q</sub>arom), 131.5 (CH<sub>arom</sub>), 130.7 (CH<sub>arom</sub>), 72.1 (N-C-CH<sub>2</sub>), 70.7 (N-CH-CH<sub>2</sub>), 51.0 (N-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 42.2 (N-CH-C), 41.0 (N-C-CH<sub>2</sub>), 31.8 (N-CH-CH<sub>2</sub>), 24.5 (N-CH-CH<sub>3</sub>), 23.2 (N-CH-CH<sub>3</sub>), 22.2 (N-CH-C-CH<sub>3</sub>), 20.9 (Mes-CH<sub>3</sub>), 19.0 (Mes-CH<sub>3</sub>), 18.4 (Mes-CH<sub>3</sub>), 18.1 (N-CH-C-CH<sub>3</sub>), 14.5 (N-C-CH<sub>3</sub>).

**<sup>15</sup>N-NMR** (51 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 161 (N-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 138 (N-Mes).

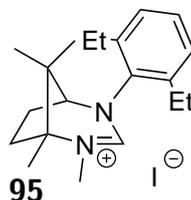
**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2992 br w, 1643 s, 1458 m, 1321 m, 1184 w, 1022 w, 832 vs.

**HRMS** ((+)-ESI):  $m/z$  = 313.2645 (für C<sub>21</sub>H<sub>33</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup> [Kation]<sup>+</sup> berechnet: 313.2639).

$[\alpha]_D^{20}$  = -278 (c = 3.9; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

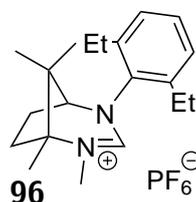
**Schmelzpunkt** = 172 °C.

**(1*R*,5*S*)-4-(2,6-Diethylphenyl)-1,2,8,8-tetramethyl-2,4-diazabicyclo[3.2.1]oct-2-en-2-iumiodid (95)**



Das cyclisierte Diamin **72** (0.327 g; 1.151 mmol; 1 eq.) wird mit DIPEA (0.29 mL; 1.727 mmol; 1.5 eq.) und Iodmethan (0.72 mL; 11.51 mmol; 10 eq.) in Acetonitril (10 mL) für 16 h bei 37 °C gerührt. Nach Aufarbeitung wird das Produkt (0.084 g; 0.197 mmol; 17% Ausbeute über 2 Schritte) als pulverförmiger Feststoff erhalten.

**(1*R*,5*S*)-4-(2,6-Diethylphenyl)-1,2,8,8-tetramethyl-2,4-diazabicyclo[3.2.1]oct-2-en-2-iumhexafluorophosphat (96)**



Das cyclisierte Diamin **72** (0.422 g; 1.484 mmol; 1 eq.) wird mit DIPEA (2.50 mL; 14.84 mmol; 10 eq.) und Iodmethan (1.11 mL; 17.81 mmol; 12 eq.) in Acetonitril (15 mL) für 16 h bei 60 °C gerührt. Die Anionenmetathese wird mit NaPF<sub>6</sub> (0.623 g; 3.71 mmol; 2.5 eq.) durchgeführt. Nach Aufarbeitung wird das Produkt (0.165 g; 0.371 mmol; 19% Ausbeute über 2 Schritte) als pulverförmiger Feststoff erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 7.58 (s, 1 H, N=CH-N), 7.35 (t, J = 7.7 Hz, 1 H, *H*<sub>arom</sub>), 7.24 (dd, J = 7.7 Hz, 1.2 Hz, 1 H, *H*<sub>arom</sub>), 7.18 (dd, J = 7.7 Hz, 1.0 Hz, 1 H, *H*<sub>arom</sub>), 3.49 (d, J = 3.9 Hz, 1 H, N-CH-CH<sub>2</sub>), 3.29 (s, 3 H, N-CH<sub>3</sub>), 2.70 - 2.50 (m, 5 H, Arom-CH<sub>2</sub>, N-CH-HCH), 2.28 - 2.21 (m, 1 H, N-C-HCH), 2.16 - 2.03 (m, 2 H, HCH-HCH), 1.44 (s, 3 H, N-C-CH<sub>3</sub>), 1.37 (s, 3 H, N-CH-C-CH<sub>3</sub>), 1.32 (t, J = 7.5 Hz, 3 H, Arom-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.22 (t, J = 7.5 Hz, 3 H, Arom-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.21 (s, 3 H, N-CH-C-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 154.9 (N=C-N), 141.2 (*C*<sub>q arom</sub>), 140.6 (*C*<sub>q arom</sub>), 136.0 (*C*<sub>q arom</sub>), 130.3 (*CH*<sub>arom</sub>), 128.3 (*CH*<sub>arom</sub>), 127.9 (*CH*<sub>arom</sub>), 71.4 (N-CH-CH<sub>2</sub>), 70.6 (N-C-CH<sub>2</sub>), 42.2 (N-CH-C), 39.4 (N-CH-CH<sub>2</sub>), 38.0 (N-CH<sub>3</sub>), 30.6 (N-C-CH<sub>2</sub>), 24.6 (Arom-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 23.9 (Arom-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 22.0 (N-CH-C-CH<sub>3</sub>), 17.5 (N-CH-C-CH<sub>3</sub>), 16.1 (Arom-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 15.0 (Arom-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 14.4 (N-C-CH<sub>3</sub>).

**<sup>15</sup>N-NMR** (51 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 137 (N-C-N).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2970 br m, 1654 s, 1454 m, 1361 m, 1166 m, 1112 m, 1022 w, 833 vs, 645 m.

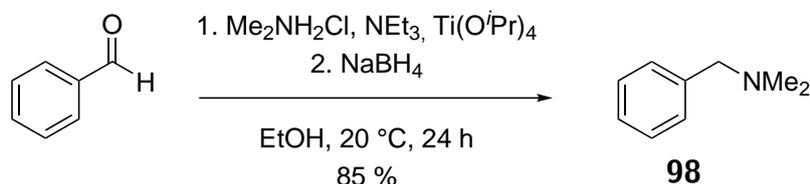
**HRMS** ((+)-ESI):  $m/z$  = 299,2473 (für C<sub>20</sub>H<sub>31</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup> [Kation]<sup>+</sup> berechnet: 299.2482).

$[\alpha]_D^{20}$  = -209 (c = 3.1; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

**Schmelzpunkt** = 137 °C.

### 3.2.5 Synthese des Triarylderivats 97

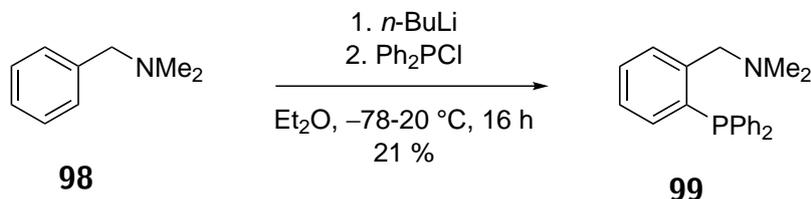
#### *N,N*-Dimethyl-1-phenylmethanamine (98)



Dimethylammoniumchlorid (1.631 g; 20 mmol; 2 eq.) wird in Ethanol (15 mL) gelöst und anschließend Triethylamin (2.79 mL; 20 mmol; 2 eq.),  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$  (5.89 mL; 20 mmol; 2 eq.) sowie Benzaldehyd (1.01 mL; 10 mmol; 1 eq.) zugegeben. Nach 7.5 h wird  $\text{NaBH}_4$  (0.567 g; 15 mmol; 1.5 eq.) und anschließend für 16 h weitergerührt. Danach wird eine Ammoniaklösung (30 mL;  $c = 2 \text{ mol/L}$ ) hinzugefügt und der ausfallende Feststoff von der organischen Phase abgetrennt und mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  nachgespült. Die beiden Phasen werden separiert und die wässrige Phase mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2 x 50 mL) extrahiert. Die gesammelte organische Phase wird über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das zurückbleibende Öl wird durch einen Spritzenvorsatzfilter filtriert um das Produkt (1.154 g; 8.53 mmol; 85% Ausbeute) als gelb-oranges Öl zu erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[235]</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.34 - 7.29 (m, 4 H,  $H_{\text{arom}}$ ), 7.27 - 7.23 (m, 1 H,  $H_{\text{arom}}$ ), 3.42 (s, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.24 (s, 6 H,  $\text{N-CH}_3$ ).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 139.0 ( $C_{\text{q arom}}$ ), 129.2 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 128.4 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 127.2 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 64.6 ( $\text{CH}_2$ ), 45.5 ( $\text{N-CH}_3$ ).

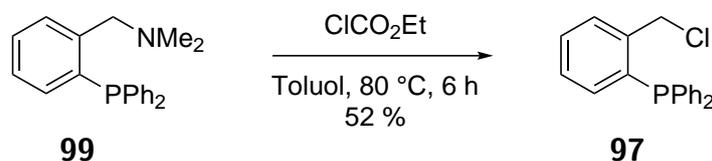
1-(2-(Diphenylphosphinyl)phenyl)-*N,N*-dimethylmethanamin (**99**)

Amin **98** (1.578 g; 11.67 mmol; 1 eq.) wird in Et<sub>2</sub>O (13 mL) gelöst und mit *n*-Butyllithiumlösung (5.6 mL; 14 mmol; 1.2 eq.) für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Abkühlen auf -78 °C wird Ph<sub>2</sub>PCL (3.088 g; 14 mmol; 1.2 eq.) zugegeben und das Gemisch für 16 h gerührt und auf Raumtemperatur erwärmt. Nach dem Abkühlen auf 0 °C wird zuerst vorsichtig Wasser und anschließend Salzsäure (100 mL; c = 2 mol/L) hinzugegeben. Die wässrige Phase wird mit Et<sub>2</sub>O (3 x 50 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wird mit Natronlauge (c = 12 mol/L) stark basisch (pH = 14) gestellt und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 x 50 mL) extrahiert. Nachdem die flüchtigen Bestandteile entfernt wurden, wird der Rückstand säulenchromatographisch (Laufmittel: *n*-Hexan:EtOAc = 7:3) gereinigt um das Produkt (0.788 g; 2.467 mmol; 21 % Ausbeute) zu isolieren. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[236]</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 7.49 (dd, J = 7.0 Hz, 4.5 Hz, 1 H), 7.33 - 7.29 (m, 7 H), 7.29 - 7.23 (m, 4 H), 7.16 (td, J = 7.5 Hz, 1.1 Hz, 1 H), 6.91 (ddd, J = 7.6 Hz, 4.3 Hz, 1.2 Hz, 1 H), 3.64 (d, J = 1.1 Hz, 2 H), 2.08 (s, 6 H).

<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 137.9, 137.9, 137.0, 136.8, 134.0, 134.0, 133.8, 129.3, 129.2, 128.8, 128.5, 128.5, 128.4, 127.3, 62.3, 62.1, 44.7.

<sup>31</sup>P-NMR (202 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = -15.1.

(2-(Chloromethyl)phenyl)diphenylphosphin (**97**)

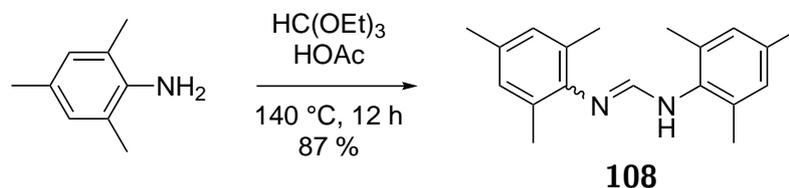
Amin **99** (0.765 g; 2.395 mmol; 1 eq.) wird mit  $\text{ClCO}_2\text{Et}$  (0.60 mL; 6.228 mmol; 2.6 eq) für 6 h bei  $80^\circ\text{C}$  in Toluol (10 mL) gerührt. Nachdem die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt wurden, wird der Rückstand mit Methanol (3 x 5 mL) gewaschen um das Produkt (0.384 g; 1.236 mmol; 52 % Ausbeute) als farblose Kristalle zu erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[237]</sup>

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.54 (ddd,  $J = 7.7\text{ Hz, } 4.6\text{ Hz, } 1.0\text{ Hz, } 1\text{ H}$ ), 7.38 (td,  $J = 7.6\text{ Hz, } 1.4\text{ Hz, } 1\text{ H}$ ), 7.36 - 7.32 (m, 6 H), 7.31 - 7.26 (m, 4 H), 7.24 (td,  $J = 7.6\text{ Hz, } 1.3\text{ Hz, } 1\text{ H}$ ), 6.97 (ddd,  $J = 7.7\text{ Hz, } 4.2\text{ Hz, } 1.2\text{ Hz, } 1\text{ H}$ ), 4.89 (d,  $J = 1.8\text{ Hz, } 2\text{ H}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 142.1, 141.9, 136.6, 136.5, 136.4, 136.3, 134.3, 134.1, 133.9, 130.1, 130.1, 129.7, 129.0, 128.8, 128.7, 45.0, 44.7.

**$^{31}\text{P-NMR}$**  (202 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = -16.7.

## 3.2.6 Synthese der achiralen Carbovorstufen

*N,N'*-Dimesitylformimidamid (108)

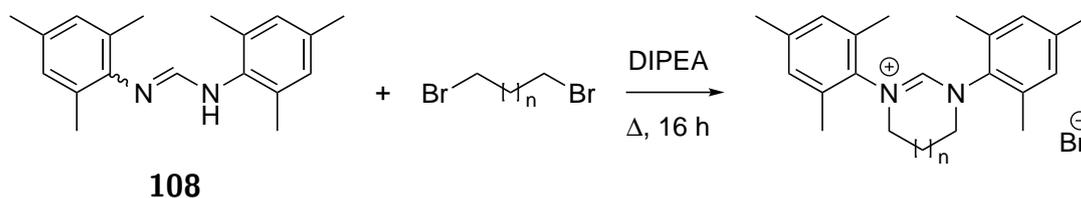
Mesitylamin (4.16 mL; 29.6 mmol; 1 eq), Triethylorthoformiat (2.46 mL; 14.8 mmol; 2 eq) und Essigsäure (0.04 mL; 0.74 mmol; 0.05 eq) werden bei 140 °C für 12 Stunden gerührt, während der Reaktion wird permanent Ethanol abdestilliert. Der Rückstand wird aus Toluol umkristallisiert, mit kaltem Pentan gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. Das Produkt (3.599 g; 12.83 mmol; 87 %) fällt als weißer Feststoff an. Es liegen *E/Z*-Isomere in einem 1:1-Verhältnis vor. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[238]</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (Isomer 1) (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] = 6.98 (d, J = 11.8 Hz, 1 H, NCHN), 6.92 (s, 2 H, H<sub>arom</sub>), 6.58 (s, 2 H, H<sub>arom</sub>), 5.05 (d, J = 11.8 Hz, 1 H, NH), 2.33 (s, 6 H, Arom-*ortho*-CH<sub>3</sub>), 2.26 (s, 3 H, Arom-*para*-CH<sub>3</sub>), 2.06 (s, 3 H, Arom-*para*-CH<sub>3</sub>), 1.90 (s, 6 H, Arom-*ortho*-CH<sub>3</sub>).

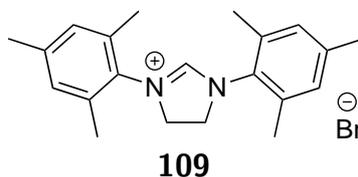
<sup>1</sup>H-NMR (Isomer 2) (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] = 6.88 (s, 1 H, NCHN), 6.77 (s, 4 H, H<sub>arom</sub>), 2.19 (s, 12 H, Arom-*ortho*-CH<sub>3</sub>), 2.15 (s, 6 H, Arom-*para*-CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] = 146.0, 143.7, 135.2, 134.2, 133.8, 131.3, 129.1, 129.0, 128.8, 20.5 (CH<sub>3</sub>), 20.4 (CH<sub>3</sub>), 18.4 (CH<sub>3</sub>), 18.1 (CH<sub>3</sub>), 17.9 (CH<sub>3</sub>).

## Allgemeine Arbeitsvorschrift



Dimesitylformamidin (**108**) (1 eq), Alkandibromid (3 eq) und DIPEA (1.1 eq) werden unter Wärmezufuhr für 16 Stunden gerührt. Nach dem Abkühlen des Gemisches werden flüchtige Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Die Lösung wird mit Kaliumcarbonatlösung gewaschen und die organische Phase anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in einer möglichst kleinen Menge  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Durch das Zutropfen von Diethylether fällt das Produkt als Pulver aus der Lösung aus und wird danach mit Diethylether (3 x 10 mL) gewaschen.

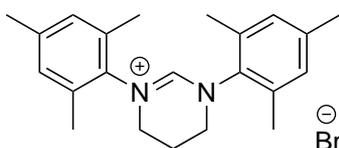
1,3-Dimesityl-4,5-dihydro-1*H*-imidazol-3-iumbromid (**109**)

Dimesitylformamidin (**108**) (0.500 g; 1.783 mmol; 1 eq), 1,2-Dibromethan (0.46 mL; 5.35 mmol; 3 eq) und DIPEA (0.33 mL; 1.96 mmol; 1.1 eq) werden bei 115 °C für 16 h gerührt. Nachdem die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt wurden, wird der Rückstand in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (50 mL) gelöst und mit einer Kaliumcarbonatlösung (3 x 30 mL) gewaschen. Nach der Aufarbeitung liegt das Produkt (0.503 g; 1.30 mmol; 73 %) als weißer pulverförmiger Feststoff vor. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[239]</sup>

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 9.02 (s, 1 H,  $\text{N}=\text{CH}-\text{N}$ ), 6.92 (s, 4 H,  $H_{\text{arom}}$ ), 4.59 (s, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.37 (s, 12 H,  $\text{Arom-ortho-CH}_3$ ), 2.26 (s, 6 H,  $\text{Arom-para-CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 159.2 ( $\text{N}-\text{C}-\text{N}$ ), 140.6 ( $C_{\text{arom}}$ ), 135.0 ( $C_{\text{arom}}$ ), 130.2 ( $C_{\text{arom}}$ ), 130.0 ( $C_{\text{arom}}$ ), 52.2 ( $\text{N}-\text{CH}_2$ ), 21.0 ( $\text{Arom-para-CH}_3$ ), 18.2 ( $\text{Arom-ortho-CH}_3$ ).

### 1,3-Dimesityl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin-1-ium bromid (110)



**110**

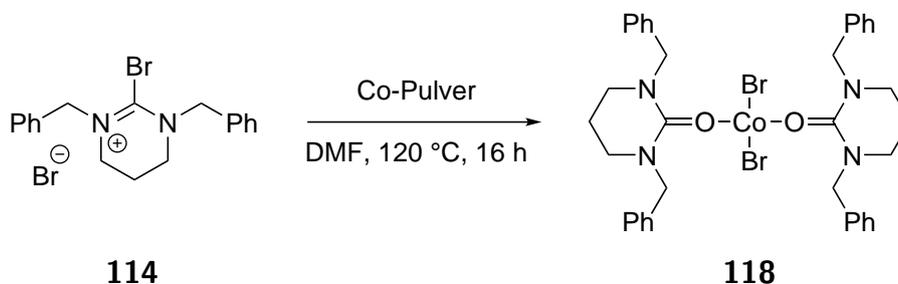
Dimesitylformamidin (**108**) (2.434 g; 8.68 mmol; 1 eq), 1,3-Dibrompropan (2.65 mL; 26.00 mmol; 3 eq) und DIPEA (1.63 mL; 9.55 mmol; 1.1 eq) werden bei 125 °C für 16 h gerührt. Nachdem die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt wurden, wird der Rückstand in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (100 mL) gelöst und mit einer Kaliumcarbonatlösung (3 x 100 mL) gewaschen. Nach der Aufarbeitung liegt das Produkt (3.118 g; 7.77 mmol; 89 %) als weißer pulverförmiger Feststoff vor. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[147]</sup>

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.58 (s, 1 H,  $\text{N}=\text{CH}-\text{N}$ ), 6.94 (s, 4 H,  $H_{\text{arom}}$ ), 4.21 (t,  $J = 5.6$  Hz, 4 H,  $\text{N}-\text{CH}_2$ ), 2.60 (p,  $J = 5.6$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ ), 2.34 (s, 12 H,  $\text{Ar-ortho-CH}_3$ ), 2.27 (s, 6 H,  $\text{Ar-para-CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 153.7 ( $\text{N}-\text{C}-\text{N}$ ), 140.5 ( $C_{\text{arom}}$ ), 136.5 ( $C_{\text{arom}}$ ), 134.4 ( $C_{\text{arom}}$ ), 130.1 ( $C_{\text{arom}}$ ), 47.0 ( $\text{N}-\text{CH}_2$ ), 21.0 ( $\text{Ar-para-CH}_3$ ), 19.6 ( $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ ), 18.0 ( $\text{Ar-ortho-CH}_3$ ).

### 3.3 Synthese der Metallkomplexe

#### Dibromidobis(1,3-dibenzyl-1,3-diazinan-2-one- $\kappa$ O)-cobalt(II) (**118**)

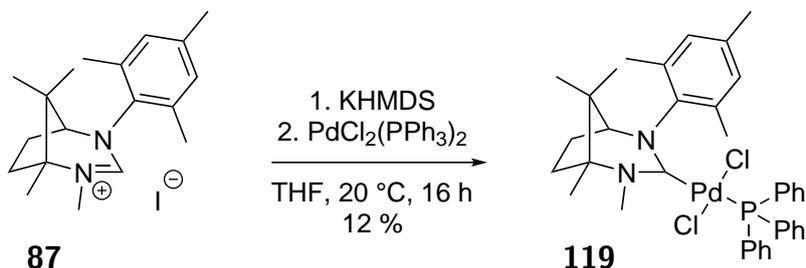


Cobalt Pulver (0.222 g; 3.772 mmol; 20 eq.; Korngröße < 150  $\mu\text{m}$ ), Bromamidiniumsalz **114** (0.080 g; 0.187 mmol; 1 eq.) und Dimethylformamid (3 mL) werden bei 120 °C für 16 h gerührt. Das abgekühlte Gemisch wird durch einen Spritzenvorsatzfilter filtriert und die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in einer kleinen Menge Toluol gelöst und vorsichtig mit *n*-Pentan überschichtet. Blaue nadelförmige Kristalle für die Röntgendiffraktometrie entstehen nach 3 Tagen.<sup>[136]</sup>

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3435 m, 3026 w, 2924 w, 2389 m, 1548 vs, 1454 m, 1261 m, 1078 w, 1029 w, 970 w, 761 m, 700 s, 570 w, 507 w.

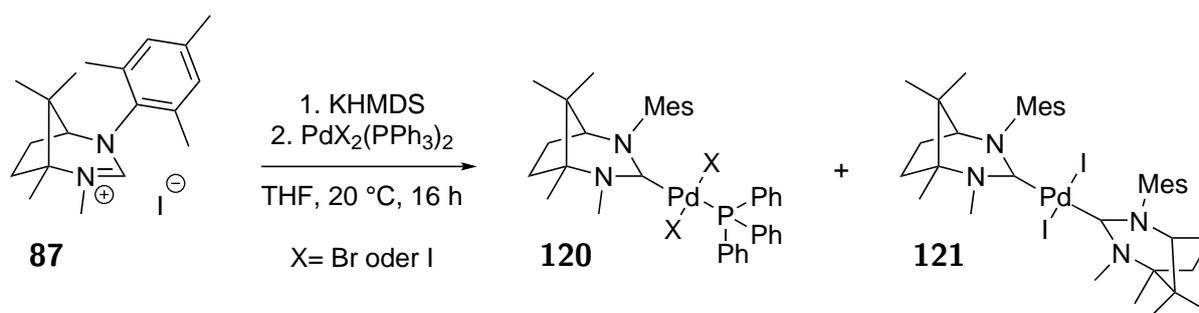
**HRMS** ((+)-ESI):  $m/z$  = 698.1673 (für  $\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{BrCoN}_4\text{O}_2^+$   $[\text{M} - \text{Br}]^+$  berechnet: 698.1661).

## Palladium-Komplex 119



Carbenvorstufe **87** (0.200 g; 0.485 mmol; 1 eq.), THF (20 mL) und KHMDS-Lösung (1.07 mL; 0.534 mmol; 1.1 eq.;  $c = 0.5 \text{ mol/L}$  in Toluol) wurde für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem filtrieren (Spritzenvorsatzfilter) wird  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (0.340 g; 0.485 mmol; 1 eq.) zugegeben und für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt wurden, wird der Rückstand mit *n*-Pentan gewaschen (3 x 20 mL), in einer kleinen Menge Toluol gelöst und *n*-Pentan über die Gasphase eindiffundieren gelassen. Nach mehreren Tagen entstehen farblose Kristalle (0.042 g; 0.058 mmol; 12 % Ausbeute) für die Röntgendiffraktometrie.<sup>[142]</sup>

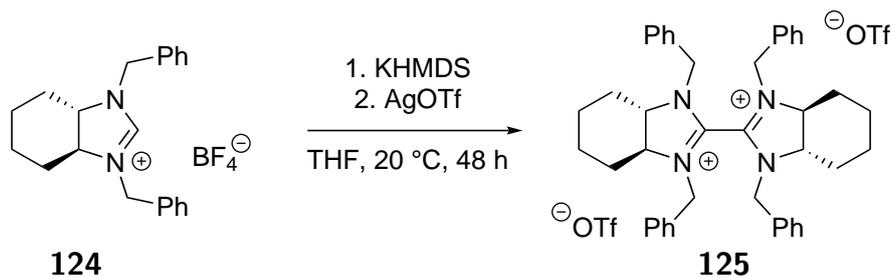
## Palladium-Komplexe 120 und 121



Carbenvorstufe **87** (0.026 g; 0.063 mmol; 1 eq.), THF (3 mL) und KHMDS-Lösung (139  $\mu\text{L}$ ; 0.069 mmol; 1.1 eq.;  $c = 0.5 \text{ mol/L}$  in Toluol) wurde für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem filtrieren (Spritzenvorsatzfilter) wird  $\text{PdX}_2(\text{PPh}_3)_2$  (0.050 g) zugegeben und für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt wurden, wird der Rückstand mit *n*-Pentan gewaschen

(3 x 3 mL), in einer kleinen Menge Toluol gelöst und *n*-Pentan über die Gasphase eindiffundieren gelassen. Nach mehreren Tagen entstehen orange (**120**) und gelbe Kristalle (**121**) für die Röntgendiffraktometrie.<sup>[142]</sup>

### Dimerisierte Carbenvorstufe **125**

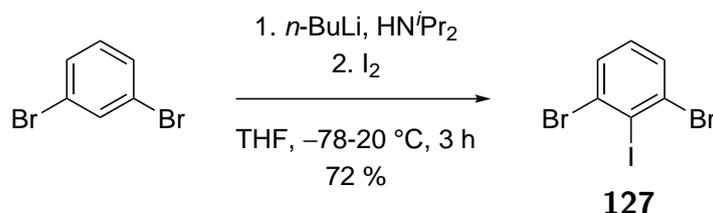


Carbenvorstufe **124** (0.070 g; 0.178 mmol; 1 eq.), THF (2 mL) und KHMDS-Lösung (0.39 mL; 0.196 mmol; 1.1 eq.) werden für 30 min gerührt. Im Anschluss wird AgOTf (0.045 g; 0.178 mmol; 1 eq.) zugegeben und für 48 h unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt wurden, wird der Rückstand in einer kleinen Menge 1,2-Dichlorethan gelöst und filtriert (Spritzenvorsatzfilter). In die erhaltene Lösung wird *n*-Pentan über die Gasphase eindiffundieren gelassen. Nach ca. 2 Wochen entstehen würfelförmige Kristalle für die Röntgendiffraktometrie.

## 3.4 Asymmetrische Reaktionen

### 3.4.1 Induktion von axialer Chiralität

#### 1,3-Dibrom-2-iodbenzol (**127**)

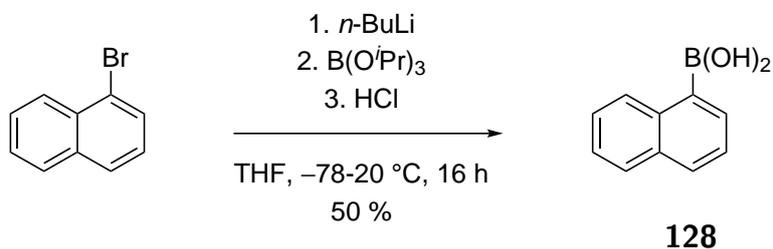


THF (80 mL) und Di-*iso*-propylamin (5.84 mL; 41.37 mmol; 1 eq.) werden auf -78 °C gekühlt und *n*-Butyllithium-Lösung (15.3 mL; 41.37 mmol; 1 eq.; *c* = 2,7 mol/L in Heptan) zugegeben. Nach 15 min wird 1,3-Dibrombenzol (5.00 mL; 41.37 mmol; 1 eq.) zugegeben und für 2 h bei -78 °C gerührt. Nach der Zugabe von Iod (10.50 g; 41.37 mmol; 1 eq.) in THF (20 mL) wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Zugabe einer wässrigen Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung (4 g in 40 mL Wasser) werden die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird mit Et<sub>2</sub>O (3 x 40 mL) extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und im Anschluss das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wird in Cyclohexan gelöst und durch Kieselgel (10 g) filtriert. Die Lösung wird eingengt und der Rückstand in Ethanol umkristallisiert. Nach dem Trocknen unter vermindertem Druck wird das Produkt (10.76 g; 29.70 mmol; 72 % Ausbeute) als farblose kristalline Plättchen erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[154]</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 7.55 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H), 7.06 (t, *J* = 8.0 Hz, 1 H).

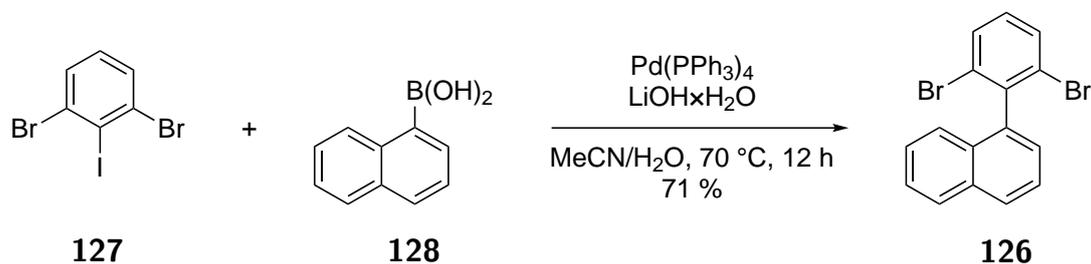
<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 131.5, 131.2, 130.5, 109.5.

## 1-Naphthylboronsäure (128)



1-Bromnaphthalin (12.242 g; 60 mmol; 1 eq.) wird in THF (30 mL) gelöst und auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Im Anschluss wird *n*-Butyllithium-Lösung (40.9 mL; 66 mmol; 1.1 eq.;  $c = 2,7\text{ mol/L}$  in Heptan) zugetropft und für 30 min gerührt. Zu dem Gemisch wird Tri-*iso*-propylborat (27.73 mL; 120 mmol; 2 eq.) in THF (15 mL) gegeben und über 16 h auf Raumtemperatur erwärmt. Zu dem Gemisch wird Salzsäure (30 mL; 10%ig) gegeben und für 30 min weitergerührt. Nach der Phasentrennung wird die wässrige Phase mit Et<sub>2</sub>O (3 x 75 mL) extrahiert und die gesammelten organischen Phasen mit einer gesättigten NaCl-Lösung gewaschen. Nach dem entfernen der flüchtigen Bestandteile wird der Rückstand zweimal in Wasser umkristallisiert um das Produkt als beigen Feststoff (5.159 g; 30 mmol; 50 % Ausbeute) zu erhalten. Die Substanz ist literaturbekannt.<sup>[240]</sup>

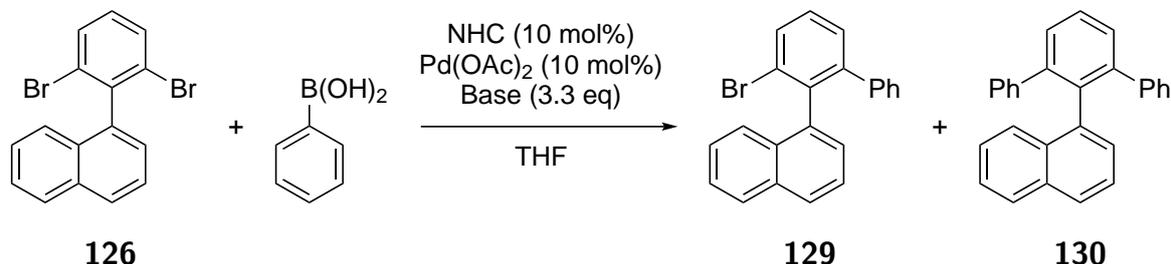
## 1-(2,6-Dibromophenyl)naphthalin (126)



Halogenaromat **127** (1.096 g; 3.029 mmol; 1 eq.), Boronsäure **128** (0.521 g; 3.029 mmol; 1 eq.), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.350 g; 3.029 mmol; 1 eq.), LiOH · H<sub>2</sub>O (0.500 g; 11.9 mmol; 3.9 eq.) werden in einem deoxygenierten Gemisch aus Acetonitril (108 mL) und Wasser (11 mL) für 12 h bei 70 °C gerührt. Nach dem Abkühlen werden Wasser (50 mL) und *n*-Pentan (50 mL) zugegeben und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird mit *n*-Pentan (2 x 50 mL) und Ethylacetat (2 x 50 mL) gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und die flüchtigen Bestandteile abgetrennt. Die säulenchromatographische Reinigung (Laufmittel: *n*-Pentan) ergibt das Produkt (0.781 g; 2.157 mmol; 71 % Ausbeute) als farblose kristalline Substanz. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[154]</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 7.94 (t, J = 8.1 Hz, 2 H), 7.72 (d, J = 8.1 Hz, 2 H), 7.58 (dd, J = 8.2 Hz, 7.1 Hz, 1 H), 7.51 (ddd, J = 8.1 Hz, 6.8 Hz, 1.2 Hz, 1 H), 7.43 (ddd, J = 8.1 Hz, 6.8 Hz, 1.2 Hz, 1 H), 7.37 - 7.31 (m, 2 H), 7.18 (t, J = 8.1 Hz, 1 H).

<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 141.7, 139.1, 133.7, 132.0, 131.0, 130.3, 128.8, 128.6, 127.1, 126.6, 126.2, 125.7, 125.5, 125.0.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Suzuki-Reaktion mit **126**

Carbenvorstufe (0.019 mmol; 0.10 eq.) wird mit KHMDS (0.021 mmol; 0.11 eq.) in THF (2 mL) vorgelegt und für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wird Pd(OAc)<sub>2</sub> (0.019 mmol; 0.10 eq.) zugegeben und für 30 min weitergerührt. Nach der Zugabe von **126** (0.193 mmol; 1 eq.), Arylboronsäure (0.193 mmol; 1 eq.) und Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.638 mmol; 3.3 eq.) wird für die vorgegebene Zeit bei der vorgegebenen Temperatur gerührt. Das Gemisch wird säulenchromatographisch (Laufmittel: *n*-Pentan) getrennt.

Bestimmung des *ee*-Werts: Macherey-Nagel Nucleocel Alpha S (4.6 mm x 250 mm), 1% *iso*-Propanol + 99% *n*-Hexan, 0.5 mL/min, 240 - 260 nm,  $t_1 = 13.84$  min,  $t_2 = 15.15$  min.

Substanz **129**

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 7.84 - 7.80 (m, 1 H), 7.77 - 7.73 (m, 2 H), 7.53 - 7.49 (m, 1 H), 7.47 - 7.31 (m, 5 H), 7.13 (dd,  $J = 7.0$  Hz, 1.2 Hz, 1 H), 7.03 - 6.94 (m, 5 H).

<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 144.8, 141.1, 139.7, 138.2, 133.3, 132.4, 131.9, 129.4, 129.1, 128.9, 128.4, 128.3, 128.0, 127.6, 126.9, 126.3, 126.0, 125.9, 125.8, 125.1.

MS (EI, 70 eV):  $m/z = 358.0185$  (für C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>Br<sup>+</sup> [M]<sup>+</sup> berechnet: 358.0357), 279.1052 (für C<sub>22</sub>H<sub>15</sub><sup>+</sup> [M - Br]<sup>+</sup> berechnet: 279.1168).

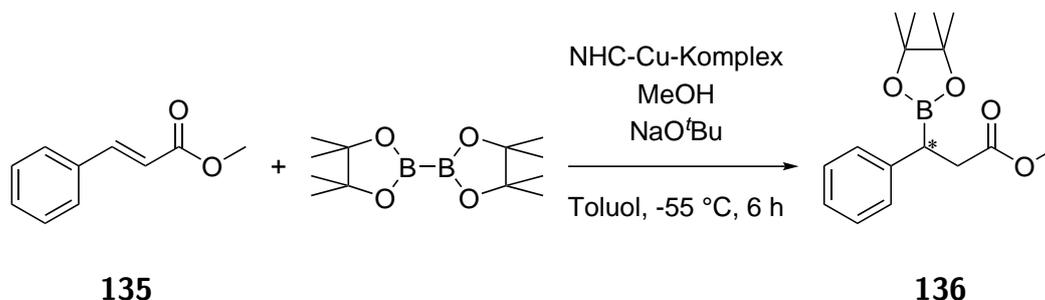
Substanz **130**

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.65 - 7.53 (m, 3 H), 7.53 - 7.48 (m, 3 H), 7.29 - 7.14 (m, 3 H), 7.10 (dd,  $J = 7.0$  Hz, 1.2 Hz, 1 H), 7.04 - 6.98 (m, 4 H), 6.98 - 6.93 (m, 6 H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 143.1, 142.0, 137.6, 137.4, 133.1, 132.8, 129.9, 129.5, 129.2, 128.0, 127.9, 127.4, 127.1, 126.5, 126.3, 125.5, 125.2, 124.6.

3.4.2  $\text{B}_2\text{Pin}_2$ -Addition an  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Carbonylverbindungen

## Allgemeine Arbeitsvorschrift

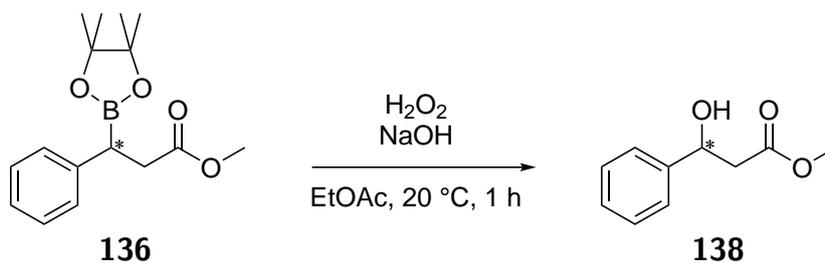


Die Carbovorstufe **42** (0.068 mmol; 0.11 eq.), Kupfer(I)chlorid (0.006 g; 0.060 mmol; 0.10 eq.), KHMDS (0.075 mmol; 0.12 eq.) und Toluol (1.5 mL) werden für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wird das Gemisch zu Zimtsäure **135** (0.62 mmol; 1 eq.),  $\text{B}_2\text{Pin}_2$  (0.67 mmol; 1.1 eq.), Natrium-*tert*-butanolat (0.185 mmol; 0.3 eq.) in Toluol (1.5 mL; Temperatur:  $-55^\circ\text{C}$ ) gegeben. Nach 10 min bei  $-55^\circ\text{C}$  wird Methanol (0.05 mL; 1.2 mmol; 2 eq.) zugegeben und für 6 h gerührt. Die Reaktion wird beendet, indem auf Raumtemperatur erwärmt wird und das Lösungsmittel entfernt wird. Der Rückstand wird säulenchromatographisch (Laufmittel: n-Hexan:EtOAc = 9.5:0.5) gereinigt um das Produkt als Öl zu erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[163]</sup>

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.28 - 7.20 (m, 4 H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.17 - 7.12 (m, 1 H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 3.65 (s, 3 H,  $\text{CO}_2\text{-CH}_3$ ), 2.90 (dd,  $J = 16.2$  Hz, 10.0 Hz, 1 H), 2.74 (dd,  $J = 10.0$  Hz, 6.0 Hz, 1 H), 2.66 (dd,  $J = 16.2$  Hz, 6.0 Hz, 1 H), 1.22 (s, 6 H,  $\text{O-C-CH}_3$ ), 1.17 (s, 6 H,  $\text{O-C-CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 173.9, 141.5, 128.6, 128.3, 125.8, 83.7, 51.6, 37.2, 28.1, 24.7, 24.6.

### Oxidation von **136**



Zur Bestimmung des Enantiomerenüberschusses wird **136** in Ethylacetat (20 mL) gelöst und mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  (25 eq; 35 %ig) sowie Natronlauge (25 eq;  $c = 1$  mol/L) für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wird mit Wasser (30 mL) versetzt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit Ethylacetat (3 x 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel danach unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch (Laufmittel: *iso*-Hexan:EtOAc = 9:1) gereinigt, um das Produkt als Öl zu erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[163]</sup>

Bestimmung des *ee*-Werts: Reprosil Chiral-OM (4.6 mm x 250 mm; 5  $\mu\text{m}$  Partikelgröße), 5 % *iso*-Propanol + 95 % *n*-Hexan, 0.5 mL/min, 259 nm,  $t_1 = 26.7$  min,  $t_2 = 34.0$  min.

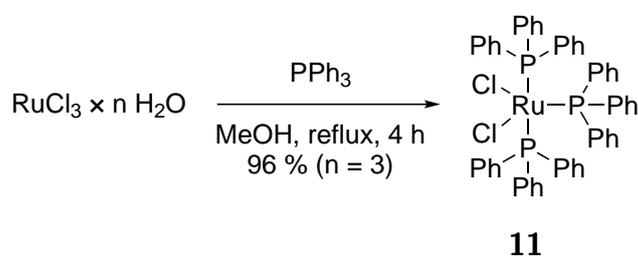
$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.39 - 7.33 (m, 4 H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.31 - 7.27 (m, 1 H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 5.14 (dd,  $J = 9.1$  Hz, 3.8 Hz, 1 H,  $\text{Arom-CH-CH}_2$ ), 3.72 (s, 3 H,  $\text{O-CH}_3$ ), 2.81 - 2.69 (m, 2 H,  $\text{CH}_2$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 172.9, 142.7, 128.7, 128.0, 125.8, 70.5, 52.0, 43.3.

## 3.5 Synthese von Rutheniumkatalysatoren

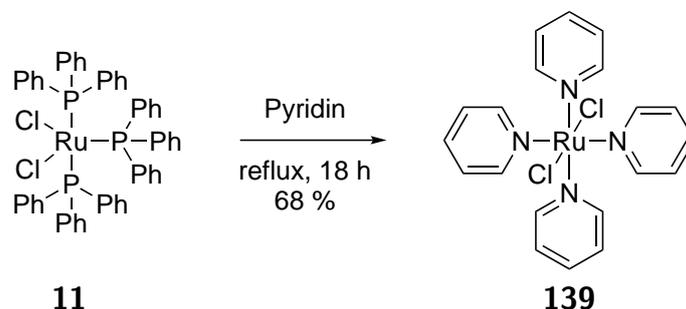
### 3.5.1 Darstellung von Rutheniumkomplexen

Tris(triphenylphosphin)ruthenium(II)chlorid (11)



Ruthenium(III)chlorid-Hydrat (1.500 g) und  $\text{PPh}_3$  (9.000 g; 38.9 mmol) werden für 4 h in Methanol (75 mL) unter Rückfluss gerührt. Der Feststoff wird abgetrennt und mehrfach mit  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum wird das Produkt (5.274 g; 6.09 mmol) als rotbraunes Pulver erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[241]</sup>

$^{31}\text{P}$ -NMR (202 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 41.2 ( $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ ).

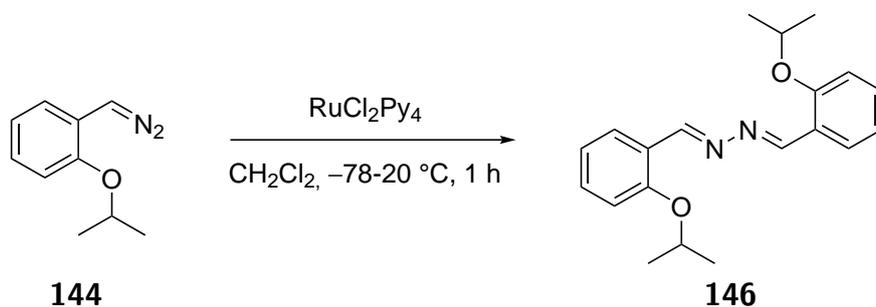
Tetrakis(pyridin)ruthenium(II)chlorid (**139**)

Rutheniumkomplex **11** (1.200 g; 1.252 mmol) wird für 18 h in Pyridin (12 mL) unter Rückfluss gerührt. Nach dem Einengen wird auf  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und die Flüssigkeit dekantiert. Der Rückstand wird mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (6 x 5 mL) und Ethanol (3 x 5 mL) gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum wird das Produkt (0.415 g; 0.849 mmol; 68 % Ausbeute) als rotes Pulver erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[242]</sup>

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 8.01 (br s, 8 H,  $H_{\text{arom}}$ ), 7.37 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 4 H,  $H_{\text{arom}}$ ), 6.96 (d,  $J$  = 7.4 Hz, 8 H,  $H_{\text{arom}}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 157.3 ( $C_{\text{arom}}$ ), 134.3 ( $C_{\text{arom}}$ ), 122.5 ( $C_{\text{arom}}$ ).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 1478 s, 1443 s, 1150 m, 1061 m, 1001 m, 976 m, 926 m, 862 w, 756 vs, 687 vs, 631 m.

1,2-Bis((*E*)-2-*iso*-Propoxybenzylidene)hydrazin (146)

Eine Lösung von **144** (hergestellt aus 1 g **165**) in *n*-Pentan wird zu einer Lösung von **139** (0.200 g; 0.410 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 mL) bei -78 °C zugegeben und für 20 min gerührt. Im Anschluss wird für 1 h bei Raumtemperatur gerührt und danach die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt um DiHoveydaImin (0.091 g; 0.280 mmol) als gelben kristallinen Feststoff zu isolieren.

Kristalle für die Röntgendiffraktometrie wurden durch das langsame Verdampfen einer Et<sub>2</sub>O-Lösung erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 9.11 (s, 2 H, *H*-C=N), 8.15 (dd, *J* = 7.8 Hz, 2 H, *H*<sub>arom</sub>), 7.38 (ddd, *J* = 8.8 Hz, 7.4 Hz, 1.8 Hz, 2 H, *H*<sub>arom</sub>), 6.99 (t, *J* = 7.5 Hz, 2 H, *H*<sub>arom</sub>), 6.94 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H, *H*<sub>arom</sub>), 4.63 (sept, *J* = 6.0 Hz, 2 H, O-CH), 1.38 (d, *J* = 6.1 Hz, 12 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 157.9 (*C*=N), 157.7 (*C*<sub>q</sub> arom), 132.3 (CH<sub>arom</sub>), 127.6 (CH<sub>arom</sub>), 124.0 (*C*<sub>q</sub> arom), 120.7 (CH<sub>arom</sub>), 113.9 (CH<sub>arom</sub>), 70.9 (O-CH), 22.2 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

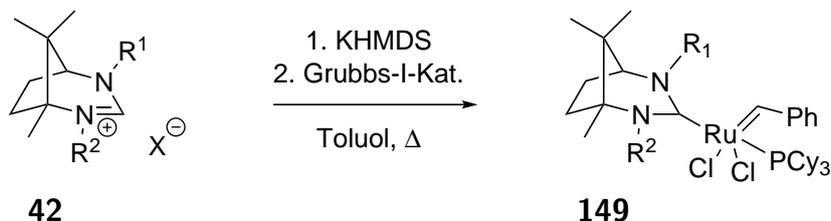
**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2974 m, 1597 s, 1458 s, 1373 m, 1294 s, 1244 vs, 1117 s, 1044 m, 951 s, 853 w, 752 vs, 675 m, 604 w.

**HRMS** ((+)-ESI): *m/z* = 325.1924 (für C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup> [M + H]<sup>+</sup> berechnet: 325.1911).

**Schmelzpunkt** = 147 °C.

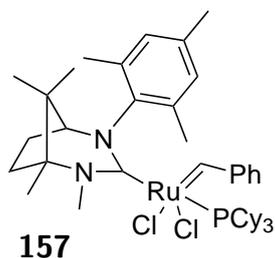
### 3.5.2 Synthese der Grubbs-II-Katalysatoren mit campherbasierten Carbenen

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift



Carbenvorstufe **42** (0.273 mmol; 1.5 eq.) wird mit KHMDS (0.283 mmol; 1.55 eq.) für 30 min bei Raumtemperatur in Toluol (2 mL) gerührt. Im Anschluss wird Grubbs-I-Katalysator (0.150 g; 0.182 mmol; 1 eq.) zugegeben und für 1 h bei 70 °C gerührt. Das Gemisch wird säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: *n*-Pentan:Et<sub>2</sub>O = 8:2) und die braune Bande isoliert. Die Säulenchromatographie wird in einer mit Stickstoff gefüllten Glovebox durchgeführt. Das verwendete Kieselgel wird zuvor bei 140 °C für 12 h im Vakuum getrocknet.

## Grubbs-II-Komplex 157



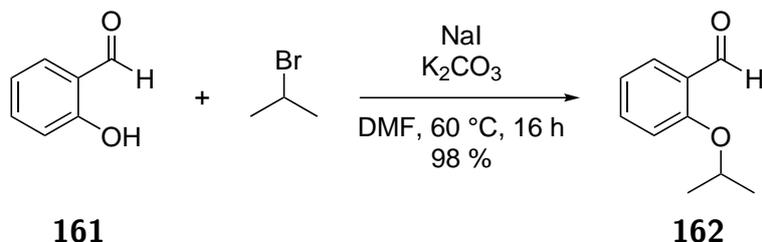
Carbenvorstufe **87** (0.113 g; 0.273 mmol; 1.5 eq.) wird mit KHMDS (0.056 g; 0.283 mmol; 1.55 eq.) für 30 min bei Raumtemperatur in Toluol (2 mL) gerührt. Im Anschluss wird Grubbs-I-Katalysator (0.150 g; 0.182 mmol; 1 eq.) zugegeben und für 1 h bei 70 °C gerührt. Das Gemisch wird säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: *n*-Pentan:Et<sub>2</sub>O = 8:2) und die braune Bande isoliert. Das Produkt (0.091 g; 0.110 mmol; 61 % Ausbeute) wird als grün brauner Feststoff erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ [ppm] = 19.02 - 18.76 (m, 1 H, Ru=CH), 9.30 - 5.60 (m, 7 H, *H*<sub>arom</sub>), 4.00 - 3.85 (m, 4 H), 3.14 - 3.00 (m, 1 H), 2.70 - 0.70 (m, PCy<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 294.1 (Ru=CH), 206.9 (N-C-N).

### 3.5.3 Synthese der Grubbs-Hoveyda-II-Katalysatoren mit campherbasierten Carbenen

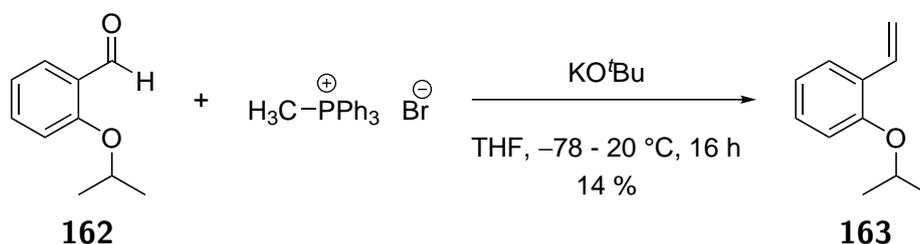
#### 2-*iso*-Propoxybenzaldehyd (162)



$\text{K}_2\text{CO}_3$  (31.1 g; 225 mmol; 3 eq.), Natriumiodid (1.12 g; 7.5 mmol; 0.1 eq.), Salicylaldehyd (7.8 mL; 75 mmol; 1 eq.) und *iso*-Propylbromid (9.8 mL; 105 mmol; 1.4 eq.) werden in DMF (50 mL) für 16 h bei 60 °C gerührt. Der Feststoff wird abgetrennt und mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (250 mL) gewaschen. Die gesammelten organischen Phasen werden mit Wasser (3 x 150 mL) und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, um das Produkt (12.09 g; 74 mmol; 98 % Ausbeute) als gelbliches Öl zu erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[243]</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 10.49 (d,  $J = 0.8$  Hz, 1 H, CHO), 7.82 (dd,  $J = 7.9$  Hz, 1.9 Hz, 1 H,  $H_{\text{arom}}$ ), 7.50 (ddd,  $J = 8.5$  Hz, 7.3 Hz, 1.9 Hz, 1 H,  $H_{\text{arom}}$ ), 7.00 - 6.96 (m, 2 H,  $H_{\text{arom}}$ ), 4.67 (sept,  $J = 6.0$  Hz, 1 H, O-CH( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>), 1.40 (d,  $J = 6.0$  Hz, 6 H, CH( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>).

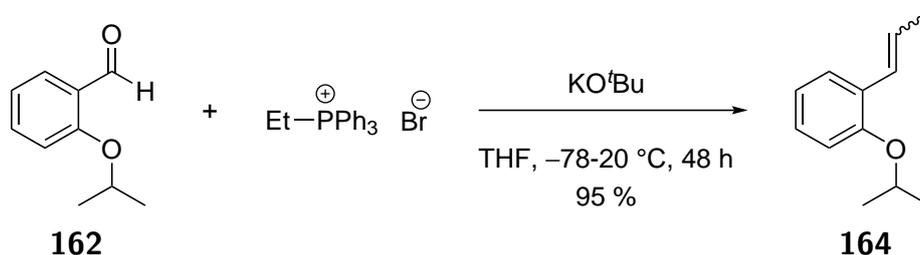
<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 190.3 (CHO), 160.8 ( $C_{\text{arom}}$ ), 135.8 ( $C_{\text{arom}}$ ), 128.4 ( $C_{\text{arom}}$ ), 126.0 ( $C_{\text{arom}}$ ), 120.6 ( $C_{\text{arom}}$ ), 114.2 ( $C_{\text{arom}}$ ), 71.3 (O-CH( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>), 22.1 (O-CH( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>).

1-*iso*-Propoxy-2-vinylbenzol (**163**)

Triphenylmethylphosphoniumbromid (12.859 g; 36 mmol; 1.2 eq.) und Kalium-*tert*-Butanolat (5.049 g; 45 mmol; 1.5 eq.) werden in THF (220 mL) gelöst und für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem das Gemisch auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlt wurde, wird Aldehyd **162** (5.00 g; 30 mmol; 1 eq.) in THF (80 mL) gelöst zugegeben und für 16 h gerührt, wobei gleichzeitig langsam auf Raumtemperatur erwärmt wird. Die flüchtigen Bestandteile werden unter vermindertem Druck entfernt und das Gemisch im Anschluss säulenchromatographisch (Laufmittel: *n*-Pentan:Et<sub>2</sub>O = 9.8:0.2) gereinigt. Das Produkt (0.673 g; 4.148 mmol; 14% Ausbeute) wird als farbloses Öl erhalten und muss gekühlt unter Schutzgas gelagert werden. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[244]</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 7.49 (dd, *J* = 7.7 Hz, 1.7 Hz, 1 H), 7.19 (ddd, *J* = 8.3 Hz, 7.1 Hz, 1.8 Hz, 1 H), 7.09 (dd, *J* = 17.8 Hz, 11.2 Hz, 1 H), 6.93 - 6.89 (m, 1 H), 6.88 (d, *J* = 8.3 Hz, 1 H), 5.74 (dd, *J* = 17.8 Hz, 1.6 Hz, 1 H), 5.23 (dd, *J* = 11.2 Hz, 1.6 Hz, 1 H), 4.54 (sept, *J* = 6.1 Hz, 1 H, O-CH), 1.35 (d, *J* = 6.1 Hz, 6 H, O-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

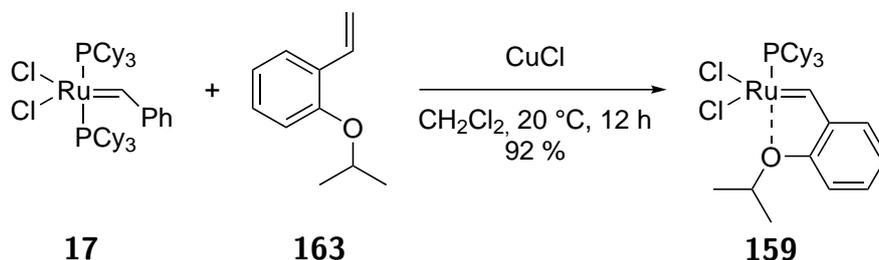
<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 155.4 (*C*<sub>q</sub> arom), 132.3, 128.8, 128.2 (*C*<sub>q</sub> arom), 126.7, 120.8, 194.4, 113.9 (CH<sub>2</sub>=CH), 71.0 (O-CH), 22.3 (O-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

1-*iso*-Propoxy-2-(prop-1-en-1-yl)benzol (**164**)

Triphenylethylphosphoniumbromid (10.024 g; 27 mmol; 1.5 eq.) und Natrium-*tert*-Butanolat (3.633 g; 37.8 mmol; 2.1 eq.) werden in THF (50 mL) gelöst und für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem das Gemisch auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlt wurde, wird Aldehyd **162** (3.00 g; 18 mmol; 1 eq.) in THF (10 mL) gelöst zugegeben und für 48 h gerührt, wobei gleichzeitig langsam auf Raumtemperatur erwärmt wird. Die Reaktion wird mit einer gesättigten  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung beendet und das THF unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird in  $\text{Et}_2\text{O}$  (50 mL) gelöst und mit Wasser (50 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wird mit  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen werden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und  $\text{Et}_2\text{O}$  destillativ entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch (Laufmittel:  $n\text{-Pentan}:\text{Et}_2\text{O} = 9.9:0.1$ ) gereinigt um das Produkt (3.003 g; 17 mmol; 95 % Ausbeute) als farbloses Öl zu erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[245]</sup>

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.39 (dd,  $J = 7.6\text{ Hz, } 1.7\text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.12 (ddd,  $J = 8.3\text{ Hz, } 7.1\text{ Hz, } 1.7\text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 6.92 - 6.86 (m, 2 H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 6.71 (dq,  $J = 15.9\text{ Hz, } 1.6\text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ ), 6.21 (dq,  $J = 16.0\text{ Hz, } 6.6\text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ ), 4.50 (sept,  $J = 6.1\text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{O}-\text{CH}$ ), 1.88 (dd,  $J = 6.6\text{ Hz, } 1.8\text{ Hz}$ , 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.34 (d,  $J = 6.1\text{ Hz}$ , 6 H,  $\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 154.8 ( $\text{C}_{\text{q arom}}$ ), 128.5 ( $\text{C}_{\text{q arom}}$ ), 127.7, 126.6, 126.2, 126.0, 120.8, 114.5, 71.0, 22.4, 19.1.

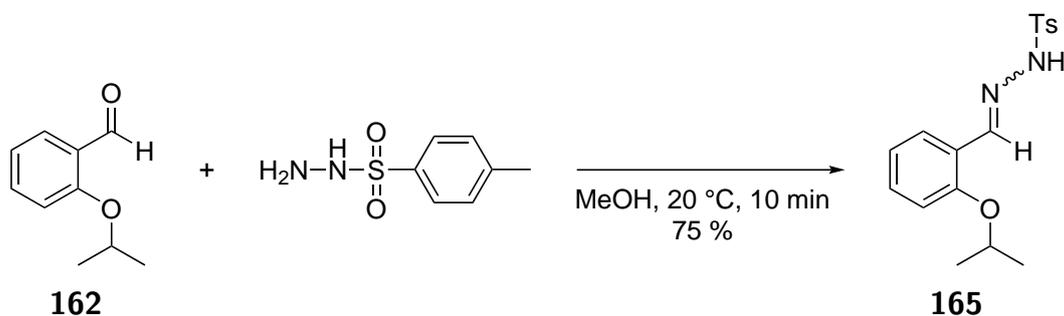
Grubbs-Hoveyda-I-Katalysator **159**

Grubbs-I-Katalysator **17** (0.150 g; 0.182 mmol; 1 eq.) und Kupfer(I)chlorid (0.018 g; 0.182 mmol; 1 eq.) werden in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (8 mL) gelöst und mit einer Lösung von **163** (0.210 g; 1.294 mmol; 7.1 eq.) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (7 mL) für 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in einem Gemisch aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und *n*-Pentan (je 20 mL) gelöst und filtriert. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: *n*-Pentan: $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  = 3:1-1:1). Das Produkt (0.100 g; 0.166 mmol; 92 % Ausbeute) wird als brauner Feststoff isoliert. Die Substanz ist literaturbekannt.<sup>[246]</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 17.37 (d,  $J$  = 4.3 Hz, 1 H, Ru=CH), 7.40 (d,  $J$  = 7.3 Hz, 1 H,  $H_{\text{atom}}$ ), 7.21 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 1 H,  $H_{\text{arom}}$ ), 6.75 (t,  $J$  = 7.3 Hz, 1 H,  $H_{\text{arom}}$ ), 6.58 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 1 H,  $H_{\text{arom}}$ ), 4.82 - 4.71 (m, 1 H, O-CH), 2.50 - 1.10 (m, 39 H,  $\text{PCy}_3$  O-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 153.4 ( $C_{\text{q arom}}$ ), 144.5 ( $C_{\text{q arom}}$ ), 129.1 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 128.6 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 122.6 (d,  $J$  = 8.6 Hz,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 113.6 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 75.8 (O-CH), 36.3, 36.1, 30.6, 28.1, 28.1, 26.7, 22.2.

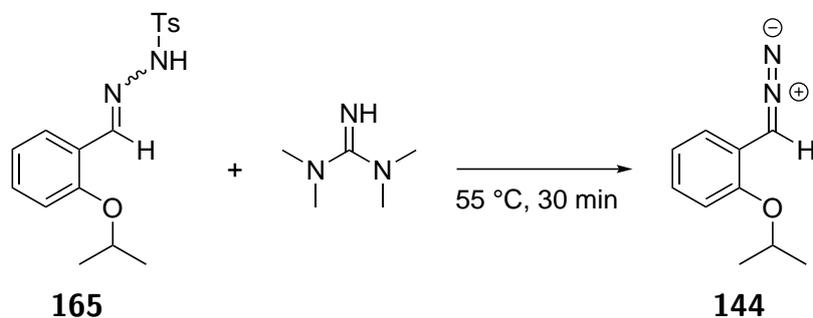
<sup>31</sup>P-NMR (202 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 60.0 ( $\text{PCy}_3$ ).

***N'*-(2-*iso*-Propoxybenzyliden)-4-methylbenzolsulfonhydrazid (165)**

Aldehyd **162** (8.370 g; 51 mmol), *para*-Toluolsulfonhydrazid (9.493 g; 51 mmol) und Methanol (50 mL) werden für 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird auf 0 °C gekühlt, die Flüssigkeit dekantiert und der Rückstand mit kaltem Methanol (2 x 30 mL) gewaschen. Nach dem Trocknen wird das Produkt (12.674 g; 38 mmol; 75 % Ausbeute) durch das Hinzufügen von Impfkristallen als weißer Feststoff erhalten und gekühlt gelagert. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[246]</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 8.19 (s, 1 H, CH=N), 7.89 - 7.85 (m, 2 H, H<sub>arom</sub>), 7.82 (dd, J = 7.8 Hz, 1.7 Hz, 1 H), 7.32 - 7.27 (m, 3 H, H<sub>arom</sub>), 6.90 (t, J = 7.6 Hz, 1 H), 6.85 (d, J = 8.4 Hz, 1 H), 4.54 (sept, J = 6.0 Hz, 1 H, O-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.39 (s, 3 H, Arom-CH<sub>3</sub>), 1.30 (d, J = 6.0 Hz, 6 H, O-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

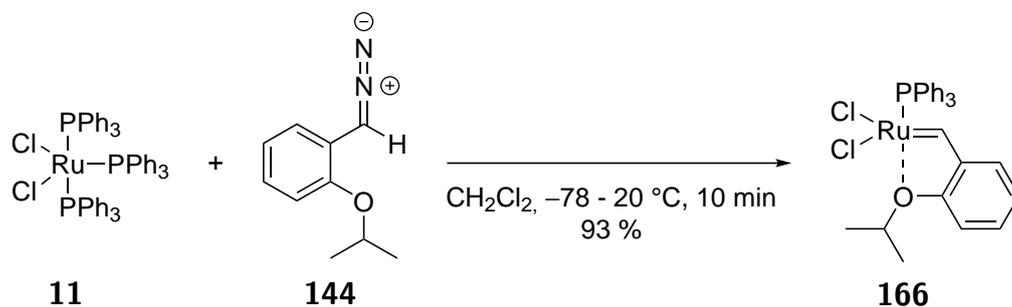
<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 156.6, 144.7, 144.2, 135.7, 131.8, 129.8, 128.1, 127.0, 122.8, 120.8, 113.8, 71.1, 22.2, 21.7.

1-(Diazomethyl)-2-*iso*-Propoxybenzol (144)

Tosylhydrazid **165** (1.14 g; 3.75 mmol) wird mit 1,1,3,3- Tetramethylguanidin (5.0 mL, 40 mmol, 10.6 equiv) für 30 min auf 55 °C erhitzt. Bei einer Trübung wird tropfenweise Wasser zugegeben, bis diese wieder verschwindet. Nach 30 min wird Wasser (15 mL) zugegeben und das Gemisch mit *n*-Pentan (3 x 25 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (3 x 100 mL) und einer gesättigten NaCl-Lösung (3 x 100 mL) gewaschen. Nach dem Trocknen über MgSO<sub>4</sub> wird die Lösung teilweise eingengt.

Hinweis: Diazoverbindungen können explodieren und zersetzen sich bereits bei Raumtemperatur schnell. Daher wird während der Aufarbeitung immer nur mit gekühlten Flüssigkeiten gearbeitet. Die Diazoverbindung wird nur als Lösung in *n*-Pentan weiterverwendet, es erfolgt keine Isolierung der reinen Komponente.

## Grubbs-Hoveyda-I-Katalysator 166



Rutheniumkomplex **11** (2.242 g; 2.328 mmol; 1 eq) wird in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 mL) gelöst und auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Im Anschluss wird eine *n*-Pentan-Lösung von **144** (Überschuss; mindestens 2 eq.) zugegeben und das Gemisch für 10 min gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (Laufmittel:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :MeOH = 10:0-9:1) gereinigt. Die eluierte Substanz wird in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL) gelöst und in *n*-Pentan (300 mL) ausgefällt um das Produkt (1.262 g; 2.167 mmol; 93 % Ausbeute) als braunes Pulver zu erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[246]</sup>

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 16.71 (d,  $J = 6.6\text{ Hz}$ , 1 H, Ru=CH), 7.64 - 7.51 (m, 8 H,  $H_{\text{arom}}$ ), 7.50 - 7.45 (m, 3 H,  $H_{\text{arom}}$ ), 7.43 - 7.37 (m, 6 H,  $H_{\text{arom}}$ ), 7.18 (d,  $J = 8.4\text{ Hz}$ , 1 H,  $H_{\text{arom}}$ ), 7.09 (td,  $J = 7.6\text{ Hz}$ ,  $0.7\text{ Hz}$ , 1 H,  $H_{\text{arom}}$ ), 5.41 (septd,  $6.2\text{ Hz}$ ,  $2.0\text{ Hz}$ , 1 H, O-CH), 1.88 (d,  $J = 6.2\text{ Hz}$ , 6 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 277.3 (Ru=CH), 154.5 ( $C_{\text{arom}}$ ), 143.3 ( $C_{\text{arom}}$ ), 134.2 (d,  $J = 9.8\text{ Hz}$ ,  $C_{\text{arom}}$ ), 131.7 ( $C_{\text{arom}}$ ), 131.3 ( $C_{\text{arom}}$ ), 130.8 ( $C_{\text{arom}}$ ), 130.1 ( $C_{\text{arom}}$ ), 128.6 (d,  $J = 10.6\text{ Hz}$ ,  $C_{\text{arom}}$ ), 122.9 ( $C_{\text{arom}}$ ), 122.8 ( $C_{\text{arom}}$ ), 113.6 ( $C_{\text{arom}}$ ), 76.6 (O-CH), 22.4 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ).

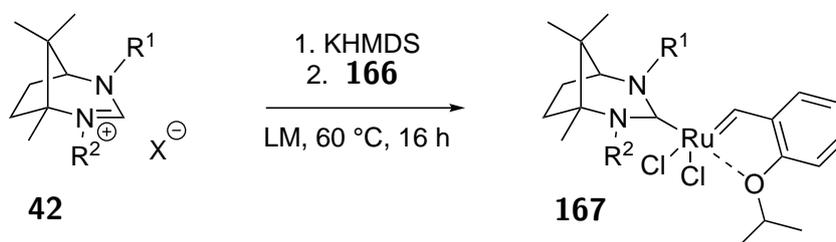
$^{31}\text{P-NMR}$  (202 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 60.70 ( $\text{PPh}_3$ ).

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 16.71 (d,  $J = 6.8\text{ Hz}$ , 1 H, Ru=CH), 7.85 - 6.55 (m, 19 H,  $H_{\text{arom}}$ ), 4.81 (pd,  $J = 6.2\text{ Hz}$ ,  $2.1\text{ Hz}$ , 1 H, O-CH), 1.74 (d,  $J = 6.1\text{ Hz}$ , 6 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 273.4 (Ru=CH), 154.7 ( $C_{\text{arom}}$ ), 143.6 ( $C_{\text{arom}}$ ), 134.7 ( $C_{\text{arom}}$ ), 134.6 ( $C_{\text{arom}}$ ), 134.3 ( $C_{\text{arom}}$ ), 134.1 ( $C_{\text{arom}}$ ), 132.6 ( $C_{\text{arom}}$ ), 132.1 ( $C_{\text{arom}}$ ), 130.7 ( $C_{\text{arom}}$ ), 129.5 ( $C_{\text{arom}}$ ), 128.9 ( $C_{\text{arom}}$ ), 128.7 ( $C_{\text{arom}}$ ), 128.6 ( $C_{\text{arom}}$ ), 122.7 ( $C_{\text{arom}}$ ), 122.6 ( $C_{\text{arom}}$ ), 113.7 ( $C_{\text{arom}}$ ), 76.6 (O-CH), 22.3 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ).

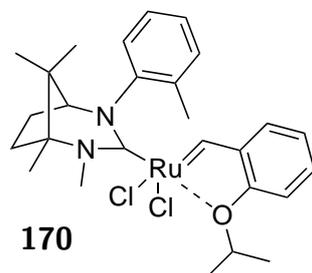
$^{31}\text{P-NMR}$  (202 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 62.2 ( $\text{PPh}_3$ ).

### Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Synthese der campherbasierten Grubbs-Hoveyda-II-Katalysatoren



Carbenvorstufe **42**, KHMDS und Lösungsmittel werden 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird **166** zugegeben und das Gemisch für 16 h bei 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen werden die flüchtigen Komponenten im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch (Laufmittel:  $n$ -Pentan: $\text{Et}_2\text{O}$  = 1:1) gereinigt, um das Produkt als hellgrünen Feststoff zu erhalten. Zur besseren Dosierbarkeit wird **167** in Benzol gelöst und gefriergetrocknet.

## Grubbs-Hoveyda-II-Katalysator 170



Carbenvorstufe **78** (0.064 g; 0.1665 mmol), KHMDS (0.033 g; 0.1665 mmol), Toluol (15 mL) und Rutheniumkomplex **166** (0.097 g; 0.1665 mmol) ergaben das Produkt (0.017 g; 0.029 mmol; 18 % Ausbeute) als zwei Atropisomere.

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 15.05 - 15.00 (m, 1 H, Ru=CH), 8.09 - 7.95 (m, 1 H, NHC H<sub>arom</sub>), 7.21 - 7.18 (m, 1 H, Benzyliden H<sub>arom</sub>), 7.15 - 7.12 (m, 2 H, NHC H<sub>arom</sub>), 7.12 - 7.07 (m, 1 H, Benzyliden H<sub>arom</sub>), 7.01 - 6.95 (m, 1 H, NHC H<sub>arom</sub>), 6.65 - 6.59 (m, 1 H, Benzyliden H<sub>arom</sub>), 6.44 (d, J = 8.3 Hz, 1 H, Benzyliden H<sub>arom</sub>), 4.72 (sept, J = 6.1 Hz, 1 H, O-CH), 3.62 - 3.59 (m, 3 H, N-CH<sub>3</sub>), 2.74 - 2.61 (m, 1 H, N-CH), 2.54 - 2.49 (m, 1 H, N-CH-HCH), 2.49 - 2.43 (m, 3 H, Arom-CH<sub>3</sub>), 2.34 - 2.26 (m, 1 H, N-C-HCH), 1.78 - 1.74 (m, 3 H, O-CH-CH<sub>3</sub>), 1.70 - 1.65 (m, 3 H, O-CH-CH<sub>3</sub>), 1.46 (s, 2 H, N-CH-C-CH<sub>3</sub>), 1.30 (s, 1 H, N-CH-C-CH<sub>3</sub>), 1.29 - 1.18 (m, 2 H, HCH-HCH), 0.76 (s, 3 H, N-C-CH<sub>3</sub>), 0.46 - 0.42 (m, 3 H, N-CH-C-CH<sub>3</sub>).

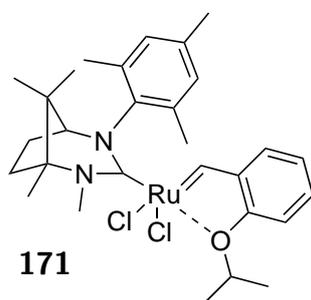
<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 296.73 (Ru=CH), 203.3 + 202.2 (N-C-N), 153.3 + 153.2 (Benzyliden C<sub>q arom</sub>), 148.4 (NHC C<sub>q arom</sub>), 147.0 (NHC C<sub>q arom</sub>), 144.8 (Benzyliden C<sub>q arom</sub>), 137.1 (NHC C<sub>q arom</sub>), 136.6 (NHC C<sub>q arom</sub>), 134.1 (NHC CH<sub>arom</sub>), 132.9 (CH<sub>arom</sub>), 131.5 (NHC CH<sub>arom</sub>), 130.0 (CH<sub>arom</sub>), 127.3 + 127.2 (CH<sub>arom</sub>), 123.5 (Benzyliden CH<sub>arom</sub>), 122.3 (Benzyliden CH<sub>arom</sub>), 113.6 (Benzyliden CH<sub>arom</sub>), 75.1 (O-CH), 72.9 (N-CH), 72.1 (N-C-CH<sub>2</sub>), 71.4 (N-CH), 70.0 (N-C-CH<sub>2</sub>), 42.5 (N-CH-C), 42.3 (N-CH-C), 39.3 (N-CH<sub>3</sub>), 38.8 (N-CH<sub>3</sub>), 38.0 (N-CH-CH<sub>2</sub>), 36.7 (N-CH-CH<sub>2</sub>), 31.2 (N-C-CH<sub>2</sub>), 30.3 (N-C-CH<sub>2</sub>), 22.8 (O-CH-CH<sub>3</sub>), 22.7 (O-CH-CH<sub>3</sub>), 22.6 (O-CH-CH<sub>3</sub>), 22.1 (N-CH-C-CH<sub>3</sub>), 21.2 (Arom-CH<sub>3</sub>), 19.9 (N-CH-C-CH<sub>3</sub>), 19.8 (N-CH-C-CH<sub>3</sub>), 19.1 (Arom-CH<sub>3</sub>), 14.9 (N-C-CH<sub>3</sub>), 14.4 (N-C-CH<sub>3</sub>).

$^{15}\text{N-NMR}$  (51 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 131 ( $\text{N-C-N}$ ).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2978 br m, 2926 br m, 1944 w, 1589 m, 1476 vs, 1279 vs, 1217 m, 1113 vs, 936 s, 747 s, 654 m.

**HRMS** ((+)-ESI):  $m/z$  = 257.2021 (für  $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{N}_2^+$  [ $\text{NHC} + \text{H}$ ] $^+$  berechnet: 257.2012).

### Grubbs-Hoveyda-II-Katalysator 171



Carbenvorstufe **88** (0.070 g; 0.1626 mmol), KHMDS (0.034 g; 0.1704 mmol), Benzol (5 mL) und Rutheniumkomplex **166** (0.090 g; 0.1549 mmol) ergaben das Produkt (0.025 g; 0.041 mmol; 27% Ausbeute) als hellgrünen Feststoff. Kristalle für die Röntgendiffraktometrie konnten durch die Gasphasendiffusion von *n*-Pentan in eine Benzollösung erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 16.46 (s, 1 H,  $\text{Ru=CH}$ ), 7.20-7.17 (m, 2 H, Benzyliden  $H_{\text{arom}}$ ), 6.92 (s, 1 H, Mes  $H_{\text{arom}}$ ), 6.86 (s, 1 H, Mes  $H_{\text{arom}}$ ), 6.73 (td,  $J$  = 7.5 Hz, 0.8 Hz, 1 H, Benzyliden  $H_{\text{arom}}$ ), 6.45 (dd,  $J$  = 8.8 Hz, 0.8 Hz, 1 H, Benzyliden  $H_{\text{arom}}$ ), 4.63 (sept,  $J$  = 6.1 Hz, 1 H,  $\text{O-CH}$ ), 4.31 (s, 3 H,  $\text{N-CH}_3$ ), 2.76 (d,  $J$  = 3.5 Hz, 1 H,  $\text{N-CH}$ ), 2.47 (s, 3 H, Mes- $\text{CH}_3$ ), 2.32 (s, 3 H, Mes- $\text{CH}_3$ ), 2.26 (s, 3 H, Mes- $\text{CH}_3$ ), 2.25-2.19 (m, 1 H,  $\text{HCH-CH-N}$ ), 2.17-2.08 (m, 1 H,  $\text{HCH-C-N}$ ), 1.72 (d,  $J$  = 6.1 Hz, 3 H,  $\text{O-CH-CH}_3$ ), 1.68 (d,  $J$  = 6.1 Hz, 3 H,  $\text{O-CH-CH}_3$ ), 1.43 (s, 3 H,  $\text{N-CH-C-CH}_3$ ), 1.40-1.35 (m, 2 H,  $\text{HCH-HCH}$ ), 0.85 (s, 3 H,  $\text{N-C-CH}_3$ ), 0.46 (s, 3 H,  $\text{N-CH-C-CH}_3$ ).

### 3 Experimenteller Teil

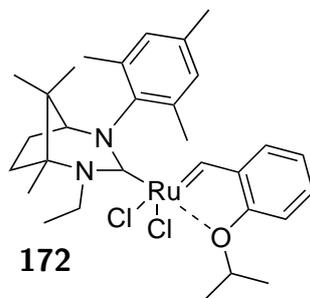
$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 294.8 (Ru=CH), 200.6 (N-C-N), 152.4 (Benzyliden  $\text{C}_{\text{q arom}}$ ), 145.9 (Benzyliden  $\text{C}_{\text{q arom}}$ ), 143.7 (Mes  $\text{C}_{\text{q arom}}$ ), 139.4 (Mes  $\text{C}_{\text{q arom}}$ ), 137.8 (Mes  $\text{C}_{\text{q arom}}$ ), 137.7 (Mes  $\text{C}_{\text{q arom}}$ ), 130.8 (Mes  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 130.4 (Mes  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 128.9 (Benzyliden  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 122.8 (Benzyliden  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 122.5 (Benzyliden  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 113.2 (Benzyliden  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 74.4 (O-CH), 74.2 (N-CH-CH<sub>2</sub>), 69.2 (N-C-CH<sub>2</sub>), 42.2 (N-CH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 39.7 (N-CH-CH<sub>2</sub>), 39.6 (N-CH<sub>3</sub>), 22.6 (N-CH-C-CH<sub>3</sub>), 22.3 (O-CH-CH<sub>3</sub>), 20.9 (Mes-CH<sub>3</sub>), 20.8 (Mes-CH<sub>3</sub>), 20.1 (Mes-CH<sub>3</sub>), 19.1 (N-CH-C-CH<sub>3</sub>), 15.8 (N-C-CH<sub>3</sub>).

$^{15}\text{N-NMR}$  (51 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 134 (N-C-N).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2922 s, 2855 m, 1935 w, 1589 m, 1478 vs, 1292 vs, 1080 vs, 938 s, 799 s, 681 m, 608 w.

**HRMS** ((+)-ESI):  $m/z$  = 604.1559 (für  $\text{C}_{29}\text{H}_{40}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{ORu}^+$  [M]<sup>+</sup> berechnet: 604.1556), 569.1871 (für  $\text{C}_{29}\text{H}_{40}\text{ClN}_2\text{ORu}^+$  [M-Cl]<sup>+</sup> berechnet: 569.1867).

#### Grubbs-Hoveyda-II-Katalysator **172**



Carbenvorstufe **91** (0.200 g; 0.450 mmol), KHMDS (0.089 g; 0.450 mmol), Toluol (20 mL) und Rutheniumkomplex **166** (0.262 g; 0.450 mmol) ergaben das Produkt (0.030 g; 0.048 mmol; 11 % Ausbeute) als hellgrünen Feststoff.

### 3 Experimenteller Teil

---

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  [ppm] = 16.52 (s, 1 H, Ru=CH), 7.24-7.17 (m, 2 H, Benzyliden  $H_{\text{arom}}$ ), 6.93 (s, 1 H, Mes  $H_{\text{arom}}$ ), 6.82 (s, 1 H, Mes  $H_{\text{arom}}$ ), 6.73 (td,  $J = 7.4$  Hz, 0.7 Hz, 1 H, Benzyliden  $H_{\text{arom}}$ ), 6.44 (d,  $J = 8.3$  Hz, 1 H, Benzyliden  $H_{\text{arom}}$ ), 5.43 (dq,  $J = 13.8$  Hz, 6.8 Hz, 1 H, N-HCH-CH<sub>3</sub>), 4.60 (sept,  $J = 6.1$  Hz, 1 H, O-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.20 (dq,  $J = 13.8$  Hz, 6.8 Hz, 1 H, N-HCH-CH<sub>3</sub>), 2.74 (d,  $J = 3.8$  Hz, 1 H, N-CH-CH<sub>2</sub>), 2.46 (s, 3 H, Mes-CH<sub>3</sub>), 2.31 (s, 3 H, Mes-CH<sub>3</sub>), 2.25 (s, 3 H, Mes-CH<sub>3</sub>), 2.24-2.19 (m, 1 H, N-C-HCH), 2.17-2.09 (m, 1 H, N-CH-HCH), 1.79 (t,  $J = 6.8$  Hz, 3 H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.66 (dd,  $J = 9.5$  Hz, 6.1 Hz, 6 H, O-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.46 (s, 3 H, N-CH-C-CH<sub>3</sub>), 1.31-1.19 (m, 2 H, HCH-HCH), 1.05 (s, 3 H, N-C-CH<sub>3</sub>), 0.48 (s, 3 H, N-CH-C-CH<sub>3</sub>).

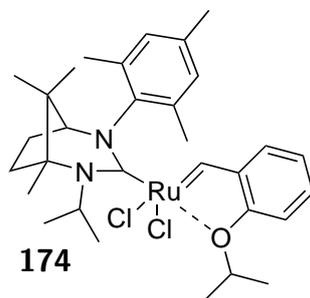
**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  [ppm] = 293.8 (Ru=CH), 200.2 (N-C-N), 152.3 (Benzyliden  $C_{\text{q arom}}$ ), 146.3 (Benzyliden  $C_{\text{q arom}}$ ), 144.0 (Mes  $C_{\text{q arom}}$ ), 139.3 (Mes  $C_{\text{q arom}}$ ), 137.7 (Mes  $C_{\text{q arom}}$ ), 137.6 (Mes  $C_{\text{q arom}}$ ), 131.0 (Mes  $CH_{\text{arom}}$ ), 130.2 (Mes  $CH_{\text{arom}}$ ), 129.0 (Benzyliden  $CH_{\text{arom}}$ ), 122.9 (Benzyliden  $CH_{\text{arom}}$ ), 122.5 (Benzyliden  $CH_{\text{arom}}$ ), 113.3 (Benzyliden  $CH_{\text{arom}}$ ), 74.2 (O-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 73.8 (N-CH-CH<sub>2</sub>), 69.0 (N-C-CH<sub>2</sub>), 47.9 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 42.6 (N-CH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 40.7 (N-CH-CH<sub>2</sub>), 30.6 (N-C-CH<sub>2</sub>), 23.0 (N-CH-C-CH<sub>3</sub>), 22.2 (O-CH-CH<sub>3</sub>), 22.1 (O-CH-CH<sub>3</sub>), 21.2 (Mes-CH<sub>3</sub>), 20.9 (Mes-CH<sub>3</sub>), 20.1 (Mes-CH<sub>3</sub>), 19.5 (N-CH-C-CH<sub>3</sub>), 18.8 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 15.7 (N-C-CH<sub>3</sub>).

**<sup>15</sup>N-NMR** (51 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  [ppm] = 150 (N-C-N).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2926 m, 1589 m, 1435 vs, 1370 s, 1294 vs, 1238 s, 1113 vs, 1036 m, 938 s, 843 m, 797 m, 747 vs, 661 m.

**HRMS** ((+)-ESI):  $m/z = 618.1712$  (für C<sub>30</sub>H<sub>42</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>ORu<sup>+</sup> [M]<sup>+</sup> berechnet: 618.1712), 583.2025 (für C<sub>30</sub>H<sub>42</sub>ClN<sub>2</sub>ORu<sup>+</sup> [M-Cl]<sup>+</sup>: 583.2024).

## Grubbs-Hoveyda-II-Katalysator 174



Carbenvorstufe **94** (0.173 g; 0.3777 mmol), KHMDS (0.089 g; 0.4464 mmol), Benzol (10 mL) und Rutheniumkomplex **166** (0.200 g; 0.343 mmol) ergaben das Produkt (0.104 g; 0.164 mmol; 48 % Ausbeute) als hellgrünen Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 16.40 (s, 1 H, Ru=CH), 7.24-7.18 (m, 2 H, Benzyliden  $H_{\text{arom}}$ ), 6.94 (s, 1 H, Mes  $H_{\text{arom}}$ ), 6.85 (s, 1 H, Mes  $H_{\text{arom}}$ ), 6.73 (td,  $J = 7.4$  Hz, 0.7 Hz, 1 H, Benzyliden  $H_{\text{arom}}$ ), 6.43 (d,  $J = 8.3$  Hz, 1 H, Benzyliden  $H_{\text{arom}}$ ), 6.15 (sept,  $J = 6.5$  Hz, 1 H, N-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.58 (sept,  $J = 6.1$  Hz, 1 H, O-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.72 (d,  $J = 3.3$  Hz, 1 H, N-CH-CH<sub>2</sub>), 2.47 (s, 3 H, Mes-CH<sub>3</sub>), 2.41 (ddd,  $J = 14.3$  Hz, 9.3 Hz, 6.9 Hz, 1 H, N-C-HCH), 2.31 (s, 3 H, Mes-CH<sub>3</sub>), 2.26 (s, 3 H, Mes-CH<sub>3</sub>), 2.14 (ddd,  $J = 14.3$  Hz, 9.3 Hz, 2.4 Hz, 1 H, N-CH-HCH), 1.96 (pseudo t,  $J = 6.6$  Hz, 6 H, N-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.64 (d,  $J = 6.1$  Hz, 3 H, O-CH-CH<sub>3</sub>), 1.58 (d,  $J = 6.1$  Hz, 3 H, O-CH-CH<sub>3</sub>), 1.51 (ddd,  $J = 14.3$  Hz, 11.3 Hz, 2.1 Hz, 1 H, N-C-HCH), 1.45 (s, 3 H, N-CH-C-CH<sub>3</sub>), 1.31-1.24 (m, 1 H, N-CH-HCH), 1.22 (s, 3 H, N-C-CH<sub>3</sub>), 0.47 (s, 3 H, N-CH-C-CH<sub>3</sub>).

### 3 Experimenteller Teil

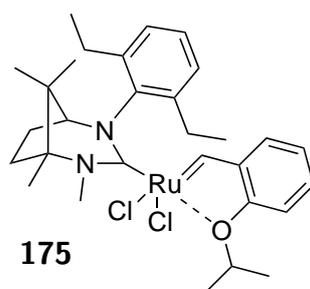
$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 294.6 (Ru=CH), 201.0 (N-C-N), 152.1 (Benzyliden  $\text{C}_{\text{q arom}}$ ), 146.6 (Benzyliden  $\text{C}_{\text{q arom}}$ ), 144.3 (Mes  $\text{C}_{\text{q arom}}$ ), 139.3 (Mes  $\text{C}_{\text{q arom}}$ ), 137.9 (Mes  $\text{C}_{\text{q arom}}$ ), 137.6 (Mes  $\text{C}_{\text{q arom}}$ ), 130.9 (Mes  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 130.3 (Mes  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 129.0 (Benzyliden  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 123.1 (Benzyliden  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 122.5 (Benzyliden  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 113.3 (Benzyliden  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 74.1 (O-CH(CH $_3$ ) $_2$ ), 73.9 (N-CH-CH $_2$ ), 70.3 (N-C-CH $_2$ ), 58.4 (N-CH(CH $_3$ ) $_2$ ), 43.0 (N-CH-C(CH $_3$ ) $_2$ ), 41.7 (N-C-CH $_2$ ), 31.1 (N-CH-CH $_2$ ), 24.5 (N-CH-CH $_3$ ), 24.3 (N-CH-CH $_3$ ), 23.0 (N-CH-C-CH $_3$ ), 22.1 (O-CH-CH $_3$ ), 22.0 (O-CH-CH $_3$ ), 21.2 (Mes-CH $_3$ ), 20.9 (Mes-CH $_3$ ), 20.2 (Mes-CH $_3$ ), 19.8 (N-CH-C-CH $_3$ ), 19.1 (N-C-CH $_3$ ).

$^{15}\text{N-NMR}$  (51 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 161 (N-C-N).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2974 m, 1589 m, 1433 s, 1285 vs, 1217 m, 1115 s, 1034 m, 939 m, 843 m, 799 m, 747 s, 664 m, 611 w.

**HRMS** ((+)-ESI):  $m/z$  = 632.1873 (für  $\text{C}_{31}\text{H}_{44}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{ORu}^+$  [M] $^+$  berechnet: 632.1869), 597.2186 (für  $\text{C}_{31}\text{H}_{44}\text{ClN}_2\text{ORu}^+$  [M-Cl] $^+$  berechnet: 597.2180).

#### Grubbs-Hoveyda-II-Katalysator 175



Carbenvorstufe **96** (0.040 g; 0.090 mmol), KHMDS (0.019 g; 0.094 mmol), Benzol (3 mL) und Rutheniumkomplex **166** (0.050 g; 0.086 mmol) ergaben das Produkt (0.019 g; 0.031 mmol; 36 % Ausbeute) als hellgrünen Feststoff.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  [ppm] = 16.38 (s, 1 H, Ru=CH), 7.35 (dd,  $J$  = 9.6 Hz, 5.8 Hz, 1 H, NHC  $H_{\text{arom}}$ ), 7.24 (dd,  $J$  = 6.6 Hz, 4.9 Hz, 2 H, NHC  $H_{\text{arom}}$ ), 7.21-7.17 (m, 2 H, Benzyliden  $H_{\text{arom}}$ ), 6.73 (td,  $J$  = 7.4 Hz, 0.7 Hz, 1 H, Benzyliden  $H_{\text{arom}}$ ), 6.45 (dd,  $J$  = 8.7 Hz, 0.6 Hz, 1 H, Benzyliden  $H_{\text{arom}}$ ), 4.62 (sept,  $J$  = 6.1 Hz, 1 H, O-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.30 (s, 3 H, N-CH<sub>3</sub>), 3.03 (sept,  $J$  = 7.8 Hz, 2 H, Arom-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 2.75 (d,  $J$  = 3.5 Hz, 1 H, N-CH-CH<sub>2</sub>), 2.69 (dq,  $J$  = 15.0 Hz, 7.4 Hz, 1 H, Arom-HCH-CH<sub>3</sub>), 2.57 (dq,  $J$  = 15.0 Hz, 7.4 Hz, 1 H, Arom-HCH-CH<sub>3</sub>), 2.19 (ddd,  $J$  = 14.3 Hz, 9.4 Hz, 6.6 Hz, 1 H, N-C-HCH), 2.04 (ddd,  $J$  = 13.7 Hz, 9.4 Hz, 2.5 Hz, 1 H, N-CH-HCH), 1.72 (d,  $J$  = 6.1 Hz, 3 H, O-CH-CH<sub>3</sub>), 1.65 (d,  $J$  = 6.1 Hz, 3 H, O-CH-CH<sub>3</sub>), 1.47 (s, 3 H, N-CH-C-CH<sub>3</sub>), 1.41-1.33 (m, 2 H, HCH-HCH), 1.18 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 3 H, Arom-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.12 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 3 H, Arom-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.85 (s, 3 H, N-C-CH<sub>3</sub>), 0.47 (s, 3 H, N-CH-C-CH<sub>3</sub>).

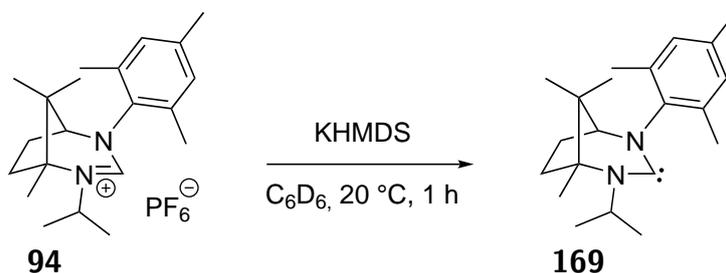
**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  [ppm] = 293.5 (Ru=CH), 201.0 (N-C-N), 152.5 (Benzyliden  $C_{\text{q arom}}$ ), 145.4 ( $C_{\text{q arom}}$ ), 145.2 ( $C_{\text{q arom}}$ ), 145.0 ( $C_{\text{q arom}}$ ), 142.9 (NHC  $C_{\text{q arom}}$ ), 129.0 ( $CH_{\text{arom}}$ ), 128.5 ( $CH_{\text{arom}}$ ), 127.3 ( $CH_{\text{arom}}$ ), 126.9 ( $CH_{\text{arom}}$ ), 122.7 (Benzyliden  $CH_{\text{arom}}$ ), 122.5 (Benzyliden  $CH_{\text{arom}}$ ), 113.3 (Benzyliden  $CH_{\text{arom}}$ ), 74.6 (N-CH-CH<sub>2</sub>), 74.4 (O-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 69.4 (N-C-CH<sub>2</sub>), 42.2 (N-CH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 40.0 (N-CH<sub>3</sub>), 39.6 (N-C-CH<sub>2</sub>), 29.9 (N-CH-CH<sub>2</sub>), 25.0 (Arom-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 24.1 (Arom-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 22.7 (N-CH-C-CH<sub>3</sub>), 22.3 (O-CH-CH<sub>3</sub>), 22.3 (O-CH-CH<sub>3</sub>), 19.1 (N-CH-C-CH<sub>3</sub>), 15.9 (N-C-CH<sub>3</sub>), 15.3 (Arom-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 14.1 (Arom-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**<sup>15</sup>N-NMR** (51 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  [ppm] = 134 (N-C-N).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2926 br m, 1730 w, 1591 m, 1477 vs, 1358 m, 1290 vs, 1221 m, 1117 s, 943 s, 803 s, 748 vs, 666 m.

**HRMS** ((+)-ESI):  $m/z$  = 583.2031 (für C<sub>30</sub>H<sub>42</sub>ClN<sub>2</sub>ORu<sup>+</sup> [M-Cl]<sup>+</sup> berechnet: 583.2024).

## Carben 169



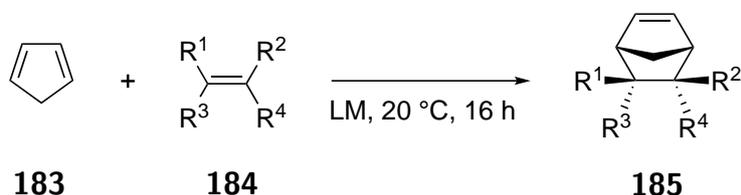
Carbenvorstufe **94** (0.010 g; 0.022 mmol; 1 eq.), KHMDS (0.0056 g; 0.028 mmol; 1.3 eq.) und  $\text{C}_6\text{D}_6$  (1 mL) werden in einem NMR-Rohr unter Schutzgas vermischt. Nach 1 h erfolgt ein vollständiger Umsatz zum *N*-heterocyclischen Carben.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 6.90 (s, 1 H,  $H_{\text{arom}}$ ), 6.81 (s, 1 H,  $H_{\text{arom}}$ ), 3.66 (sept,  $J = 6.4$  Hz, 1 H,  $\text{N-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.83 (d,  $J = 3.8$  Hz, 1 H,  $\text{N-CH-CH}_2$ ), 2.48 (s, 3 H,  $\text{Mes-CH}_3$ ), 2.24 (s, 3 H,  $\text{Mes-CH}_3$ ), 2.19 (s, 3 H,  $\text{Mes-CH}_3$ ), 2.13 - 2.05 (m, 1 H,  $\text{HCH}$ ), 1.97 - 1.90 (m, 1 H,  $\text{HCH}$ ), 1.54 - 1.44 (m, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.46 (d,  $J = 6.4$  Hz, 3 H,  $\text{N-CH-CH}_3$ ), 1.41 (d,  $J = 6.4$  Hz, 3 H,  $\text{N-CH-CH}_3$ ), 1.11 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 0.95 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 0.62 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 241.1 ( $\text{N-C-N}$ ), 144.7 ( $C_{\text{q arom}}$ ), 137.3 ( $C_{\text{q arom}}$ ), 134.9 ( $C_{\text{q arom}}$ ), 133.9 ( $C_{\text{q arom}}$ ), 130.4 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 130.1 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 68.1 ( $\text{N-CH-CH}_2$ ), 66.4 ( $\text{N-C-CH}_2$ ), 48.9, 41.8, 41.0 ( $\text{CH}_2$ ), 31.3 ( $\text{CH}_2$ ), 26.9, 25.8, 22.8, 20.9, 20.4, 19.9, 19.7, 16.2.

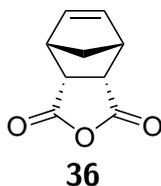
### 3.6 Substratsynthese für die Olefinmetathese

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Diels-Alder Reaktion



Frisch gcracktes Cyclopentadien wird mit Dienophil **184** in einem Lösungsmittel für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und durch weitere Aufreinigung das Produkt als Feststoff erhalten.

**(3a*R*,4*S*,7*R*,7a*S*)-3a,4,7,7a-Tetrahydro-4,7-methanoisobenzofuran-1,3-dion**  
(**36**)



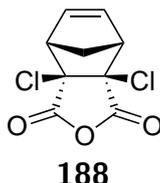
Cyclopentadien (6.23 mL; 75.6 mmol; 1.1 eq.) wird mit **186** (6.743 g; 68.8 mmol; 1 eq.) in Toluol (70 mL) gerührt. Nach dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile wird das Produkt (11.243 g; 68.4 mmol; 99% Ausbeute) als weißer kristalliner Feststoff erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[247]</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 6.31 (t, J = 1.8 Hz, 2H, CH=CH), 3.57 (dd, J = 3.0 Hz, 1.6 Hz, 2H, CO-CH), 3.52 - 3.48 (m, 2H, CH=CH-CH), 1.78 (dt, J = 9.0 Hz, 1.7 Hz, 1H, CH-HCH-CH), 1.59 - 1.54 (m, 1H, CH-HCH-CH).

<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 171.4 (C=O), 135.7 (CH=CH), 52.9, 47.2, 46.3.

Schmelzpunkt = 116 °C.

(3*aR*,4*S*,7*R*,7*aS*)-3*a*,7*a*-Dichloro-3*a*,4,7,7*a*-tetrahydro-4,7-methanoisobenzofuran-1,3-dion (**188**)



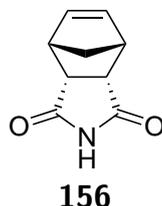
Cyclopentadien (6.23 mL; 75.6 mmol; 1.1 eq.) wird mit **187** (11.481 g; 68.8 mmol; 1 eq.) in Toluol (70 mL) gerührt. Nach dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile wird das Produkt (14.778 g; 63.4 mmol; 92 % Ausbeute) als weißer kristalliner Feststoff erhalten. Die Substanz ist literaturbekannt.<sup>[248]</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 6.42 (t, J = 1.9 Hz, 2H, HC=CH), 3.52 (dt, J = 3.6 Hz, 1.6 Hz, 2H, HC=CH-CH), 2.53 (dt, J = 10.1 Hz, 1.5 Hz, 1H, CH-HCH-CH), 2.26 (dt, J = 10.1 Hz, 1.5 Hz, 1H, CH-HCH-CH).

<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 165.7 (C=O), 137.6 (HC=CH), 73.5 (C-Cl), 56.6, 50.9.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3167 m br, 3003 m, 1856 m, 1792 vs, 1738 s, 1599 s, 1401 m, 1324 m, 1219 vs, 1150 s, 946 vs, 745 s, 685 vs.

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  = 196.99 (für C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>ClO<sub>3</sub><sup>+</sup> [M - Cl]<sup>+</sup> berechnet: 197.00).

**(3a*R*,4*S*,7*R*,7a*S*)-3a,4,7,7a-Tetrahydro-1*H*-4,7-methanoisindole-1,3(2*H*)-dion (156)**

Cyclopentadien (3.74 mL; 45.4 mmol; 1 eq.) wird mit **191** (4.406 g; 45.4 mmol; 1 eq.) in Et<sub>2</sub>O (110 mL) für 2 h gerührt. Nach dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile wird umkristallisiert (Et<sub>2</sub>O:MeOH = 2:1) um das Produkt (5.333 g; 32.7 mmol; 72 % Ausbeute) als weißen Feststoff erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[219]</sup>

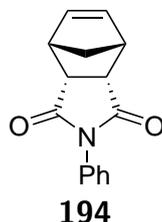
<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 8.45 (s, 1 H, NH), 6.17 (t, J = 1.8 Hz, 2 H, HC=CH), 3.37 - 3.34 (m, 2 H, CH=CH-CH), 3.29 (dd, J = 2.9 Hz, 1.6 Hz, 2 H, CO-CH), 1.72 (d, J = 8.8 Hz, 1 H, CH-HCH-CH), 1.50 (d, J = 8.8 Hz, 1 H, CH-HCH-CH).

<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 178.4 (C=O), 134.7 (CH=CH), 52.4 (CH<sub>2</sub>), 47.4 (CO·CH), 45.0 (CH=CH-CH).

<sup>15</sup>N-NMR (51 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 176 (NH).

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3165 s br, 3066 s br, 1699 vs br, 1354 s, 1188 s, 993 s, 839 s, 734 s, 603 s, 435 s.

Schmelzpunkt = 191 °C.

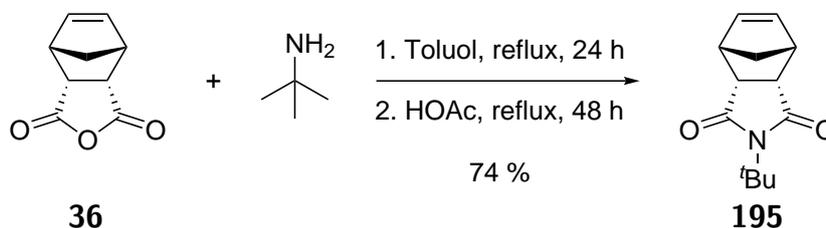
**(3a*R*,4*S*,7*R*,7a*S*)-2-Phenyl-3a,4,7,7a-tetrahydro-1*H*-4,7-methanoisindole-1,3(2*H*)-dion (194)**

Cyclopentadien (3.74 mL; 45.4 mmol; 1 eq.) wird mit **193** (7.859 g; 45.4 mmol; 1 eq.) in Et<sub>2</sub>O (110 mL) gerührt. Nach dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile wird mit Petrolether gewaschen um das Produkt (9.450 g; 39.5 mmol; 87 % Ausbeute) zu erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[249]</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 7.45 - 7.39 (m, 2 H, *H*<sub>arom</sub>), 7.38 - 7.32 (m, 1 H, *H*<sub>arom</sub>), 7.16 - 7.11 (m, 2 H, *H*<sub>arom</sub>), 6.26 (t, *J* = 1.6 Hz, 2 H), 3.52 - 3.47 (m, 2 H), 3.44 - 3.39 (m, 2 H), 1.78 (dt, *J* = 8.7 Hz, 1.4 Hz, 1 H), 1.60 (d, *J* = 8.8 Hz, 1 H).

<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 176.9 (*C*=O), 134.7, 132.0, 129.2, 128.7, 126.8, 52.4, 45.9, 45.6.

**Schmelzpunkt** = 140 °C.

**(3a*R*,4*S*,7*R*,7a*S*)-2-(*tert*-Butyl)-3a,4,7,7a-tetrahydro-1*H*-4,7-methanoisindole-1,3(2*H*)-dion (195)**

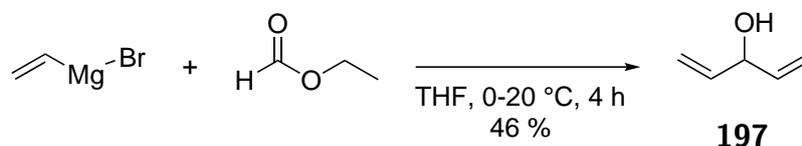
Anhydrid **36** (2.000 g; 12.18 mmol; 1 eq.) wird mit *tert*-Butylamin (1.4 mL; 13.4 mmol; 1.1 eq.) in Toluol für 24 h unter Rückfluss erhitzt. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der Rückstand in Essigsäure (7.5 mL) für 48 h unter Rückfluss erhitzt. Im Anschluss wird die Essigsäure unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch (Laufmittel: Cyclohexan:EtOAc = 10:1) gereinigt um das Produkt (1.979 g; 9.02 mmol; 74 % Ausbeute) als weißen Feststoff zu erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[250]</sup>

<sup>1</sup>**H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 6.09 (t,  $J = 1.8$  Hz, 2 H, CH=CH), 3.34 - 3.30 (m, 2 H, CH=CH-CH), 3.06 (dd,  $J = 2.9$  Hz, 1.6 Hz, 2 H, CO-CH), 1.64 (dt,  $J = 8.7$  Hz, 1.6 Hz, 1 H, CH-HCH-CH), 1.44 (s, 10 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> CH-HCH-CH).

<sup>13</sup>**C-NMR** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 179.1 (C=O), 134.5 (CH=CH), 58.2 (N-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 51.9, 45.6, 45.4, 28.5 (N-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**Schmelzpunkt** = 56 °C.

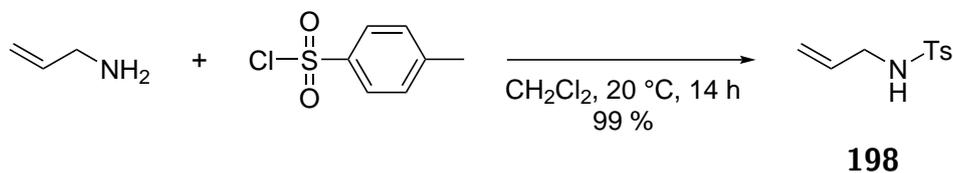
## Penta-1,4-dien-3-ol (197)



Vinylmagnesiumbromid (100 mmol; 2 eq.) in THF wird vorgelegt und Ethylformiat (4 mL; 50 mmol; 1 eq.) bei 0 °C zugetropft. Nach 12 h rühren bei Raumtemperatur wird gesättigte  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung (100 mL) zugegeben. Das Gemisch wird mit Diethylether (3 x 50 mL) extrahiert und die gesammelten organischen Phasen über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird eine kleine Menge Hydrochinon zugegeben und der Rückstand bei 63 °C und 135 mbar destilliert. Das Produkt (1.938 g; 23 mmol; 46 % Ausbeute) wird als farbloses Öl erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[251]</sup>

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 5.90 (ddd,  $J = 17.2 \text{ Hz, } 10.4 \text{ Hz, } 5.8 \text{ Hz, } 2 \text{ H}$ ), 5.28 (dt,  $J = 17.2 \text{ Hz, } 1.4 \text{ Hz, } 2 \text{ H}$ ), 5.15 (dt,  $J = 10.4 \text{ Hz, } 1.3 \text{ Hz, } 2 \text{ H}$ ), 4.63 (tp,  $J = 5.9 \text{ Hz, } 1.4 \text{ Hz, } 1 \text{ H}$ ), 1.74 (s, 1 H).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 139.4, 115.4, 74.1.

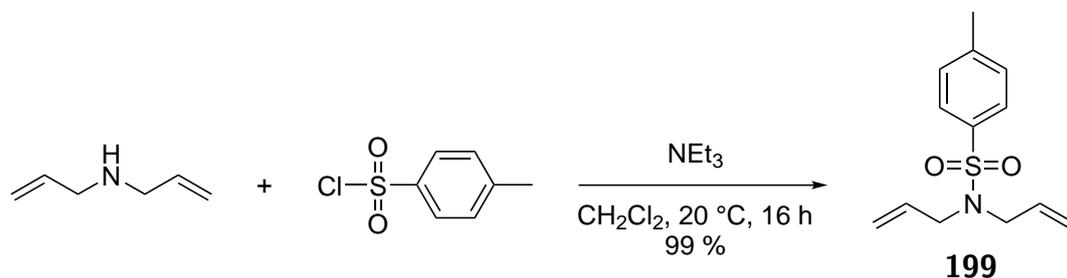
**N-Allyl-4-methylbenzolsulfonamid (198)**

Allylamin (7.9 mL; 105 mmol; 3.5 eq.) wird in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (180 mL) gelöst und unter Tropfen Tosylchlorid (5.70 g; 30 mmol; 1 eq.) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (40 mL) zugefügt. Nach 14 h Rühren bei Raumtemperatur wird Wasser (150 mL) zugegeben und die beiden Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 x 50 mL) extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen werden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt (6.338 g; 30 mmol; 99 % Ausbeute) wird als weißer Feststoff erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[224]</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 7.77 - 7.74 (m, 2 H, H<sub>arom</sub>), 7.32 - 7.29 (m, 2 H, H<sub>arom</sub>), 5.72 (ddt, J = 17.1 Hz, 10.2 Hz, 5.8 Hz, 1 H), 5.16 (ddd, J = 17.1 Hz, 2.8 Hz, 1.6 Hz, 1 H), 5.09 (dq, J = 10.2 Hz, 1.3 Hz, 1 H), 4.63 (t, J = 5.6 Hz, 1 H), 3.58 (tt, J = 6.1 Hz, 1.5 Hz, 2 H), 2.43 (s, 3 H, Arom-CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 143.6 (C<sub>q</sub> arom), 137.2 (C<sub>q</sub> arom), 133.2 (CH<sub>2</sub>=CH), 129.9 (CH<sub>arom</sub>), 127.3 (CH<sub>arom</sub>), 117.8 (CH<sub>2</sub>=CH), 45.9 (N-CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>), 21.6 (Arom-CH<sub>3</sub>).



***N,N*-Diallyl-4-methylbenzolsulfonamid (199)**

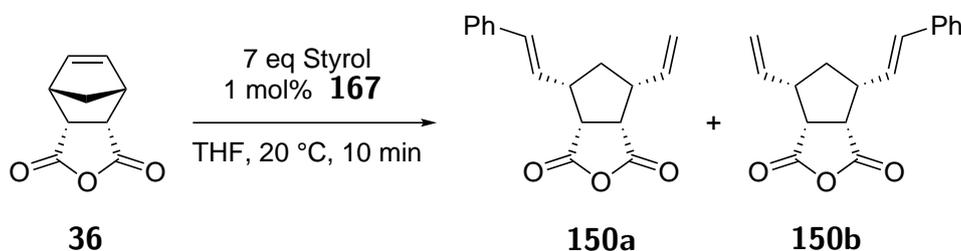
Diallylamin (1.23 mL; 10 mmol; 1 eq.), Triethylamin (1.80 mL; 13 mmol; 1.3 eq.) und Tosylchlorid (2.48 g; 13 mmol; 1.3 eq.) werden in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL) für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wird Wasser (50 mL) zugegeben und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wird mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 x 50 mL) extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen werden mit Salzsäure (100 mL; c = 1 mol/L), gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (100 mL) und gesättigter NaCl-Lösung (100 mL) gewaschen. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (Laufmittel: *n*-Pentan:EtOAc = 9.5:0.5) gereinigt. Das Produkt (2.504 g; 10 mmol; 99 % Ausbeute) wird als farbloses Öl erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[252]</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 7.72 - 7.68 (m, 2 H, H<sub>arom</sub>), 7.31 - 7.27 (m, 2 H, H<sub>arom</sub>), 5.61 (ddt, J = 17.3 Hz, 9.8 Hz, 6.4 Hz, 2 H, CH=CH<sub>2</sub>), 5.16 - 5.11 (m, 4 H, CH=CH<sub>2</sub>), 3.80 (d, J = 6.3 Hz, 4 H, N-CH<sub>2</sub>), 2.42 (s, 3 H, Arom-CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 143.3 (SO<sub>2</sub>-C<sub>q</sub> arom), 137.7 (CH<sub>3</sub>-C<sub>q</sub> arom), 132.9 (CH<sub>arom</sub>), 129.8 (CH<sub>arom</sub>), 127.3 (CH<sub>2</sub>=CH), 119.0 (CH<sub>2</sub>=CH), 49.5 (N-CH<sub>2</sub>), 21.6 (Arom-CH<sub>3</sub>).

### 3.7 Katalysierte asymmetrische Olefinmetathese

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Umsetzung von **36**



Anhydrid **36** (0.054 g; 0.3308 mmol; 1 eq.), Styrol (0.27 mL; 2.316 mmol; 7 eq.), THF (0.66 mL) und Katalysator **167** (3.308  $\mu$ mol; 0.01 eq.) werden in einem Schlenkrohr gemischt. Die Reaktion wird nach 10 min mit Ethylvinylether (1 mL) beendet. Das Gemisch wird säulenchromatographisch (Laufmittel: *n*-Pentan:Et<sub>2</sub>O = 1:1) gereinigt. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[198]</sup>

Bestimmung des *ee*-Werts: Daicel Chiralcel OJ-H (4.6 mm x 250 mm; 5  $\mu$ m Partikelgröße), 50 % *iso*-Propanol + 50 % *n*-Hexan, 0.7 mL/min, 254 nm,  $t_1 = 23.7$  min (**150b**),  $t_2 = 46.2$  min (**150a**). Die absolute Konfiguration wurde durch Vergleiche mit Chromatogrammen aus der Literatur bestimmt.<sup>[221,250,253]</sup>

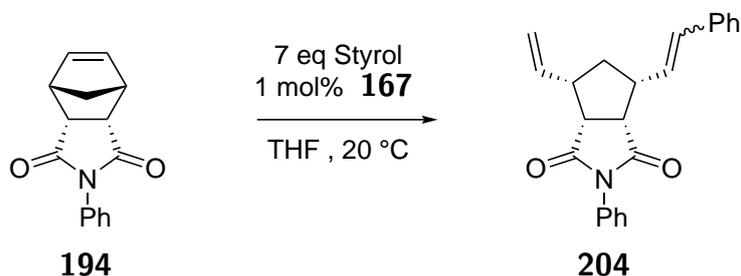
<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 7.41 - 7.36 (m, 2 H, H<sub>arom</sub>), 7.35 - 7.29 (m, 2 H, H<sub>arom</sub>), 7.27 - 7.22 (m, 1 H, H<sub>arom</sub>), 6.52 (d,  $J = 15.8$  Hz, 1 H, CH=CH-Arom), 6.30 (dd,  $J = 15.8$  Hz, 8.0 Hz, 1 H, CH=CH-Arom), 6.01 - 5.93 (m, 1 H, H<sub>2</sub>C=CH-CH), 5.23 (d,  $J = 1.1$  Hz, 1 H, HCH=CH-CH), 5.20 (dt,  $J = 7.5$  Hz, 1.2 Hz, 1 H, HCH=CH-CH), 3.57 - 3.49 (m, 2 H, O=C-CH), 3.20 - 3.11 (m, 1 H, Arom-CH=CH-CH), 3.08 - 2.99 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>=CH-CH), 2.13 (dt,  $J = 12.6$  Hz, 5.5 Hz, 1 H, CH-HCH-CH), 1.56 (q,  $J = 12.9$  Hz, 1 H, CH-HCH-CH).

<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 170.8 (C=O), 170.7 (C=O), 136.8 (C<sub>q</sub> arom), 135.0 (CH<sub>2</sub>=CH-CH), 132.4 (Arom-CH=CH), 128.7 (CH<sub>arom</sub>), 127.9 (CH<sub>arom</sub>), 126.6 (CH<sub>arom</sub>), 126.6 (Arom-CH=CH), 117.5 (CH<sub>2</sub>=CH-CH), 50.0 (O=C-CH), 49.6 (O=C-CH), 46.9 (CH<sub>2</sub>=CH-CH), 46.3 (Arom-CH=CH-CH), 36.7 (CH-CH<sub>2</sub>-CH).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2924 w, 1854 m, 1771 vs, 1495 w, 1450 w, 1325 w, 1204 s, 1088 m, 1001 s, 914 vs, 750 s, 694 s.

**HRMS** ((-)-ESI):  $m/z$  = 285.1132 (für C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub> [Anhydrid + H<sub>2</sub>O - H]<sup>-</sup> berechnet: 285.1132).

### Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Umsetzung von **194**



Imid **194** (0.040 g; 0.1654 mmol; 1 eq.), Styrol (0.13 mL; 1.158 mmol; 7 eq.), THF (1.65 mL) und Katalysator **167** (1.654  $\mu$ mol; 0.01 eq.) werden in einem Schlenkrohr gemischt. Die Reaktion wird mit Ethylvinylether (1 mL) beendet, sobald das Edukt vollständig umgesetzt wurde (per Dünnschichtchromatographie überwacht). Das Gemisch wird säulenchromatographisch (Laufmittel: *n*-Pentan:EtOAc = 7.5:2.5) gereinigt.

Bestimmung des *ee*-Werts für das (*E*)-Isomer: Macherey-Nagel Nucleocel Alpha S (4.6 mm x 250 mm), 12% *iso*-Propanol + 88% *n*-Hexan, 0.65 mL/min, 254 nm,  $t_1$  = 27.6 min,  $t_2$  = 36.4 min.

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 7.46-7.40 (m, 2 H,  $H_{\text{arom}}$ ), 7.40-7.32 (m, 3 H,  $H_{\text{arom}}$ ), 7.30-7.17 (m, 5 H,  $H_{\text{arom}}$ ), 6.50 (d,  $J$  = 15.8 Hz, 1 H, CH=CH-Arom), 6.45 (dd,  $J$  = 15.8 Hz, 6.7 Hz, 1 H, CH=CH-Arom), 6.09 (ddd,  $J$  = 17.4 Hz, 10.4 Hz, 7.2 Hz, 1 H, CH<sub>2</sub>=CH), 5.18 (dt,  $J$  = 10.3 Hz, 1.4 Hz, 1 H, HCH=CH), 5.15 (dt,  $J$  = 3.6 Hz, 1.4 Hz, 1 H, HCH=CH), 3.47-3.37 (m, 2 H, OC-CH), 3.19-3.10 (m, 1 H, CH-CH=CH-Arom), 3.10-3.00 (m, 1 H, CH-CH=CH<sub>2</sub>), 2.09 (dt,  $J$  = 12.8 Hz, 5.4 Hz, 1 H, CH-HCH-CH), 1.62 (q,  $J$  = 12.8 Hz, 1 H, CH-HCH-CH).

### 3 Experimenteller Teil

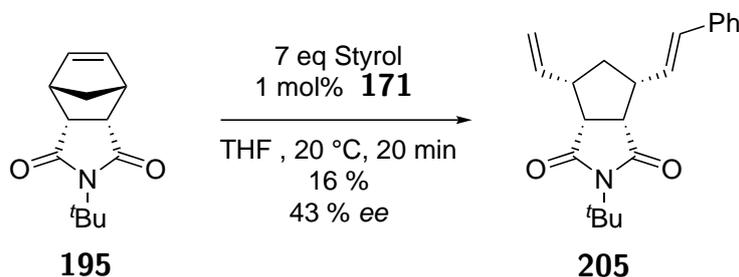
$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 175.8 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 175.7 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 137.3 ( $\text{C}_{\text{arom}}-\text{CH}=\text{CH}$ ), 136.4 ( $\text{CH}_2=\text{CH}$ ), 132.1 ( $\text{N}-\text{C}_{\text{arom}}$ ), 131.1 ( $\text{Arom}-\text{CH}=\text{CH}$ ), 129.2 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 128.6 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 128.6 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 128.3 ( $\text{Arom}-\text{CH}=\text{CH}$ ), 127.5 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 126.6 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 126.5 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 116.1 ( $\text{CH}_2=\text{CH}$ ), 49.6 ( $\text{O}=\text{C}-\text{CH}$ ), 48.9 ( $\text{O}=\text{C}-\text{CH}$ ), 46.5 ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}$ ), 45.9 ( $\text{Arom}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}$ ), 36.3 ( $\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}$ ).

$^{15}\text{N-NMR}$  (51 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 195 ( $\text{CO}-\text{N}-\text{CO}$ ).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2961 w, 1776 w, 1703 vs, 1593 w, 1489 m, 1381 s, 1321 w, 1190 s, 1072 w, 961 m, 816 w, 752 s, 692 s, 623 m.

**HRMS** ((+)-ESI):  $m/z$  = 366.1460 (für  $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{NNaO}_2^+$  [ $\text{M} + \text{Na}$ ] $^+$  berechnet: 366.1465), 344.1638 (für  $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{NO}_2^+$  [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$  berechnet: 344.1645).

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Umsetzung von **195**



Imid **195** (0.073 g; 0.3308 mmol; 1 eq.), Styrol (0.27 mL; 2.316 mmol; 7 eq.), THF (0.66 mL) und Katalysator **171** (3.308  $\mu\text{mol}$ ; 0.01 eq.) werden in einem Schlenkrohr gemischt. Die Reaktion wird nach 20 min mit Ethylvinylether (1 mL) beendet. Das Gemisch wird säulenchromatographisch (Laufmittel: *n*-Pentan: $\text{Et}_2\text{O}$  = 7:3) gereinigt.

Bestimmung des *ee*-Werts für das (*E*)-Isomer: Reprosil Chiral-OM (4.6 mm x 250 mm; 5  $\mu\text{m}$  Partikelgröße), 1% *iso*-Propanol + 99% *n*-Hexan, 0.60 mL/min, 254 nm,  $t_1$  = 22.3 min,  $t_2$  = 26.7 min.

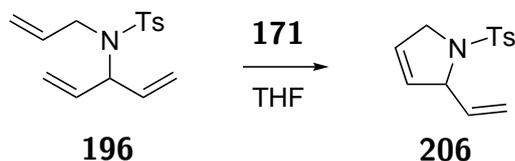
**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  [ppm] = 7.23-7.18 (m, 4 H, H<sub>arom</sub>), 7.13-7.08 (m, 1 H, H<sub>arom</sub>), 6.58 (d,  $J = 11.5$  Hz, 1 H, Arom-CH=CH), 6.07 (ddd,  $J = 17.4$  Hz, 10.3 Hz, 7.2 Hz, 1 H, CH<sub>2</sub>=CH), 5.78 (dd,  $J = 11.5$  Hz, 10.6 Hz, 1 H, Arom-CH=CH), 5.00 (ddd,  $J = 10.3$  Hz, 1.7 Hz, 1.2 Hz, 1 H, HCH=CH), 4.88 (pseudo dt,  $J = 17.4$  Hz, 1.6 Hz, 1 H, HCH=CH), 3.04 (dddd,  $J = 11.9$  Hz, 9.6 Hz, 7.9 Hz, 5.3 Hz, 1 H, CH=CH-CH), 2.46 (dd,  $J = 9.3$  Hz, 7.5 Hz, 1 H, CH=CH-CH-CH), 2.37 (dd,  $J = 9.3$  Hz, 7.5 Hz, 1 H, CH<sub>2</sub>=CH-CH-CH), 2.13 (dddd,  $J = 11.5$  Hz, 9.2 Hz, 7.1 Hz, 5.7 Hz, 1 H, CH<sub>2</sub>=CH-CH), 1.58-1.53 (m, 1 H, CH-HCH-CH), 1.56 (s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.23 (quart,  $J = 12.7$  Hz, 1 H, CH-HCH-CH).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  [ppm] = 176.7 (C=O), 176.6 (C=O), 138.1 (C<sub>q</sub>arom), 137.5 (CH<sub>2</sub>=CH), 131.6 (CH=CH-CH), 130.9 (CH=CH-CH), 128.9 (CH<sub>arom</sub>), 128.6 (CH<sub>arom</sub>), 127.2 (CH<sub>arom</sub>), 115.0 (CH<sub>2</sub>=CH), 57.9 (N-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 49.6 (CH=CH-CH-CH), 48.8 (CH<sub>2</sub>=CH-CH-CH), 46.5 (CH<sub>2</sub>=CH-CH), 41.2 (CH=CH-CH), 37.4 (CH-CH<sub>2</sub>-CH), 28.5 (N-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**<sup>15</sup>N-NMR** (51 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  [ppm] = 196 (N-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**HRMS** ((+)-ESI):  $m/z = 346.1812$  (für C<sub>21</sub>H<sub>25</sub>NNaO<sub>2</sub><sup>+</sup> [M<sup>+</sup>Na]<sup>+</sup> berechnet: 346.1778).

## Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Umsetzung von 196



Tosylamin **196** wird mit **171** in THF gerührt. Nach der Reaktionszeit wird das Gemisch säulenchromatographisch (Laufmittel: *n*-Hexan:EtOAc = 8.5:1.5) gereinigt. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[87]</sup>

Bestimmung des *ee*-Werts: Daicel Chiralpak AS-H (4.6 mm x 250 mm; 5  $\mu$ m Partikelgröße), 18% *iso*-Propanol + 82% *n*-Hexan, 0.70 mL/min, 254 nm,  $t_1$  = 22.75 min,  $t_2$  = 25.60 min.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 7.73 - 7.69 (m, 2 H, H<sub>3</sub>C-C-CH<sub>arom</sub>), 7.30 - 7.27 (m, 2 H, S-C-CH<sub>arom</sub>), 5.78 (ddd,  $J$  = 17.1 Hz, 10.1 Hz, 7.0 Hz, 1 H, CH<sub>2</sub>=CH), 5.66 (dq,  $J$  = 6.1 Hz, 2.0 Hz, 1 H, N-CH<sub>2</sub>-CH-CH), 5.52 (dq,  $J$  = 6.5 Hz, 2.2 Hz, 1 H, N-CH<sub>2</sub>-CH), 5.27 (dt,  $J$  = 17.1 Hz, 1.1 Hz, 1 H, HCH=CH), 5.12 (dt,  $J$  = 10.1 Hz, 1.0 Hz, 1 H, HCH=CH), 4.92 - 4.87 (m, 1 H, N-CH), 4.19 - 4.10 (m, 2 H, N-CH<sub>2</sub>), 2.41 (s, 3 H, Arom-CH<sub>3</sub>).

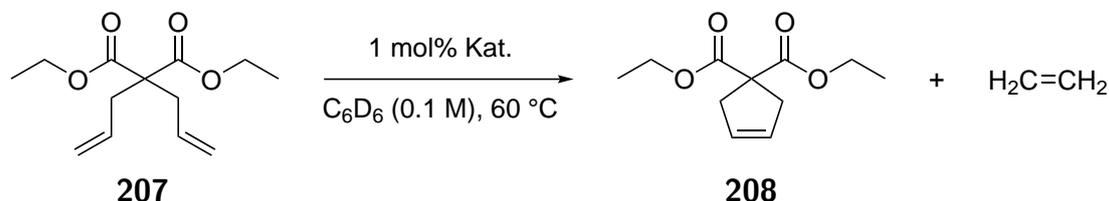
**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 143.5 (CH<sub>3</sub>-C<sub>q</sub><sub>arom</sub>), 137.7 (CH<sub>2</sub>=CH), 135.5 (S-C<sub>q</sub><sub>arom</sub>), 129.8 (CH<sub>3</sub>-C-CH), 129.1 (N-CH<sub>2</sub>-CH), 127.6 (S-C-CH<sub>arom</sub>), 125.2 (N-CH<sub>2</sub>-CH-CH), 116.3 (CH<sub>2</sub>=CH), 69.1 (N-CH), 55.3 (N-CH<sub>2</sub>), 21.6 (Arom-CH<sub>3</sub>).

**<sup>15</sup>N-NMR** (51 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 103 (SO<sub>2</sub>-N).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2910 w, 2850 w, 1596 w, 1411 w, 1338 s, 1160 vs, 1089 s, 929 m, 809 s, 663 vs.

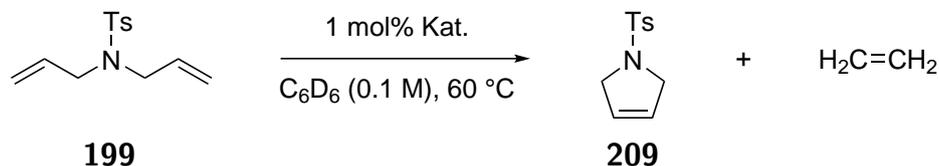
### 3.8 Aktivitätsmessungen der Metathesekatalysatoren

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Umsetzung von **207**



Ein NMR-Rohr wird mit Katalysator **167** ( $0.8 \mu\text{mol}$ ;  $0.01 \text{ eq.}$ ) in  $\text{C}_6\text{D}_6$  ( $0.8 \text{ mL}$ ) auf  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  im NMR-Spektrometer erwärmt. Im Anschluss wird **207** ( $19.3 \mu\text{L}$ ;  $80 \mu\text{mol}$ ;  $1 \text{ eq.}$ ) injiziert und die Reaktion als Funktion der Zeit aufgezeichnet. Die Umsatzbestimmung erfolgt durch die Integration der Edukt-H-Atome bei  $\delta$  [ppm] =  $2.84$  (dt,  $J = 7.3 \text{ Hz}$ ,  $1.2 \text{ Hz}$ ) und der Produkt-H-Atome bei  $\delta$  [ppm] =  $3.14$  (s).<sup>[229]</sup>

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Umsetzung von **199**



Ein NMR-Rohr wird mit Katalysator **167** ( $0.8 \mu\text{mol}$ ;  $0.01 \text{ eq.}$ ) in  $\text{C}_6\text{D}_6$  ( $0.8 \text{ mL}$ ) auf  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  im NMR-Spektrometer erwärmt. Im Anschluss wird **199** ( $18 \mu\text{L}$ ;  $80 \mu\text{mol}$ ;  $1 \text{ eq.}$ ) injiziert und die Reaktion als Funktion der Zeit aufgezeichnet. Die Umsatzbestimmung erfolgt durch die Integration der Edukt-H-Atome bei  $\delta$  [ppm] =  $3.71$  (dd,  $J = 6.1 \text{ Hz}$ ,  $0.8 \text{ Hz}$ ) und der Produkt-H-Atome bei  $\delta$  [ppm] =  $3.91$  (d,  $J = 0.7 \text{ Hz}$ ).<sup>[229]</sup>

# Literaturverzeichnis

- [1] F. Glorius, *N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, **2005**.
- [2] W. Kirmse, *Carbene, Carbenoide und Carbenanaloge*, Verlag Chemie, Weinheim, **1969**.
- [3] A. Geuther, *Liebigs Ann. Chem.* **1862**, 123, 121–122.
- [4] A. Staudinger, O. Kupfer, *Chem. Ber.* **1912**, 45, 501–509.
- [5] G. B. Kistiakowsky, W. L. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 88–91.
- [6] W. v. E. Doering, A. K. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 6162–6165.
- [7] W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 2162–2187.
- [8] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen, 3. Auflage*, Spektrum Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2007**.
- [9] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbai, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 39–91.
- [10] H.-W. Wanzlick, H.-J. Kleiner, *Angew. Chem.* **1961**, 73, 493.
- [11] H.-W. Wanzlick, E. Schikora, *Angew. Chem.* **1960**, 72, 494.
- [12] D. M. Lemal, R. A. Lovald, K. I. Kawano, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 2518–2519.
- [13] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 361–363.
- [14] A. J. Arduengo, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11027–11028.

- [15] R. W. Alder, P. R. Allen, M. Murray, A. G. Orpen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 1121–1123.
- [16] O. Köhl, *Functionalised N-Heterocyclic Carbene Complexes*, Wiley, Oxford, **2010**.
- [17] P. Fourman, P. de Conitot, E. Laviron, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1968**, 2438.
- [18] W. A. Herrmann, C. Köcher, L. J. Gooßen, G. R. J. Artus, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1627–1636.
- [19] A. J. Arduengo, R. Krafczyk, R. Schmutzler, H. A. Craig, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, M. Unverzagt, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14523–14534.
- [20] K. M. Kuhn, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2075–2077.
- [21] T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6940–6952.
- [22] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, *1993*, 561–562.
- [23] D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, J. Runsink, J. H. Teles, J.-P. Melder, K. Ebel, S. Brode, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1021–1023.
- [24] H. A. Duong, T. N. Tekavec, A. M. Arif, J. Louie, *Chem. Commun.* **2004**, *2*, 112–113.
- [25] A. M. Voutchkova, M. Feliz, E. Clot, O. Eisenstein, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12834–12846.
- [26] A. Tudose, A. Demonceau, L. Delaude, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 5356–5365.
- [27] A. C. Sentman, S. Csihony, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2391–2393.
- [28] M. Otto, S. Conejero, Y. Canac, V. D. Romanenko, V. Rudzevitch, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1016–1017.
- [29] H. V. Huynh, Y. Han, R. Jothibas, J. A. Yang, *Organometallics* **2009**, *28*, 5395–5404.
- [30] D. J. Nelson, S. P. Nolan, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 6723–6753.

- [31] A. M. Magill, K. J. Cavell, B. F. Yates, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8717–8724.
- [32] E. L. Kolychev, I. A. Portnyagin, V. V. Shuntikov, V. N. Khrustalev, M. S. Nechaev, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 2454–2462.
- [33] N. Taccardi, I. Niedermaier, F. Maier, H.-P. Steinrück, P. Wasserscheid, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 8288–8291.
- [34] H. P. Latscha, U. Kazmaier, H. A. Klein, *Organische Chemie: Chemie-Basiswissen II*, Springer Verlag, Berlin, **2008**.
- [35] M. K. Denk, J. M. Rodezno, S. Gupta, A. J. Lough, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617-618*, 242–253.
- [36] R. W. Alder, M. E. Blake, L. Chaker, J. N. Harvey, F. Paolini, J. Schütz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5896–5911.
- [37] F. Arndt, B. Eistert, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1935**, *68*, 200–208.
- [38] K. Reimer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1876**, *9*, 423–424.
- [39] R. Breslow, *Ann. NY Acad. Sci.* **1962**, *98*, 445–452.
- [40] E. O. Fischer, A. Massböl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, *3*, 580–581.
- [41] K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, 42–43.
- [42] H.-W. Wanzlick, H.-J. Schönherr, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7*, 141–142.
- [43] L. J. Guggenberger, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6578–6579.
- [44] B. Cetinkaya, M. F. Lappert, K. Turner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 851–852.
- [45] A. Fürstner, G. Seidel, D. Kremzow, C. W. Lehmann, *Organometallics* **2003**, *22*, 907–909.
- [46] D. Kremzow, G. Seidel, C. W. Lehmann, A. Fürstner, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1833–1853.

- [47] W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2371–2374.
- [48] M. F. Lappert, R. K. Maskell, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *264*, 217–228.
- [49] J. Huang, H.-J. Schanz, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **1999**, *18*, 2370–2375.
- [50] A. C. Hillier, W. J. Sommer, B. S. Yong, J. L. Petersen, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2003**, *22*, 4322–4326.
- [51] W. A. Herrmann, K. Öfele, M. Elison, F. E. Kühn, P. W. Roesky, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *480*, C7–C9.
- [52] P. V. G. Reddy, S. Tabassum, A. Blanrue, R. Wilhelm, *Chem. Commun.* **2009**, 5910–5912.
- [53] S. P. Nolan, *N-Heterocyclic Carbenes*, Wiley-VCH, Cambridge, **2010**.
- [54] V. Schneider, P. K. Frolich, *Ind. Eng. Chem.* **1931**, *23*, 1405–1410.
- [55] H. S. Eleuterio, *J. Mol. Catal.* **1991**, 55–61.
- [56] G. Natta, G. Dall'Asta, I. W. Bassi, G. Carella, *Makromol. Chem.* **1966**, *91*, 87–106.
- [57] N. Calderon, E. A. Ofstead, W. A. Judy, *J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem.* **1967**, *5*, 2209–2217.
- [58] N. Calderon, H. Y. Chen, K. W. Scott, *Tetrahedron Lett.* **1967**, *8*, 3327–3329.
- [59] K. Grela, *Olefin Metathesis: Theory and Practice*, Wiley, **2014**.
- [60] J.-L. Herisson, Y. Chauvin, *Makromol. Chem.* **1971**, *141*, 161–176.
- [61] J. C. Mol, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2004**, *213*, 39–45.
- [62] J. S. Murdzek, R. R. Schrock, *Organometallics* **1987**, *6*, 1373–1374.
- [63] R. H. Grubbs, *J. Macromol. Sci. Part A Pure Appl. Chem.* **1994**, *31*, 1829–1833.
- [64] T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18–29.

- [65] M. B. France, R. A. Paciello, R. H. Grubbs, *Macromolecules* **1993**, *26*, 4739–4741.
- [66] S. T. Nguyen, L. K. Johnson, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3974–3975.
- [67] S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9858–9859.
- [68] P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2039–2041.
- [69] E. L. Dias, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3887–3897.
- [70] T. Weskamp, W. C. Schattenmann, M. Spiegler, W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2490–2493.
- [71] M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953–956.
- [72] B. F. Straub, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5974–5978.
- [73] J. A. Love, J. P. Morgan, T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4035–4037.
- [74] P. E. Romero, W. E. Piers, R. McDonald, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6161–6165.
- [75] P. E. Romero, W. E. Piers, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5032–5033.
- [76] S. Gessler, S. Randl, S. Blechert, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 9973–9976.
- [77] S. B. Garber, J. S. Kingsbury, B. L. Gray, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8168–8179.
- [78] H. Wakamatsu, S. Blechert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2403–2405.
- [79] K. Grela, S. Harutyunyan, A. Michrowska, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4038–4040.
- [80] S. Kress, S. Blechert, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4389–4408.
- [81] A.-L. Lee, S. J. Malcolmson, A. Puglisi, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5153–5157.

- [82] E. S. Sattely, S. J. Meek, S. J. Malcolmson, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 943–953.
- [83] E. Ivry, A. Ben-Asuly, I. Goldberg, N. G. Lemcoff, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 3870–3873.
- [84] T. J. Seiders, D. W. Ward, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3225–3228.
- [85] J. J. Van Veldhuizen, J. E. Campbell, R. E. Giudici, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6877–6882.
- [86] K. Endo, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8525–8527.
- [87] J. Hartung, P. K. Dornan, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13029–13037.
- [88] J. K. Park, H. H. Lackey, M. D. Rexford, K. Kovnir, M. Shatruk, D. T. McQuade, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 5008–5011.
- [89] C. C. Scarborough, A. Bergant, G. T. Sazama, I. A. Guzei, L. C. Spencer, S. S. Stahl, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 5084–5092.
- [90] Z.-H. Yang, L.-X. Wang, Z.-H. Zhou, Q.-L. Zhou, C.-C. Tang, *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, *12*, 1579–1582.
- [91] K. F. Schmidt, *Angew. Chem.* **1923**, *36*, 511.
- [92] K. F. Schmidt, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1924**, *57*, 704–706.
- [93] H. Urabe, T. Yamakawa, F. Sato, *Tetrahedron: Asymmetry* **1992**, *3*, 5–8.
- [94] R. D. Gillard, P. D. Newman, R. S. Vagg, P. A. Williams, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *233*, 79–84.
- [95] D. Jaramillo, D. P. Buck, J. G. Collins, R. R. Fenton, F. H. Stootman, N. J. Wheate, J. R. Aldrich-Wright, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 839–849.
- [96] F. Paul, J. Patt, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5969–5970.
- [97] A. S. Guram, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7901–7902.

- [98] P. Ruiz-Castillo, S. L. Buchwald, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 12564–12649.
- [99] S. Tabassum, Dissertation, Technische Universität Clausthal, **2010**.
- [100] M. Koppenwallner, Dissertation, Universität Paderborn, **2013**.
- [101] M. W. Wallasch, D. Weismann, C. Riehn, S. Ambrus, G. Wolmershäuser, A. Lagutschenkov, G. Niedner-Schatteburg, H. Sitzmann, *Organometallics* **2010**, *29*, 806–813.
- [102] C.-Y. Ho, C.-W. Chan, L. He, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4512–4516.
- [103] H. Jang, B. Jung, A. H. Hoveyda, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 4658–4661.
- [104] U. Siemeling, T.-C. Auch, O. Kuhnert, M. Malaun, H. Kopacka, B. Bildstein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1334–1336.
- [105] D. V. Shevchenko, S. R. Petrusenko, V. N. Kokozay, I. Svoboda, J. Kozisek, *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8*, 665–668.
- [106] R. A. Widenhoefer, S. L. Buchwald, *Organometallics* **1996**, *15*, 2755–2763.
- [107] Y. Sunesson, E. Limé, S. O. N. Lill, R. E. Meadows, P.-O. Norrby, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 11961–11969.
- [108] S. B. Larsen, B. Bang-Andersen, T. N. Johansen, M. Jørgensen, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 2938–2950.
- [109] R. J. Lundgren, A. Sapping-Kumankumah, M. Stradiotto, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 1983–1991.
- [110] R. Leuckart, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1885**, *18*, 2341–2344.
- [111] S. Rodriguez, B. Qu, N. Haddad, D. C. Reeves, W. Tang, H. Lee, D. Krishnamurthy, C. H. Senanayake, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 533–537.
- [112] P. Ruiz-Castillo, D. G. Blackmond, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3085–3092.
- [113] E. C. Taylor, W. A. Ehrhart, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 1108–1112.

- [114] M. Frohn, V. Viswanadhan, A. J. Pickrell, J. E. Golden, K. M. Muller, R. W. Bürli, G. Biddlecome, S. C. Yoder, N. Rogers, J. H. Dao, R. Hungate, J. R. Allen, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2008**, *18*, 5023–5026.
- [115] T. Chen, X.-G. Liu, M. Shi, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 4874–4880.
- [116] M. Bessel, F. Rominger, B. Straub, *Synthesis* **2010**, 1459–1466.
- [117] A. Paczal, A. C. Bényei, A. Kotschy, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 5969–5979.
- [118] C. M. Latham, W. Lewis, A. J. Blake, S. Woodward, *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, *2015*, 1819–1823.
- [119] L. Carlsen, H. Egsgaard, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 987–990.
- [120] M. Rule, V. H. Agreda, *Oxidation Hydrolysis Of Iodoalkanes*, **1989**, US 4863710.
- [121] H. Finkelstein, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1910**, *43*, 1528–1532.
- [122] A.-E. Wang, J.-H. Xie, L.-X. Wang, Q.-L. Zhou, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 259–266.
- [123] H. Sarker, M. L. Greer, S. C. Blackstock, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 3177–3182.
- [124] G. F. Raenko, N. I. Korotkikh, T. M. Pekhtereva, O. P. Shvaika, *Russ. J. Org. Chem.* **2001**, *37*, 1153–1157.
- [125] P. Mukhopadhyay, P. Y. Zavalij, L. Isaacs, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14093–14102.
- [126] A. Debuigne, D. Chan-Seng, L. Li, G. K. Hamer, M. K. Georges, *Macromolecules* **2007**, *40*, 6224–6232.
- [127] Y. V. Popov, V. M. Mokhov, N. A. Tankabekyan, O. Y. Safronova, *Russ. J. Appl. Chem.* **2012**, *85*, 1387–1394.
- [128] B. E. Love, T. S. Boston, B. T. Nguyen, J. R. Rorer, *Org. Prep. Proced. Int.* **1999**, *31*, 399–405.
- [129] Y. E. Kadernani, F. T. Zindo, E. Kapp, S. F. Malan, J. Joubert, *Med. Chem. Commun.* **2014**, *5*, 1678–1684.

- [130] K. Kuhn, R. H. Grubbs, *Preparation of Saturated Imidazolium Salts and Related Compounds*, **2009**, WO 2009/062171 A1.
- [131] E. Rais, Masterarbeit, Universität Paderborn, **2013**.
- [132] K. M. Wiggins, J. P. Moerdyk, C. W. Bielawski, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2986–2992.
- [133] E. Rais, U. Flörke, R. Wilhelm, *Z. Naturforsch., B Chem. Sci.* **2016**, *71*, 667–676.
- [134] D. Kremzow, G. Seidel, C. W. Lehmann, A. Fürstner, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1833–1853.
- [135] N. Miyaoura, K. Yamada, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 3437–3440.
- [136] E. Rais, U. Flörke, R. Wilhelm, *Acta Cryst.* **2015**, *E71*, m177–m178.
- [137] E. Rais, U. Flörke, R. Wilhelm, *Acta Cryst.* **2015**, *E71*, m160–m161.
- [138] M. Schafer, C. Curran, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 265–268.
- [139] K. Sone, M. Kikuchi, K. Ogasawara, M. K. Kuya, A. D. Pereira, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 3005–3006.
- [140] D. Bobicz, O. Kristiansson, I. Persson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 4201–4205.
- [141] D. Lundberg, L. Eriksson, *Acta Cryst.* **2006**, *E62*, m400–m401.
- [142] E. Rais, U. Flörke, R. Wilhelm, *Acta Cryst.* **2015**, *E71*, 919–922.
- [143] H. Türkmen, B. Çetinkaya, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 3749–3759.
- [144] S. K. Schneider, W. A. Herrmann, E. Herdtweck, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2006**, *245*, 248–254.
- [145] R. C. Poulten, I. López, A. Llobet, M. F. Mahon, M. K. Whittlesey, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 7160–7169.
- [146] H. A. Tayim, N. S. Akl, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1974**, *36*, 944–946.
- [147] M. Mayr, K. Wurst, K.-H. Ongania, M. R. Buchmeiser, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1256–1266.

- [148] A. R. Chianese, X. Li, M. C. Janzen, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2003**, *22*, 1663–1667.
- [149] W. A. Herrmann, S. K. Schneider, K. Öfele, M. Sakamoto, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 2441–2449.
- [150] M. McCarthy, P. J. Guiry, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 3809–3844.
- [151] G. Bringmann, A. J. Price Mortimer, P. A. Keller, M. J. Gresser, J. Garner, M. Breuning, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5384–5427.
- [152] F. R. Leroux, A. Berthelot, L. Bonnafox, A. Panossian, F. Colobert, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 14232–14236.
- [153] C. M. So, C. P. Lau, F. Y. Kwong, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8059–8063.
- [154] H. Zhou, Y. Uozumi, *Synlett* **2013**, *24*, 2550–2554.
- [155] A. F. Littke, C. Dai, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4020–4028.
- [156] M. Uzarewicz-Baig, Dissertation, Universität Paderborn, **2015**.
- [157] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467–4470.
- [158] K. Tamao, K. Sumitani, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4374–4376.
- [159] S. Mun, J.-E. Lee, J. Yun, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4887–4889.
- [160] M. Yoshida, H. Ohmiya, M. Sawamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11896–11899.
- [161] D. S. Laitar, P. Müller, J. P. Sadighi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17196–17197.
- [162] H. Wu, J. M. Garcia, F. Haeffner, S. Radomkit, A. R. Zhugralin, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10585–10602.
- [163] M. Koppenwallner, E. Rais, M. Uzarewicz-Baig, S. Tabassum, M. Gilani, R. Wilhelm, *Synthesis* **2014**, *47*, 789–800.
- [164] F. Hoffmann, Bachelorarbeit, Universität Paderborn, **2014**.

- [165] M. A. Fox, J. E. Harris, S. Heider, V. Pérez-Gregorio, M. E. Zakrzewska, J. D. Farmer, D. S. Yufit, J. A. Howard, P. J. Low, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 2350–2358.
- [166] A. P. Shaw, B. L. Ryland, J. R. Norton, D. Buccella, A. Moscatelli, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5805–5812.
- [167] I. P. Evans, A. Spencer, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 204–209.
- [168] Z. Bu, Z. Wang, L. Yang, S. Cao, *Appl. Organometal. Chem.* **2010**, *24*, 813–816.
- [169] M. Yigit, B. Yigit, s. Özdemir, E. Çetinkaya, B. Çetinkaya, *Appl. Organometal. Chem.* **2006**, 322–327.
- [170] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, P. L. Pye, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 826–836.
- [171] A. Suzuki, T. Arai, K. Ikenaga, Y. Mutoh, N. Tsuchida, S. Saito, Y. Ishii, *Dalt. Trans.* **2017**, *46*, 44–48.
- [172] B. R. Galan, M. Pitak, M. Gembicky, J. B. Keister, S. T. Diver, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6822–6832.
- [173] M. Würtemberger, T. Ott, C. Döring, T. Schaub, U. Radius, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 405–415.
- [174] E. Poverenov, D. Milstein, *Chem. Commun.* **2007**, 3189–3191.
- [175] P. Schwab, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 100–110.
- [176] J. Yun, E. R. Marinez, R. H. Grubbs, *Organometallics* **2004**, *23*, 4172–4173.
- [177] A. P. Blum, T. Ritter, R. H. Grubbs, *Organometallics* **2007**, *26*, 2122–2124.
- [178] S. E. Clapham, A. Hadzovic, R. H. Morris, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2201–2237.
- [179] R. Armstrong, C. Ecott, E. Mas-Marzá, M. J. Page, M. F. Mahon, M. K. Whittlesey, *Organometallics* **2010**, *29*, 991–997.

- [180] T. M. Trnka, J. P. Morgan, M. S. Sanford, T. E. Wilhelm, M. Scholl, T.-L. Choi, S. Ding, M. W. Day, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2546–2558.
- [181] D. Banti, J. C. Mol, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3113–3116.
- [182] M. B. Dinger, J. C. Mol, *Organometallics* **2003**, *22*, 1089–1095.
- [183] M. B. Dinger, J. C. Mol, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2827–2833.
- [184] D. Wang, L. Yang, U. Decker, M. Findeisen, M. R. Buchmeiser, *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 1757–1762.
- [185] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals (Sixth Edition)*, Elsevier, **2009**.
- [186] M. S. Sanford, J. A. Love, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6543–6554.
- [187] S. Leuthäuser, V. Schmidts, C. M. Thiele, H. Plenio, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 5465–5481.
- [188] A. Fürstner, L. Ackermann, B. Gabor, R. Goddard, C. W. Lehmann, R. Mynott, F. Stelzer, O. R. Thiel, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3236–3253.
- [189] N. Ledoux, B. Allaert, S. Pattyn, H. V. Mierde, C. Vercaemst, F. Verpoort, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4654–4661.
- [190] S. B. Garber, J. S. Kingsbury, B. L. Gray, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8168–8179.
- [191] T. A. Hamlin, C. B. Kelly, N. E. Leadbeater, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 3658–3661.
- [192] J. J. Van Veldhuizen, D. G. Gillingham, S. B. Garber, O. Kataoka, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12502–12508.
- [193] S. O. Simonetti, E. L. Larghi, T. S. Kaufman, *Org. Prep. Proced. Int.* **2015**, *47*, 227–231.
- [194] T. R. Blum, Y. Zhu, S. A. Nordeen, T. P. Yoon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 11056–11059.

- [195] R. L. Pederson, J. K. Woertink, C. M. Haar, D. E. Gindelberger, Y. Schrodi, *Chelating Carbene Ligand Precursors And Their Use In The Synthesis Of Metathesis Catalysts*, **2006**, US 7026495 B1.
- [196] J. S. Kingsbury, J. P. A. Harrity, P. J. Bonitatebus, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 791–799.
- [197] W. R. Bamford, T. S. Stevens, *J. Chem. Soc.* **1952**, 4735–4740.
- [198] J. J. Van Veldhuizen, S. B. Garber, J. S. Kingsbury, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4954–4955.
- [199] E. Despagnet-Ayoub, R. H. Grubbs, *Organometallics* **2005**, *24*, 338–340.
- [200] D. Martin, V. M. Marx, R. H. Grubbs, G. Bertrand, *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358*, 965–969.
- [201] A. DeHope, B. Donnadiou, G. Bertrand, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 2899–2903.
- [202] G. C. Lloyd-Jones, R. W. Alder, G. J. J. Owen-Smith, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5361–5375.
- [203] J. P. Moerdyk, C. W. Bielawski, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 14773–14776.
- [204] S. R. Gilani, Z. Mahmood, *J. Chem. Soc. Pak.* **2010**, *32*, 449–461.
- [205] R. W. Alder, M. E. Blake, C. Bortolotti, S. Bufali, C. P. Butts, E. Linehan, J. M. Oliva, A. Guy Orpen, M. J. Quayle, *Chem. Commun.* **1999**, 241–242.
- [206] U. Siemeling, C. Färber, M. Leibold, C. Bruhn, P. Mücke, R. F. Winter, B. Sarkar, M. von Hopffgarten, G. Frenking, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 4607–4612.
- [207] K. Vehlow, S. Gessler, S. Blechert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8082–8085.
- [208] S. H. Hong, A. Chlenov, M. W. Day, R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5148–5151.
- [209] A. Poater, L. Cavallo, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2010**, *324*, 75–79.
- [210] J. Mathew, N. Koga, C. H. Suresh, *Organometallics* **2008**, *27*, 4666–4670.

- [211] M. Bieniek, A. Michrowska, L. Gulajski, K. Grela, *Organometallics* **2007**, *26*, 1096–1099.
- [212] J. P. Moerdyk, C. W. Bielawski, *Organometallics* **2011**, *30*, 2278–2284.
- [213] M. Süßner, H. Plenio, *Chem. Commun.* **2005**, 5417–5419.
- [214] P. D. Newman, K. J. Cavell, B. M. Kariuki, *Organometallics* **2010**, *29*, 2724–2734.
- [215] K. Vehlow, S. Maechling, S. Blechert, *Organometallics* **2006**, *25*, 25–28.
- [216] L. Yang, M. Mayr, K. Wurst, M. R. Buchmeiser, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 5761–5770.
- [217] J. Hartung, R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3885–3888.
- [218] A. J. Lowe, G. A. Dyson, F. M. Pfeffer, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 1343–1346.
- [219] S. Michaelis, S. Blechert, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 2358–2368.
- [220] J. Vargas, A. A. Santiago, M. A. Tlenkopatchev, R. Gaviño, M. F. Laguna, M. López-González, E. Riande, *Macromolecules* **2007**, *40*, 563–570.
- [221] S. Tiede, A. Berger, D. Schlesiger, D. Rost, A. Lühl, S. Blechert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3972–3975.
- [222] F. M. Mansfeld, G. Feng, S. Otto, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 4289–4295.
- [223] K. Schank, S. Bügler, H. Folz, N. Schott, *Helv. Chim. Acta* **2007**, *90*, 1606–1649.
- [224] B. Schmidt, S. Krehl, E. Jablowski, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 5119–5130.
- [225] N. Jeong, D. H. Kim, J. H. Choi, *Chem. Commun.* **2004**, *2*, 1134–1135.
- [226] B. J. Ireland, B. T. Dobbins, D. E. Fogg, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 4690–4698.
- [227] R. M. Thomas, R. H. Grubbs, *CiNZ* **2011**, *75*, 65–71.
- [228] T. W. Funk, J. M. Berlin, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1840–1846.
- [229] V. Paradiso, V. Bertolasi, C. Costabile, F. Grisi, *Dalt. Trans.* **2016**, *45*, 561–571.

- [230] T. Ritter, A. Hejl, A. G. Wenzel, T. W. Funk, R. H. Grubbs, *Organometallics* **2006**, *25*, 5740–5745.
- [231] F. W. Michelotti, W. P. Keaveney, *J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem.* **1965**, *3*, 895–905.
- [232] A. K. Chatterjee, T.-L. Choi, D. P. Sanders, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11360–11370.
- [233] O. V. Sereda, Dissertation, Technische Universität Clausthal, **2009**.
- [234] R. Riemschneider, B. Diedrich, *Liebigs Ann. Chem.* **1961**, *646*, 18–23.
- [235] B. M. Coleridge, T. P. Angert, L. R. Marks, P. N. Hamilton, C. P. Sutton, K. Matos, E. R. Burkhardt, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 5973–5976.
- [236] J. G. Fierro-Arias, R. Redon, J. J. Garcia, S. Hernandez-Ortega, R. A. Toscano, D. Morales-Morales, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2005**, *233*, 17–27.
- [237] J. Herrmann, P. S. Pregosin, R. Salzmann, *Organometallics* **1995**, *14*, 3311–3318.
- [238] E. M. McGarrigle, S. P. Fritz, L. Favereau, M. Yar, V. K. Aggarwal, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3060–3063.
- [239] A. Aidouni, S. Bendahou, A. Demonceau, L. Delaude, *J. Comb. Chem.* **2008**, *10*, 886–892.
- [240] D. Haddenham, C. L. Bailey, C. Vu, G. Nepomuceno, S. Eagon, L. Pasumansky, B. Singaram, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 576–583.
- [241] S. K. Sharma, V. K. Srivastava, P. H. Pandya, R. V. Jasra, *Catal. Commun.* **2005**, *6*, 205–209.
- [242] B. J. Coe, *J. Chem. Educ.* **2004**, *81*, 718–721.
- [243] T. Basak, K. Grudzien, M. Barbasiewicz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 3513–3523.
- [244] J. O. Krause, O. Nuyken, K. Wurst, M. R. Buchmeiser, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 777–784.

- [245] R. Bujok, M. Bieniek, M. Masnyk, A. Michrowska, A. Sarosiek, H. Stepowska, D. Arlt, K. Grela, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 6894–6896.
- [246] J. S. Kingsbury, J. P. A. Harrity, P. J. Bonitatebus, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 791–799.
- [247] A. H. Brown, V. V. Sheares, *Macromolecules* **2007**, *40*, 3622–3625.
- [248] D. I. Weinstein, A. J. Leffler, J. A. Currie, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1984**, *104*, 95–109.
- [249] D. Lee, T. M. Swager, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4622–4629.
- [250] J. M. Berlin, S. D. Goldberg, R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7591–7595.
- [251] V. Jäger, D. Schröter, B. Koppenhoefer, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 2195–2210.
- [252] C. M. So, S. Kume, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11990–10993.
- [253] A. Kannenberg, D. Rost, S. Eibauer, S. Tiede, S. Blechert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3299–3302.