

# **Neuartige Konzepte für das Recycling von Olefinmetathese-Katalysatoren**

Vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt

zur

Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktor-Ingenieurs  
(Dr.-Ing.)

genehmigte

**Dissertation**

vorgelegt von

**Diplom-Ingenieur Marcus Süßner**  
aus Lampertheim

Berichterstatter:	Prof. Dr. H. Plenio
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. H. Vogel
Tag der Einreichung:	25. 10. 2005
Tag der mündlichen Prüfung:	12. 12. 2005

Darmstadt 2005

D17

Diese Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie des Fachbereiches Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Prof. Dr. H. PLENIO in der Zeit von November 2000 bis Juni 2005 durchgeführt.

Dies ist die Stelle, all jenen Danke zu sagen, die mich in meiner Arbeit wirkungsvoll unterstützt haben: Herrn Prof. Dr. H. PLENIO für die interessante Aufgabenstellung, die freundliche und kompetente Betreuung bei der Anfertigung dieser Arbeit und für die mir übertragene Verantwortung als wissenschaftlicher Assistent; allen ehemaligen und jetzigen Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen der Arbeitsgruppe - insbesondere den Herren Dr. K. WANNOWIUS, Dr. C. ABERLE, Dr. A. KÖLLHOFER, Dipl.-Ing. M. AN DER HEIDEN, Dipl.-Ing. S. LEUTHÄUßER, Dipl.-Ing. H. WEYCHARDT, Dipl.-Ing. C. FLECKENSTEIN und D. SCHOEPS sowie den Frauen E. PFEIFFER und E. HILMS - für das stets angenehme Arbeitsklima, ihre Hilfsbereitschaft und die fruchtbaren fachlichen Diskussionen. Einen besonderen Dank gebührt den Frauen E. PFEIFFER, S. WERNER und C. FRANKE sowie den Herren C. ABERLE, M. FREY, M. AN DER HEIDEN, A. HILLER, Z. PERISSINAKIS und P. GÖRLING für die vielen lustigen Stunden, aber vor allem für die Unterstützung und aufmunternden Worte in schwierigen Zeiten; und last not least meinen Eltern und meiner Schwester Silke. Ihnen möchte ich diese Arbeit widmen.



## INHALTSVERZEICHNIS

**I. EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG**

1	Übergangsmetall-katalysierte Reaktionen .....	1
2	Olefinmetathese .....	1
2.1	Ringschlussmetathese (RCM) .....	4
2.2	Ringöffnungsmetathese (ROM) und Ringöffnungsmetathese- Polymerisation (ROMP) .....	5
2.3	Kreuzmetathese (CM) und Acyclische Dien-Metathese-Polymerisation (ADMET) .....	5
3	Olefinmetathese-Katalysatoren .....	7
4	Mechanistische Untersuchungen und Katalysatordesign .....	9
5	Weiterentwicklung Ruthenium-basierender Olefinmetathese- Katalysatoren .....	13
6	Abtrennung und Wiederverwendung von Katalysatoren .....	14
6.1	Recycling durch Chromatographie und Filtration .....	15
6.2	Recycling durch selektive Fällung .....	18
7	Aufgabenstellung .....	21

**II. ERGEBNISSE**

1	<i>Hoveyda</i> -Präkatalysatoren mit dynamischer Phasenmarkierung .....	22
1.1	Retrosynthetische Vorüberlegungen .....	24
1.2	Einführung der dynamischen Phasenmarkierung mittels Palladium katalysierter Kreuzkupplungsreaktion .....	25
1.2.1	Aufbau der NHC-Hydrochloride .....	25
1.2.2	<i>Sonogashira</i> -Reaktion an den NHC-Hydrochloriden <b>36</b> und <b>38</b> .....	27
1.2.3	<i>Sonogashira</i> -Reaktion am Bromanilin <b>34a</b> .....	29
1.2.4	Versuche zur Synthese eines Diimins aus Anilin <b>40</b> .....	29
1.3	Einführung der dynamischen Phasenmarkierung mittels nucleophiler Substitution .....	31
1.3.1	Generierung von Aminophenol <b>42</b> und Aufbau der NHC-Hydrochloride .....	31
1.3.2	Versuche zur Funktionalisierung der NHC-Hydrochloride <b>44</b> und <b>46</b> .....	32
1.3.3	Versuche zur Einführung der Linkereinheit an Diimin <b>43</b> , Diamin <b>45</b> und Anilin <b>42</b> .....	34

1.4	Anbringung des Linkers vor Generierung der Aminofunktionalität .....	36
1.4.1	Alkylierung von 3,5-Dimethylphenol .....	37
1.5	Aufbau der NHC-Hydrochloride.....	39
1.5.1	Aufbau des Imidazolium Chlorids <b>49</b> .....	39
1.6	Generierung eines pH-sensitiv, dynamisch phasenmarkierten <i>Hoveyda</i> -Präkatalysators .....	42
1.6.1	Umsetzung zum <i>Grubbs</i> -II-Präkatalysator <b>63</b> .....	42
1.6.2	Umsetzung zum <i>Hoveyda</i> -Präkatalysator <b>64</b> .....	44
1.7	Aufbau des Imidazolidinium Chlorids <b>50</b> .....	46
2	Olefinmetathese-Katalysatoren mit redoxaktiver, dynamischer Phasenmarkierung .....	49
2.1	Welche redoxaktive Gruppe bietet sich an? .....	49
2.2	Abschätzung der notwendigen Potentialdifferenz zwischen redoxaktiver Phasenmarkierung und katalytisch aktivem Zentralmetall .....	51
2.3	Cyclovoltammetrische Untersuchung eines <i>Hoveyda</i> -Präkatalysators... ..	52
2.4	Synthese Ferrocen-funktionalisierter-Aniline .....	54
2.5	Aufbau von NHC-Liganden mit redoxaktiver, dynamischer Phasenmarkierung .....	55
2.6	Aufbau eines <i>Hoveyda</i> -Präkatalysators mit redoxaktiver, dynamischer Phasenmarkierung .....	58
2.7	Cyclovoltammetrische Untersuchung von Präkatalysator <b>75</b> .....	60
2.8	Aufbau eines Imidazolium Chlorides mit gesättigtem Linker .....	62
2.8.1	Katalytische Hydrierung von Anilin <b>71</b> .....	62
2.8.2	Katalytische Hydrierung von Imidazolium Chlorid <b>73</b> .....	63
2.8.3	Aufbau des <i>Hoveyda</i> -Präkatalysators <b>80</b> .....	65
2.9	Katalyse-Test mit den <i>Hoveyda</i> -Präkatalysatoren <b>75</b> und <b>80</b> .....	67
2.10	Synthese eines redoxaktiv, dynamisch phasenmarkierten <i>Hoveyda</i> -Präkatalysators mit gesättigtem NHC-Ligand.....	68
2.10.1	Synthese durch <i>Sonogashira</i> -Reaktion .....	70
2.10.2	Umsetzung der Imidazolidinium Chloride <b>82</b> und <b>83</b> .....	73
2.11	Anwendung des <i>Hoveyda</i> -Präkatalysators <b>87</b> .....	75
2.11.1	Durchführung der Schaltexperimente.....	77
2.12	UV-VIS-spektroskopische Untersuchung des Redox-Prozesses .....	80
3	Untersuchung der elektronischen Eigenschaften von NHC-Liganden....	84
3.1	Spektroskopische und theoretische Untersuchungen der Ligandeneigenschaften von <i>N</i> -Heterocyclischen Carbenen.....	85
3.2	Vergleich der elektronischen Situation des Ruthenium-Zentralatoms in den Komplexen <b>2b</b> , <b>15</b> und <b>16</b> .....	90

3.3	Cyclovoltammetrische Untersuchung von unterschiedlich substituierten <i>Hoveyda</i> -Präkatalysatoren .....	93
3.3.1	Redoxpotentialvergleich von <i>Hoveyda</i> -Präkatalysator-Paaren mit gesättigtem und ungesättigtem NHC-Liganden .....	97
3.3.2	Cyclovoltammetrische Untersuchung von Substituenteneinflüssen an NHC-Liganden .....	99
3.4	Untersuchungen zur katalytischen Aktivität der vorgestellten <i>Hoveyda</i> -Präkatalysatoren .....	103
<b>III</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b> .....	<b>106</b>
<b>IV</b>	<b>AUSBLICK</b> .....	<b>113</b>
<b>V.</b>	<b>EXPERIMENTE</b>	
	Allgemeine Vorbemerkungen .....	114
	Synthesen .....	117
1	Synthese der Aniline .....	117
2	Synthese der <i>N,N'</i> -Diarylethylendiimininen .....	120
3	Synthese der <i>N,N'</i> -Diarylethylendiaminen .....	123
4	Synthese der Imidazolium Chloride .....	125
5	Synthese der Imidazolidinium Chloride .....	128
6	Allgemeine Vorschrift für die <i>Sonogashira</i> -Kupplung von Imidazolium- und Imidazolidinium Chloriden mit Ethinylferrocen <b>70</b> .....	130
7	Allgemeine Vorschrift für die Synthese von <i>Grubbs-II</i> -Präkatalysatoren .....	132
8	Allgemeine Vorschrift für die Synthese von <i>Hoveyda</i> -Präkatalysatoren .....	135
9	Katalytische Untersuchungen .....	140

**VI. LITERATUR**..... 142

**VII. ANHANG**  
Cyclovoltammogramme

**Erläuterungen und Abkürzungen:**

Im Text fett gedruckte Zahlen bezeichnen die zugehörigen Strukturformeln und werden auch an Stelle der Verbindungsamen verwendet. Hochgestellte Zahlen verweisen auf die Literaturzitate.

In Formelbildern wie im Text finden sich folgende Abkürzungen:

Abb.	Abbildung
Ad	Adamantyl
Ar	Aryl
Bn	Benzyl
Cp <sup>*</sup>	1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienyl
Cy	Cyclohexan
CV	Cyclovoltammetrie
d	Tag
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
$\delta$	chemische Verschiebung in ppm
DC	Dünnschichtchromatogramm
DMSO	Dimethylsulfoxid
eq.	Äquivalente
Et	Ethyl
EE	Ethylacetat
EtOH	Ethanol
Et <sub>2</sub> O	Diethylether
GC	Gaschromatograph
h	Stunde
Ar	Aryl
IMes	1,3-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-2,3-dihydro- 1 <i>H</i> -imidazol-2-yliden
<i>i</i> Pr	Isopropyl

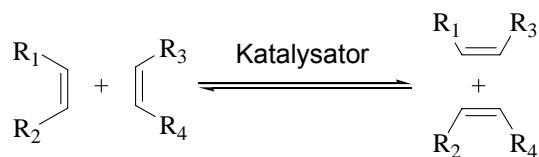
IPr	<i>1,3</i> -Bis-(2,6-diisopropylphenyl)-2,3-dihydro- 1 <i>H</i> -imidazol-2-yliden
i. Vak.	unter vermindertem Druck
<i>J</i>	Kopplungskonstante
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
Mes	2,4,6-Trimethylphenyl
MeOH	Methanol
min.	Minuten
MS	Massenspektrum
NHC	<i>N</i> -Heterocyclisches-Carben
NMR	magnetische Kernresonanz
PCy <sub>3</sub>	Tricyclohexylphosphin
Ph	Phenyl
R	organischer Rest
Raumtemp.	Raumtemperatur
R <sub>f</sub>	Retentionsfaktor
s	Sekunde
SIMes	<i>1,3</i> -Bis-(2,4,6,-trimethylphenyl)-imidazolidin- -2-yliden
Tab.	Tabelle
THF	Tetrahydrofuran
UV	ultraviolett
VIS	Visuell

## 1 Übergangsmetall-katalysierte Kupplungsreaktionen

Die Bedeutung Übergangsmetall-katalysierter C-C-Verknüpfungsreaktionen in der Chemie manifestiert sich darin, dass sie in eindrucksvoller Weise den Aufbau komplizierter Molekülstrukturen ermöglicht und somit durch Bereitstellung diverser Substanzen z.B. pharmazeutischer Wirkstoffe, Pflanzenschutzmitteln, polymerer Materialien oder Farbstoffe erheblich zur Erhöhung des Lebensstandards beigetragen haben. Dem Chemiker steht heutzutage eine Vielzahl hochselektiver Transformationen zur Verfügung, die die Darstellung komplexer Strukturen nach rationaler Synthesepaltung ermöglichen. Insbesondere die Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen haben während der zweiten Hälfte des vergangenen Jahrhunderts das Methodenarsenal des Chemikers in ungeahntem Ausmaß erweitert. Die Verleihung der Nobelpreise im Jahre 2001<sup>[1]</sup> an *K. B. Sharpless*, *R. Noyori* und *W. S Knowles* sowie im Jahre 2005 an *Y. Chauvin*, *R. R. Schrock* und *R. H. Grubbs* für ihre bahnbrechenden Arbeiten auf diesem Gebiet unterstreicht eindrucksvoll den hohen Stellenwert der Metallorganik in der modernen Chemie. Zu den herausragenden Transformationen gehört neben den enantioselektiven Hydrierungen und den Palladium-katalysierten Verfahren (C-C-, C-N, C-O-Verknüpfungen),<sup>[2, 3]</sup> die Olefinmetathese.<sup>[4]</sup>

## 2 Olefinmetathese

Unter dem Begriff Metathese<sup>[5]</sup> versteht man in der Chemie allgemein eine Umwandlung, in deren Verlauf Molekülfragmente wechselseitig ausgetauscht werden. Im speziellen Fall der Olefinmetathese ist dies der formale wechselseitige Austausch von Alkylidengruppen.



Schema 1. Das Prinzip der Olefinmetathese.

Der Begriff Olefinmetathese ist zudem auch auf analoge Reaktionen zwischen einem Olefin und einem Metallcarbenkomplex,<sup>[6]</sup> sowie auf die formale Insertion einer C-C-Dreifachbindung in eine C-C- oder C-Metall-Doppelbindung<sup>[7]</sup> erweitert worden.

Obgleich die Olefinmetathese bereits in den fünfziger Jahren des letzten Jahrhunderts entdeckt wurde,<sup>[8]</sup> konnte ihr Potential in der organischen Synthese über Jahrzehnte nicht ausgeschöpft werden. Man hatte erkannt, dass einige Katalysatoren vom *Ziegler-Natta*-Typ nicht nur die Additions-Polymerisation von Olefinen ermöglichen, sondern auch einen mechanistisch vollkommen andersartigen Prozess: den wechselseitigen Alkyldenaustausch zweier Olefine.<sup>[9]</sup> Jedoch beschränkte die Inkompatibilität der frühen Katalysatoren mit polaren funktionellen Gruppen die Anwendung auf nur wenige, gering funktionalisierte Olefine. Dies änderte sich entscheidend mit der Entdeckung von Metallalkyridenverbindungen,<sup>[10]</sup> welche erstmalig eine hohe katalytische Aktivität bei gleichzeitig verbesserter Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen aufwiesen (Abb. 1).<sup>[11-15]</sup>

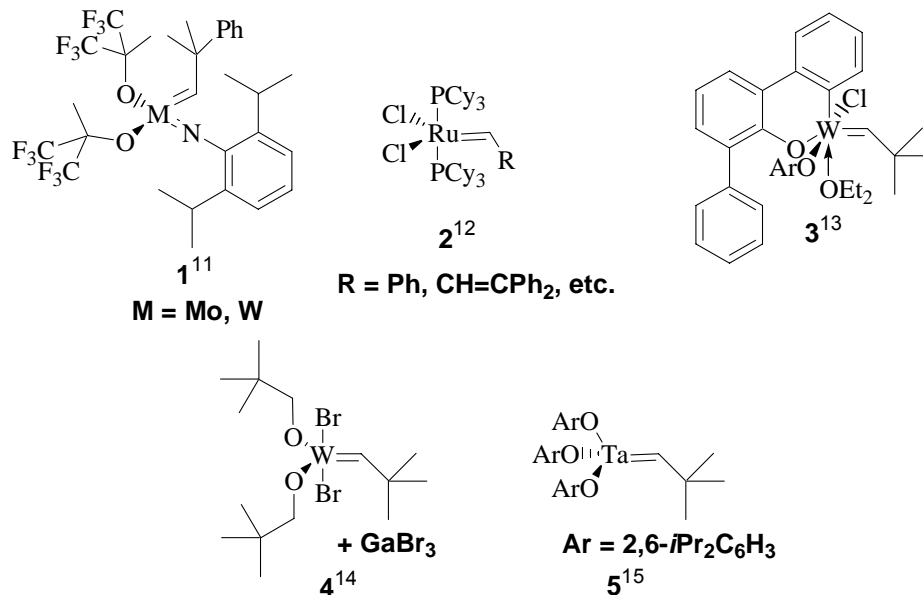
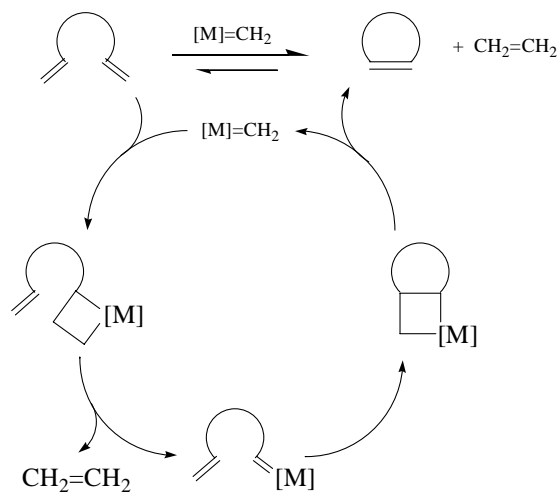


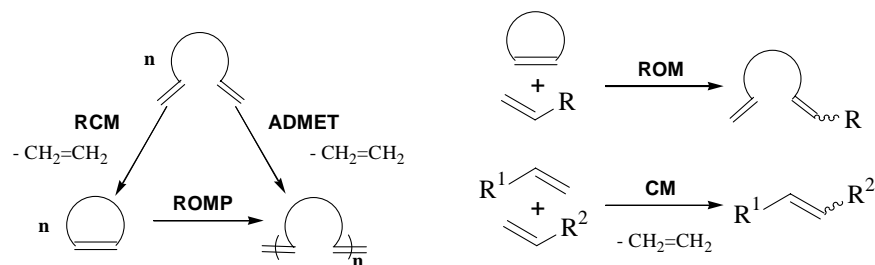
Abb. 1: Einige typische Metathese-Präkatalysatoren.

Die Entdeckung der Metallalkylidenspezies, sowie Hinweise, dass diese definierte Zwischenstufen in der Olefinmetathese darstellen,<sup>[11-15]</sup> war der entscheidende Fingerzeig, um die Jahrzehnte andauernde Debatte bezüglich des von *Chauvin* 1970<sup>[16]</sup> vorgeschlagenen Mechanismus zu beenden, so dass dieser heute allgemein akzeptiert ist. Der von *Chauvin* postulierte Mechanismus, der eine Abfolge reversibler, formaler [2+2]-Cycloadditions- bzw. Cycloreversionschritte zwischen einem Metallalkylidenkomplex und einem Olefin über Metallacyclobutan-Zwischenstufen darstellt, steht am besten mit den beobachteten Ergebnissen einer Olefinmetathesereaktion im Einklang.<sup>[10]</sup>



Schema 2: Mechanismus nach *Chauvin*<sup>[16]</sup> am Beispiel einer Ringschlussmetathese (**RCM**). Obwohl nicht explizit dargestellt, sind alle Teilschritte reversibel.

Das für die Verdeutlichung des Mechanismus` verwendete Beispiel der so genannten „Ringschlussmetathese“ (RCM) ist einer der fünf wichtigsten Reaktionstypen, in die die Olefinmetathese eingeteilt wird.<sup>[4]</sup>



Schema 3: **RCM** = Ringschlussmetathese (ring-closing-metathesis), **ROM** = Ringöffnungsmetathese (ring-opening-metathesis), **ROP** = Ringöffnungsmetathese-Polymerisation (ring-opening-metathesis-polymerisation), **ADMET** = Acyclische Dien-Metathese-Polymerisation (acyclic-diene-metathesis-polymerisation), **CM** = Kreuzmetathese (cross-metathesis).

## 2.1 Ringschlussmetathese (RCM)

Unter der Ringschlussmetathese (RCM)<sup>[4d, 17]</sup> versteht man die Cyclisierung acyclischer Diene zu Cycloolefinen. Da aus einem Edukt zwei Produktmoleküle entstehen, ist diese Reaktion entropisch begünstigt. Zudem ist das entstehende Nebenprodukt meist flüchtig (z.B. Ethylen, Propylen), was eine zusätzliche Gleichgewichtsverschiebung auf die Produktseite bewirkt. Ein weiterer Grund, weshalb die Rückreaktion (formal ROM) in der Regel nur in sehr untergeordnetem Maße beobachtet wird, liegt in der geringeren Aktivität der Katalysatoren gegenüber internen im Vergleich mit terminalen Doppelbindungen. Das große synthetische Potential der RCM wurde in zahlreichen Synthesen teilweise hochfunktionalisierter Ringsysteme unterschiedlichster Ringgrößen demonstriert, welche auf anderem Wege gar nicht oder nur durch vielstufige Synthesen und unter erheblichem Einsatz von Schutzgruppen zugänglich wären. In beeindruckender Weise wird dies an drei Beispielen (Abb. 2.) deutlich, in deren Totalsynthese die Olefinmetathese als Schlüsselschritt dient.<sup>[18, 19, 20]</sup>

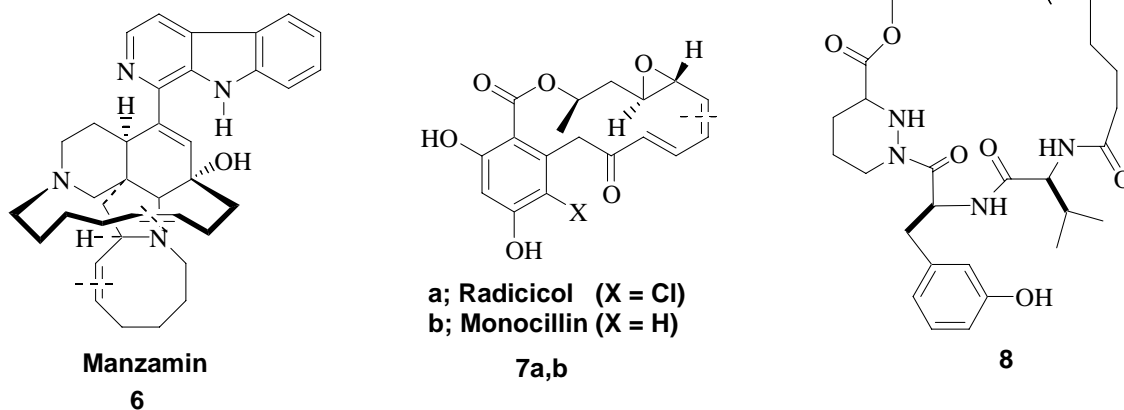


Abb. 2: Die Pharmaka Manzamin **6**,<sup>[18]</sup> Radicol, Monocillin **7a,b**,<sup>[19]</sup> und ein Analogon des Immunsuppressivums Sanglifehrin A **8**.<sup>[20]</sup>

## 2.2 Ringöffnungsmetathese (ROM) und Ringöffnungsmetathese-Polymerisation (ROMP)

Gespannte Cycloolefine lassen sich durch Olefinmetathese polymerisieren (ROMP)<sup>[21]</sup> oder durch Zusatz eines weiteren Olefins ringöffnen (ROM).<sup>[22]</sup> Die ROM stellt die formale Rückreaktion der RCM dar. Da dieser Reaktionstyp aus zwei Schritten besteht, an die eigentliche Ringöffnung schließt sich eine Kreuzmetathese an, bezeichnet man diese Reaktion auch als Ringöffnungskreuzmetathese (ROM-CM). Im Gegensatz zur oben dargestellten RCM ist hier nicht die Entropie, sondern die Reaktionsenthalpie (freiwerdende Ringspannung) als die relevante thermodynamische Kenngröße zu nennen. Die ROMP wird schon seit langem industriell genutzt,<sup>[23]</sup> großtechnische Verfahren stellen der Norsorex-Prozess<sup>[24, 25]</sup> sowie das Hüls-Vestenamer-Verfahren<sup>[24, 26]</sup> dar (Polymerisation von Norbornen bzw. Cycloocten).

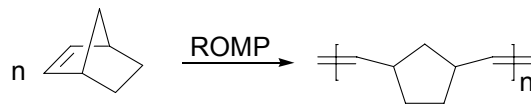
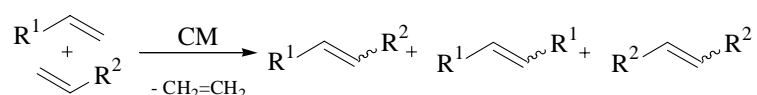


Abb.3: ROMP von Norbornen (*Norsorex*<sup>®</sup>-Prozess).

## 2.3 Kreuzmetathese (CM) und Acyclische Dien–Metathese-Polymerisation (ADMET)

Die intermolekulare Variante der ROMP wird als ADMET bezeichnet. Unter ihr versteht man die Polymerisation acyclischer  $\alpha, \omega$ -Diene unter Freisetzung von Ethylen.<sup>[27]</sup> Sie ist wie die RCM entropisch begünstigt. Im Gegensatz zur ROMP hat die ADMET noch keine industrielle Anwendung gefunden. Die ebenfalls intermolekulare Kreuzmetathese (CM) findet Anwendung in großtechnischen Prozessen wie z.B. dem *Philips-Triolefin-Prozess*,<sup>[28]</sup> der Disproportionierung von Propen zu 2-Buten und Ethylen, und als Teilschritt im *Shell-Higher-Olefins-Process (SHOP)*,<sup>[29]</sup> der Umsetzung von kurz- und langkettigen Olefinen zu Olefinen mittlerer Kettenlänge.

Die der CM inhärenten Probleme der Chemo- und Stereoselektivität hatten lange Zeit zur Folge, dass die CM in der präparativen organischen Chemie kaum Beachtung fand. So werden in der CM neben dem Produkt, welches in vielen Fällen in Form der *E/Z*-Isomere erhalten wird, auch die Homodimere der Edukte gebildet. Bei der CM zwischen elektronisch und sterisch vergleichbaren Olefinen wird in der Regel ein statistisches Gemisch der möglichen Produkte erhalten (Homodimere der Edukte und das Produkt, alle als *E/Z*-Isomere).



Schema 4: Mangelhafte Chemo- und Stereoselektivität bei der CM elektronisch und sterisch vergleichbarer Olefine.

Gute Ausbeuten in Bezug auf einen CM-Partner können meist nur durch den Einsatz des einfacher zugänglichen Olefins in einem großen Überschuss erzielt werden. Jedoch lassen sich in Einzelfällen durch Ausnutzung des reversiblen Verlaufs der Metathesereaktionen hochselektive Umwandlungen durchführen. Ein beeindruckendes Beispiel hierfür ist die Totalsynthese von (-)-Cylindrocyclophan A und F.<sup>[30]</sup> Der Schlüsselschritt dieser Synthese ist eine Kopf-Schwanz-Dimerisierung durch CM der endständigen Olefine **9** und **10** zu den Makrocyclen **11** und **12**. Die Makrocyclen können anschließend durch Standardmethoden in die Cylindrocyclophane A und F überführt werden. Das beeindruckende dieser Synthese war der Grad an Selektivität. Es wurden weder Kopf-Kopf-Dimerisierungsprodukte noch *Z*-Olefine beobachtet. Von den sieben möglichen Dimeren (Kopf-Kopf-, Kopf-Schwanz- und die *E/Z*-Isomere) wurden ausschließlich die Produkte **11** und **12** gebildet.<sup>[30]</sup>

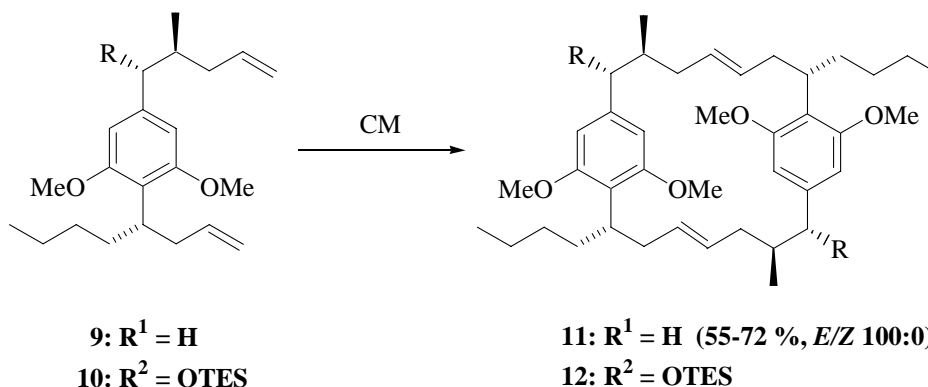


Abb. 4: Metathese –Schlüsselschritt in der Synthese von Cylindrocyclophanen durch CM.

In anschließenden Arbeiten, in welchen die außergewöhnliche Regio- und Stereoselektivität untersucht wurde, konnte gezeigt werden, dass aufgrund der Reversibilität der Metathesereaktion eine Reaktionskaskade abläuft, welche zur Bildung eines einzigen, dem thermodynamisch stabilsten, Dimer führt.<sup>[30]</sup>

### 3 Olefinmetathese-Katalysatoren

Basierend auf der Erkenntnis, dass Metallalkylidenspezies Intermediate in dem nach *Chauvin* postulierten Mechanismus<sup>[16]</sup> darstellen, wurde eine neue Generation von Katalysatoren entwickelt. Die ersten Katalysatoren dieser Art enthielten frühe Übergangsmetalle wie Molybdän oder Wolfram als Zentralatom.<sup>[11, 13-15, 31]</sup> An erster Stelle ist hier der von *Schrock* et al. beschriebene Komplex **1a** zu nennen,<sup>[11]</sup> dessen vielseitige Anwendbarkeit und hohe Aktivität in zahlreichen Metathesereaktionen demonstriert wurde. Jedoch beschränkt die für frühe Übergangsmetalle typische hohe Oxophilie dieser Komplexe den Einsatz auf Substrate, die keine polaren funk-

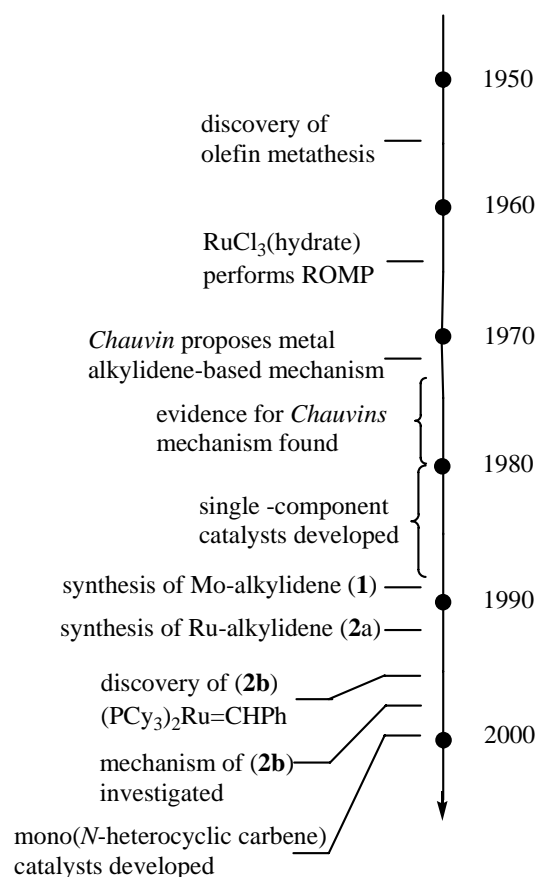
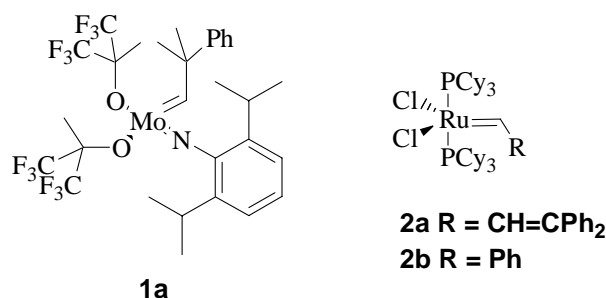


Abb. 5: Time line of milestones in the development of olefin metathesis catalysts. Abb. übernommen aus "The Development of L<sub>2</sub>X<sub>2</sub>Ru=CHPh Olefin Metathesis Catalysts: An Organometallic Success Story".<sup>[4c]</sup>

tionellen Gruppen tragen und macht ein Arbeiten unter Schutzgasbedingungen erforderlich. Kurze Zeit später (Abb.5) führten *Grubbs* et al. die auf Ruthenium basierenden Alkylden-Komplexe **2a** und **2b** ein.<sup>[4c, 12]</sup>



Die von *Grubbs* eingeführten Präkatalysatoren **2a,b** stellten eine bedeutende Weiterentwicklung dar, da sie trotz ihrer im Vergleich zu **1a** geringeren Aktivität eine sehr hohe Kompatibilität mit fast allen funktionellen Gruppen aufweisen und infolge relativ geringer Empfindlichkeit gegenüber Wasser, Sauerstoff und Lösungsmittelverunreinigungen problemlos zu handhaben sind. Die differierende Kompatibilität der Präkatalysatoren **1** und **2** gegenüber polaren funktionellen Gruppen (harte Lewis-Basen) gibt letztlich das von *Pearson* 1963 entwickelte HSAB-Prinzip (hard and soft acids and bases)<sup>[32]</sup> wieder. In Tab.1 ist die differierende Kompatibilität der vier am häufigsten in der Olefinmetathese eingesetzten Übergangsmetalle gegenüber funktionellen Gruppen illustriert.

Titan	Wolfram	Molybdän	Ruthenium	
Säuren	Säuren	Säuren	<b><u>Olefine</u></b>	Toleranz polarer Gruppen ↓
Alkohole, Wasser	Alkohole, Wasser	Alkohole, Wasser	Säuren	
Aldehyde	Aldehyde	Aldehyde	Alkohole, Wasser	
Ketone	Ketone	<b><u>Olefine</u></b>	Aldehyde	
Ester, Amide	<b><u>Olefine</u></b>	Ketone	Ketone	
<b><u>Olefine</u></b>	Ester, Amide	Ester, Amide	Ester, Amide	

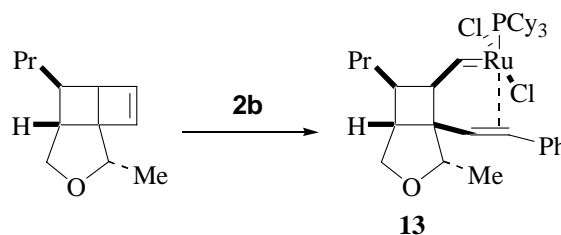
Tab.1 Toleranz der Olefinmetathese-Katalysatoren früher und später Übergangmetalle gegenüber polaren funktionellen Gruppen. Die Toleranz nimmt jeweils in den Spalten von oben nach unten zu.

Während Komplexe des Titans oder des Wolframs, beispielsweise das *Tebbe*-Reagenz,<sup>[33]</sup> Ester olefinieren können,<sup>[33, 4c]</sup> werden diese Gruppen von Molybdän in der Metathese toleriert. Allerdings inhibieren polare Gruppen wie Alkohole oder Aldehyde und andere protische Gruppen die katalytische Aktivität dieser Komplexe. Wählt man stattdessen als Zentralatom ein spätes Übergangsmetall wie z.B. Ruthenium, werden alle relevanten Sauerstoff-Funktionalitäten toleriert. Des Weiteren wird keine Inhibierung durch Wasser beobachtet.<sup>[34]</sup> Daher fokussierten sich die Forschungsaktivitäten der letzten Jahre in erster Linie auf eine Optimierung dieser Präkatalysatoren.

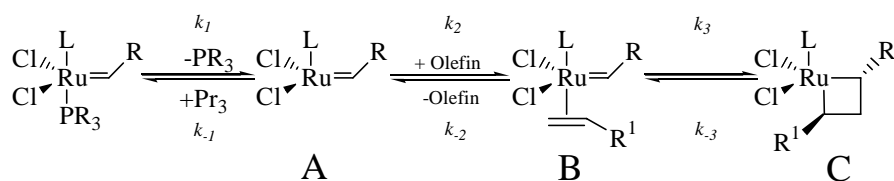
#### 4 Mechanistische Untersuchungen und Katalysatordesign

Der Mechanismus der Olefinmetathese, katalysiert durch *Grubbs*-Katalysatoren (**2**), ist Gegenstand aktueller Forschung. Durch ein besseres Verständnis der Elementarschritte des katalytischen Kreislaufes sollte ein gezieltes Katalysatordesign im Hinblick auf Aktivität, Stabilität und Selektivität möglich werden.<sup>[35,36,37]</sup> Erste mechanistische Untersuchungen zeigten, dass die Phosphindissoziation ein essentieller Schritt bei den durch **2a,b** katalysierten Olefinmetathesen darstellt, die Reaktion also nach einem dissoziativen Mechanismus abläuft. Neben den von *Grubbs* publizierten Daten<sup>[36]</sup> liefern die direkte Beobachtung von Zwischenstufen mittels Elektrospray-Tandem-MS,<sup>[37]</sup> Berechnungen der Reaktionskoordinate<sup>[38]</sup> sowie die Isolierung der katalytisch aktiven Spezies **13** durch *Snapper*<sup>[39]</sup>

die aussagekräftigsten Indizien für den in Schema 5 illustrierten dissoziativen Mechanismus. Demnach wird im initiierenden Elementarschritt eine

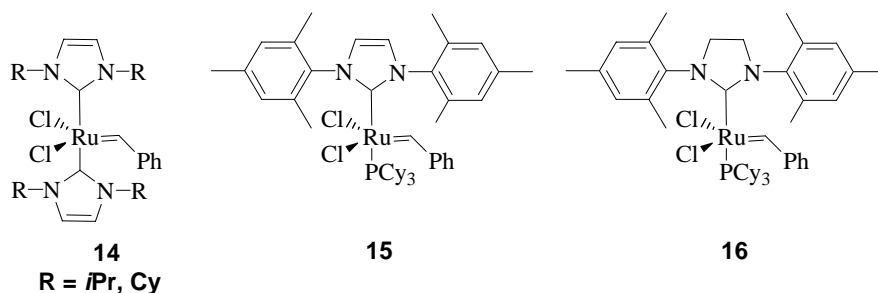


formale 14-Elektronenverbindung (**A**) generiert, die im Folgenden durch Assoziation eines Alkens (**B**) stabilisiert wird.<sup>[36]</sup> Dieses Erkenntnis verdeutlicht, weshalb Katalysatoren, die sterisch anspruchsvolle und elektronenreiche Phosphine (**L**) tragen, die höchsten katalytischen Aktivitäten aufweisen, da sie am besten in der Lage sind, die Elektronenmangelverbindung **A** und die während des Katalysezyklus auftretende Ru(IV)-Metallacyclobutan-Spezies (**C**) zu stabilisieren.<sup>[36]</sup>



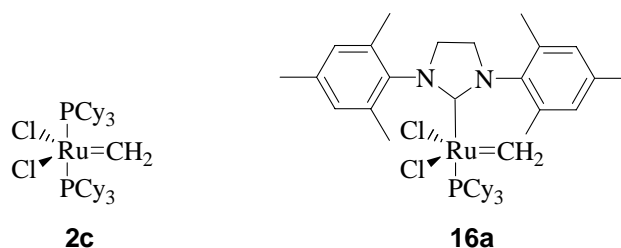
Schema 5: Vorgeschlagener dissoziativer Mechanismus für Präkatalysatoren des *Grubbs* – Typs.

Auf Basis dieser Erkenntnisse wurde von mehreren Arbeitsgruppen<sup>[40-43]</sup> die zweite Generation Ruthenium-basierender Olefinmetathese-Präkatalysatoren entwickelt. Dabei wurden entweder beide Phosphine (**14**)<sup>[40]</sup> oder eines der beiden Phosphine durch NHC (*N*-Heterocyclisches Carben)-Liganden<sup>[45]</sup> ersetzt (**15**,<sup>[41, 42, 43]</sup> **16**<sup>[44]</sup>), welche signifikant mehr Elektronendichte auf das Metall übertragen. Des Weiteren stellen NHC-Liganden sterisch anspruchsvollere Phosphinmimetika dar<sup>[45e, 46, 47]</sup> und üben durch ihre sehr geringe Dissoziations-tendenz einen erheblich stabilisierenden Effekt auf die resultierenden Komplexe aus.

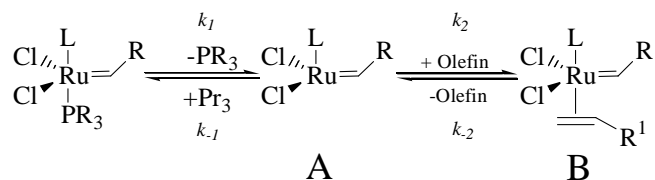


Allerdings erwiesen sich die Komplexe des Typs **14** als unwesentlich aktiver verglichen mit dem Präkatalysator **2b**. Als Ursache wurde eine langsame Bildung der katalytisch aktiven 14-Elektronenspezies (**A**) infolge der sehr geringen Dissoziations-tendenz der NHC-Liganden angenommen. Wirklich revolutionär waren jedoch die Präkatalysatoren **15** und **16**. Sie weisen nicht nur eine dramatische Aktivitätssteigerung gegenüber **2b** auf, sondern besitzen auch eine deutlich gesteigerte Stabilität. In vergleichenden Studien, in welchen die Zersetzung von *Grubbs*-I- und *Grubbs*-II-Präkatalysatoren (**2** vs. **15**, **16**) im Verlaufe der katalytischen Transformation untersucht wurde, konnte von *Grubbs* et al.<sup>[48]</sup> gezeigt werden, dass Systeme, welche NHC-Liganden tragen, deutlich größere Halbwertszeiten aufweisen. Das vom Präkatalysator **16** abgeleitete katalytisch aktive Intermediat **16a** weist eine fast neunfach längere

Halbwertszeit auf als das von den Präkatalysatoren **2a,b** abgeleitete Intermediat **2c** (5 h 40 min vs. 40 min).



Insbesondere der Präkatalysator **16**, dessen Aktivität mit dem *Schrock'schen* Präkatalysator **1a** vergleichbar ist, hat in der organischen Synthese breite Anwendung gefunden.<sup>[4]</sup> Die bemerkenswert größere Aktivität von **15** und **16** gegenüber **2a,b** wurde ursprünglich durch den erheblich gesteigerten *trans*-Effekt und der damit einhergehenden Labilisierung des *trans*-ständigen Phosphinliganden (**PR**<sub>3</sub>), sowie der durch die im Vergleich zu Phosphinen größeren Elektronendoneigenschaften der NHC-Liganden erklärt.<sup>[4c, 36a,b 40-47]</sup> Überraschenderweise zeigte sich jedoch, dass die Phosphinaustauschrates in den Präkatalysatoren **15** und **16** um mehr als zwei Größenordnungen geringer ist als in den Präkatalysatoren der ersten Generation **2b**.<sup>[36a,b]</sup> Dieser augenscheinliche Widerspruch lässt sich dadurch erklären, dass der dissoziative Mechanismus, dargestellt in den Schema 5 und 6, von zwei wichtigen Faktoren beeinflusst wird: Der erste Faktor ist die bereits angesprochene Phosphindissoziation, welche das 14-Elektronenintermediat (**A**) generiert. Der zweite Faktor umfasst die beiden Reaktionsmöglichkeiten der Spezies (**A**). Spezies (**A**) kann durch Rückreaktion mit freiem Phosphin den 16-Elektronen-Ausgangskomplex regenerieren (*k*<sub>-1</sub>), oder es kann das olefinische Substrat binden (*k*<sub>2</sub>) und im Weiteren die Metathesereaktion eingehen.



Schema 6: Reaktionsmöglichkeiten des 14-Elektronenintermediates **A**.

Vergleicht man die Verhältnisse *k*<sub>-1</sub>/*k*<sub>2</sub> für den Präkatalysator der ersten Generation (**2b**) mit denen der zweiten Generation (**15**, **16**), so lässt sich die bemerkenswerte Aktivitätssteigerung erklären.<sup>[36a,b]</sup> Die Abnahme um vier

Größenordnungen im Verhältnis von  $k_1/k_2$ , geht man vom Präkatalysator der ersten Generation (**2b**) zu dem der zweiten Generation (**16**) über, zeigt die deutlich gesteigerte Selektivität von **16** das olefinische Substrat zu binden, anstatt mit dem Phosphin die Ausgangssubstanz zur regenerieren. Die deutlich verbesserte Affinität von Präkatalysatoren der zweiten Generation (**15**, **16**) für das  $\pi$ -acidische Olefin relativ zu den  $\sigma$ -Donoren darstellenden Phosphinen ist durch die bereits mehrfach erwähnten elektronischen Eigenschaften der NHC-Liganden erklärbar, da diese Liganden in der Lage sind mehr Elektronendichte auf das katalytisch aktive Zentralmetall zu induzieren.

Neben dem von *Snapper* isolierten Intermediat **13** „ruthenium catalyst caught in the act“<sup>[39]</sup> konnte kürzlich von *Piers* et al. ein weiteres Intermediat des von *Chauvin*<sup>[16]</sup> postulierten Mechanismus spektroskopisch nachgewiesen werden. Durch Umsetzung von  $^{13}\text{C}$ -markiertem Ethylen mit einem Derivat des Präkatalysators **16** ließ sich  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch das postulierte Ru(IV)-Metallacyclobutan-Intermediat (**C**) direkt beobachten.<sup>[49]</sup> Jedoch beeinflussen zahlreiche Faktoren, deren Zusammenspiel noch nicht richtig verstanden wird wie z.B. die Rolle der anionischen Liganden, die katalytische Aktivität der unterschiedlichen Derivate der *Grubbs*-Präkatalysatoren.<sup>[36b]</sup> Auffallend ist auch die wesentlich höhere katalytische Aktivität des Präkatalysators **16** im Vergleich zu **15**.<sup>[50]</sup>

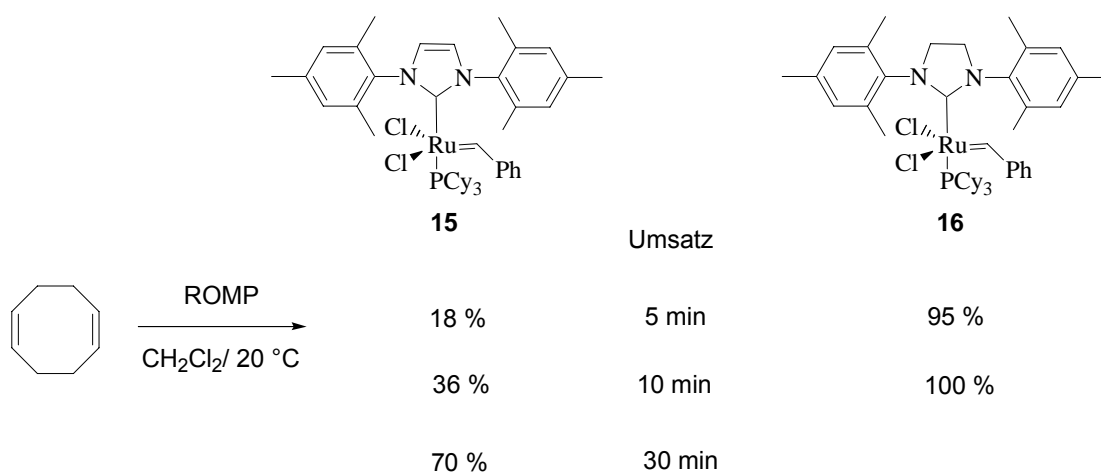
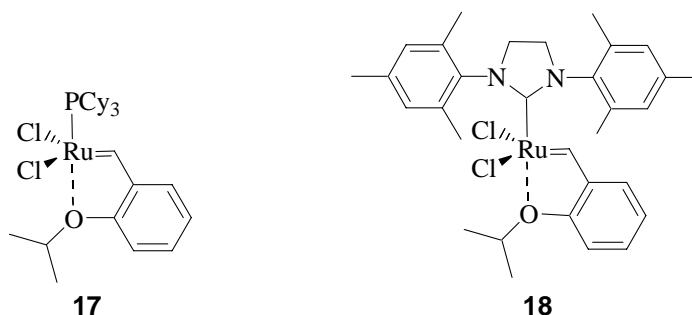


Abb. 6: Vergleich der katalytischen Aktivitäten der beiden *Grubbs* Präkatalysatoren **15** und **16**.

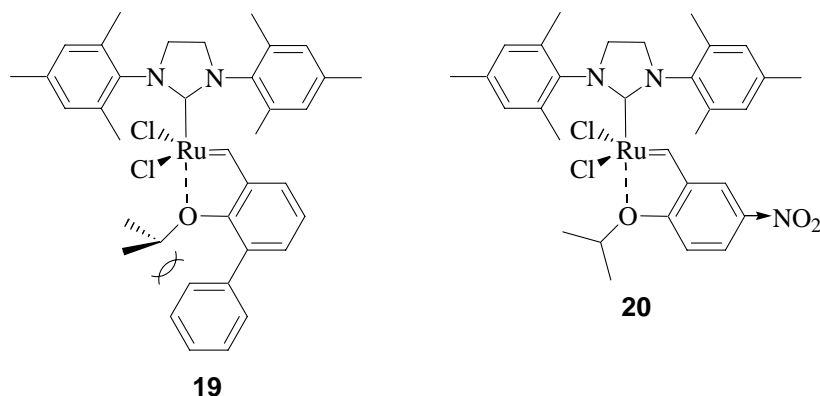
Dies wird mit den besseren  $\sigma$ -Donoreigenschaften der NHC-Variante mit gesättigtem Rückrat erklärt,<sup>[4c, 36b]</sup> jedoch fehlen hierfür detaillierte experimentelle Befunde.<sup>[46e]</sup>

## 5 Weiterentwicklung Ruthenium-basierender Olefinmetathese-Katalysatoren

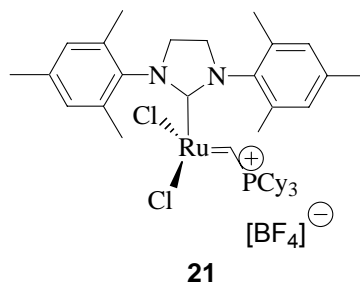
Eine bedeutende Weiterentwicklung auf Basis der *Grubbs*-Präkatalysatoren (**2**, **16**), welche eine bemerkenswert hohe Stabilität gegenüber Luftsauerstoff und Wasser aufweisen, wurde von *Hoveyda* et al. vorgestellt.<sup>[51]</sup> Diese Katalysatorklasse (**17**, **18**), in welcher ein Phosphinligand durch den Prächelatliganden 2-Isopropoxystyrol ersetzt ist, lässt sich unzersetzt an Kieselgel chromatographieren, so dass **17** und **18** nach Beendigung der katalytischen Transformation unzersetzt wiedergewonnen werden können. Einen sehr interessanten Aspekt in diesem Zusammenhang, stellt die ausschließliche Verwendung des von *Grubbs*-Präkatalysator **16** abgeleiteten *Hoveyda*-Präkatalysators **18** mit der gesättigten Variante des NHC-Liganden dar.



Dem Vorteil der außergewöhnlich hohen Stabilität steht jedoch die im Vergleich mit *Grubbs*-II-Präkatalysatoren (**15**, **16**) etwas geringere Aktivität gegenüber. Nachfolgend wurden jedoch von *Blechert*<sup>[52]</sup> und *Grela*<sup>[53]</sup> substituierte *Hoveyda*-Präkatalysatoren vorgestellt (**19**, **20**), welche bei gleich bleibend hoher Stabilität die Aktivität der *Grubbs*-II-Präkatalysatoren (**15**, **16**) aufweisen. Die Aktivitätssteigerung wird dabei auf die schnellere Dissoziation des Chelatliganden zurückgeführt, welche im Falle von **19** durch eine sterische Destabilisierung und im Falle von **20** durch den starken Elektronenzug der in *para*-Position befindlichen Nitrogruppe erklärt werden kann.



Die koordinativ ungesättigte Spezies **21**, die von *Piers* et al.<sup>[54]</sup> vorgestellt wurde, stellt den derzeit aktivsten bekannten Metathese-Initiator dar. Dieser Initiator **21** übertrifft in seiner Aktivität sogar den *Schrock'schen* Präkatalysator **1a**.



## 6 Abtrennung und Wiederverwendung von Katalysatoren<sup>[55]</sup>

Ein allgemeines Problem der homogenen Katalyse besteht in der Wiederverwendbarkeit sowie der rückstandsfreien Abtrennung des Katalysators bzw. dessen Zersetzungsprodukte von den Produkten der katalytischen Reaktion.<sup>[56]</sup> Selbst Spuren von Metallen in den Produkten können zahlreiche Probleme verursachen. So können sie zu deren Zersetzung führen, in Folgereaktionen stören oder sind zumindest aus pharmakologischer Sicht höchst bedenklich.<sup>[56]</sup> Selbst im Labormaßstab gelingt die Entfernung nur unter erheblichem Aufwand z.B. durch Zusatz eines Oxidationsmittels<sup>[57]</sup> oder Behandeln der Metathese-Rohprodukte mit Aktivkohle.<sup>[58]</sup>

Viel eleganter ist es allerdings den Katalysator unzersetzt abzutrennen, um ihn einer Wiederverwendung zuzuführen. Im Folgenden werden verschiedene Konzepte vorgestellt, welche für eine Wiederverwendung von Olefinmetathese-Katalysatoren erarbeitet wurden.

## 6.1 Recycling durch Chromatographie und Filtration

Für das Recycling mittels Chromatographie sind zunächst die beiden bereits beschriebenen, von *Hoveyda* et al. vorgestellten, Ru-Präkatalysatoren **17** und **18** zu nennen.<sup>[51]</sup>

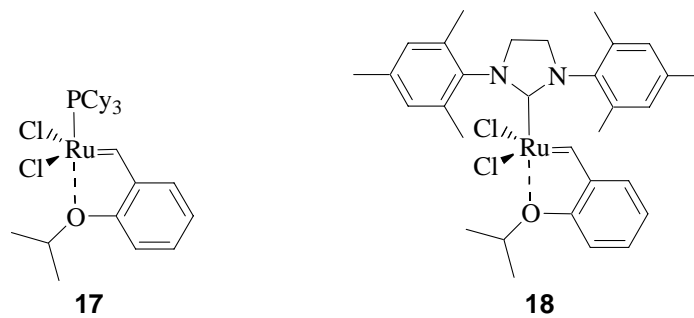


Abb. 7: Katalysatoren vom *Hoveyda*-Typ.

Infolge des Chelateffektes des 2-Isopropoxybenzylidenliganden werden **17** und **18** nach der Metathese zu einem großen Teil regeneriert und können durch Säulenchromatographie von den Produkten abgetrennt und unzersetzt wiedergewonnen werden.

Eine chromatographische Abtrennung ist jedoch nur im Labormaßstab praktikabel. Eine breiter anwendbare Strategie besteht in der Anbindung der Katalysatoren an einen unlöslichen Träger. Eine solche Immobilisierung eröffnet durch Filtration die einfachste Möglichkeit der Abtrennung, die auch im industriellen Maßstab einsetzbar ist.

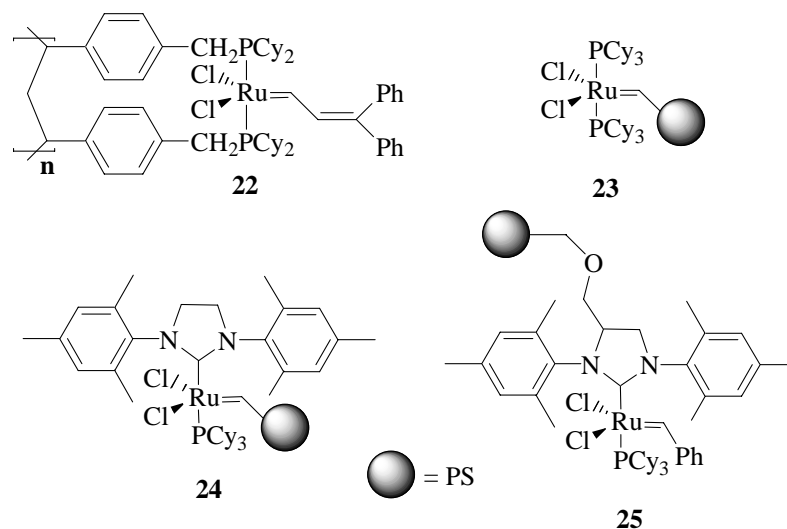
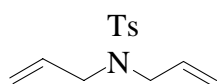


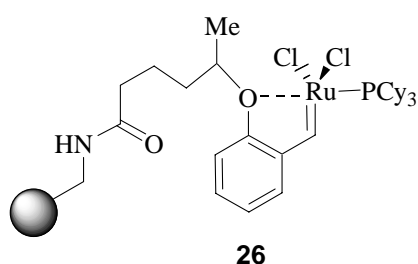
Abb. 8: Polymergebundene Metathese-Präkatalysatoren: **22**<sup>[59]</sup> nach *Grubbs*, **23**,<sup>[60]</sup> **24**<sup>[61]</sup> nach *Barrett* und nach *Blechert* **25**.<sup>[62]</sup>

Der erste polymergebundene, wohl definierte Rutheniumalkylidenkomplex **22** wurde 1995 von *Grubbs et al.*<sup>[59]</sup> vorgestellt. Dieser erwies sich als robust und langlebig, jedoch zeigte er eine um zwei Größenordnungen geringere Reaktivität als sein lösliches Analogon **2a**. *Barret et al.*<sup>[60, 61]</sup> erarbeiteten eine Immobilisierungsstrategie, bei der durch Reaktion von Vinylpolystyrol (PS) mit **2** oder **16** die Präkatalysatoren **23** bzw. **24** gebildet werden. Diese zeigen in RCM-Testreaktionen bemerkenswert hohe, mit ihren löslichen Analoga vergleichbare Aktivitäten, jedoch erwies sich, dass die katalytische Aktivität bereits nach wenigen Zyklen drastisch abnimmt. Eine Immobilisierung über den NHC-Liganden sollte stabilere Präkatalysatoren liefern und das Problem des schnellen Ausblutens der bisher vorgestellten Systeme mindern. *Blechert et al.* stellten den permanent immobilisierten Katalysator **25** vor.<sup>[62]</sup> Dieser erwies sich in diversen RCM-Experimenten als effizienter Metathese-Initiator, auch seine Standfestigkeit zeigte sich im Vergleich zu den bisher vorgestellten Systemen deutlich verbessert. **25** katalysierte bis zu viermal die RCM des Testsubstrates *N,N*-Diallyl-toluol-4-sulfonamid in sehr guten Ausbeuten, allerdings ist auch hier eine von Zyklus zu Zyklus abnehmende Aktivität beobachtbar.



**25** katalysierte bis zu viermal die RCM des Testsubstrates *N,N*-Diallyl-toluol-4-sulfonamid in sehr guten Ausbeuten, allerdings ist auch hier eine von Zyklus zu Zyklus abnehmende Aktivität beobachtbar.

*Dowden et al.*<sup>[63]</sup> beschrieben die Immobilisierung des Komplexes **17** über den Prächelatliganden 2-Isopropoxystyrol, wobei dessen Isopropoxygruppe Teil des Linkers zwischen dem Chelatliganden und dem Polystyrol-Harz ist.

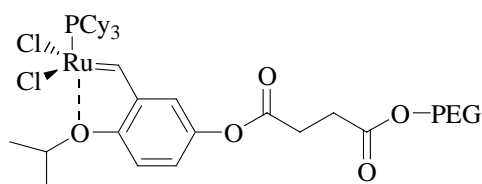


Dieser Metathese-Initiator **26** war der erste, der an Luft katalytische Aktivität aufwies. Jedoch zeigte sich auch bei diesem Präkatalysator **26** eine um Größenordnungen schlechtere Aktivität - verglichen mit dem homogenen Analoga - wie sie sich auch bei anderen an festen Phasen immobilisierten Systemen beobachten lässt.



## 6.2 Recycling durch selektive Fällung

Ein viel versprechender Lösungsansatz, welcher die Probleme der geringeren Aktivitäten der an festen Phasen immobilisierten Katalysatoren umgeht, beruht auf der Anwendung einer Katalysatorfällungsstrategie. Diese Strategie sieht den Einsatz von Rutheniumalkylidenkomplexen vor, welche zum einen das Reaktionsprofil eines homogenen Katalysators aufweisen und zum anderen einfach abtrennbar und wiederzugewinnen sind.<sup>[4f, 65-67]</sup> Ein erstes Beispiel das diesem Konzept folgt, wurde von Yao beschrieben.<sup>[65]</sup> Er immobilisierte den Komplex **17** über einen Bernsteinsäurelinker an das lösliche Polymer Polyethylenglykol (PEG).



**28**

Durch Verwendung von PEG als Träger kann Präkatalysator **28** unter homogenen Bedingungen in Dichlormethan eingesetzt und anschließend durch Zugabe von Ether quantitativ ausgefällt und so von der Reaktionslösung durch Filtration abgetrennt werden.<sup>[4f, 65, 66]</sup> Eine weitere Möglichkeit besteht in der Anwendung in einer flüssig-flüssig-Zweiphasenkatalyse, wodurch die Phasenpräferenz von PEG für polare Lösungsmittel von der unpolaren Produktphase abgetrennt werden kann. Der an PEG immobilisierte Präkatalysator **28** katalysierte die RCM des Substrates *N,N*-Diallyl-toluol-4-sulfonamid ohne signifikanten Aktivitätsverlust in acht aufeinander folgenden Zyklen in nahezu quantitativen Ausbeuten. Als Ursache für die deutlich verbesserte Performance von **28** ist neben den homogenen Reaktionsbedingungen, die durch die Chelatstruktur des Liganden effizientere Wiederanbindung der katalytisch aktiven Spezies anzusehen. Ein weiterer immobilisierter Metathese-Initiator **29**, der dem Konzept des homogenen Reaktionsprofils folgt und der selektiv durch einfache Polaritätsänderung des Lösungsmittels ausgefällt werden kann, wurde von *Blechert et al.*<sup>[67]</sup> vorgestellt.

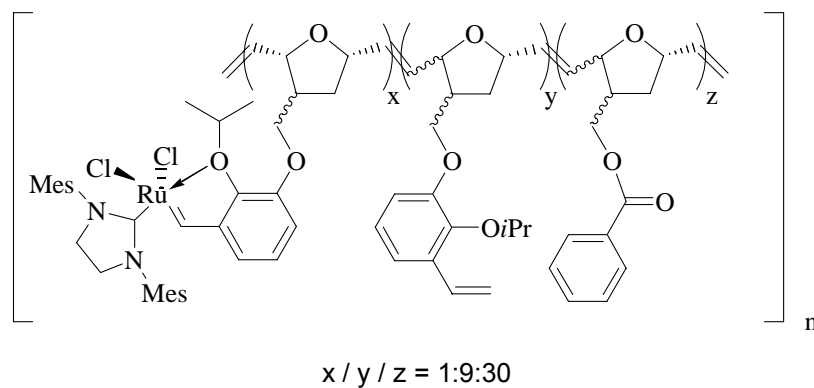
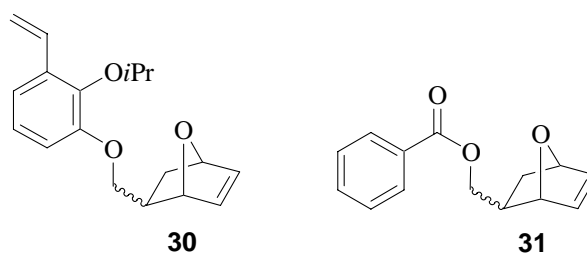


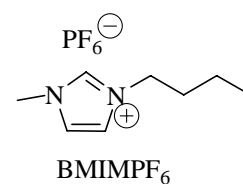
Abb. 9: Durch ROMP zugänglicher Katalysator.

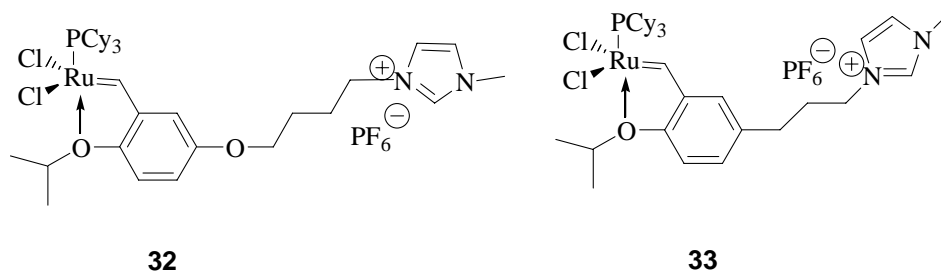
Der Metatheseinitiator **29** ist sehr einfach durch aufeinander folgende Eintopf-ROMP und CM-Reaktion der entsprechenden Oxanorbornenderivate **30** und **31** mit dem *Grubbs*-II-Präkatalysator **16** zugänglich.



Der so erhaltene Präkatalysator **29** zeigt beeindruckende Aktivitäten bei RCM-, ROM-CM- und Tandemmetathese-Reaktionen und sehr gute Wiederverwendungseigenschaften.

Über eine weitere, interessante Möglichkeit berichten Yao und Zhang<sup>[68]</sup> sowie Guillemin et al.<sup>[69]</sup> Von beiden Gruppen wurde der bereits mehrfach erwähnte Prächelatligand 2-Isopropoxystyrol mit einer der ionischen Flüssigkeit BMIM·PF<sub>6</sub> entsprechenden Einheit verknüpft.





32

33

Die katalytische Reaktion findet dann in dieser ionischen Flüssigkeit (BMIM·PF<sub>6</sub>) statt. Die Metatheseinitiatoren **32**<sup>[68]</sup> und **33**<sup>[69]</sup> zeigen gute Reaktivitäten und erweisen sich auch über zehn Zyklen als standfest. Jedoch erfordert das ungewöhnliche Lösungsmittel höhere Temperaturen und wiederholtes Auswaschen der Reaktionslösung mit Et<sub>2</sub>O, um die organischen Produkte zu gewinnen.

### Fazit:

In den vergangenen zehn Jahren hat sich die Olefinmetathese von einer Laborkuriosität zu einer der wichtigsten C-C-Verknüpfungsmethoden entwickelt. Mit dem rasch wachsenden Interesse an der Olefinmetathese als milde, einfach ausführbare und vielseitige Methode ist auch der Bedarf an leistungsfähigen, kostengünstigen und umweltfreundlichen Katalysatorsystemen gestiegen.

Im Rahmen des bisher Besprochenen wurden die verschiedenen Konzepte der unterschiedlichen Arbeitsgruppen zur Rückgewinnung von Katalysatoren mit ihren Vor- und Nachteilen diskutiert:

- Abtrennung eines homogenen Katalysators aus dem Reaktionsgemisch durch Chromatographie,<sup>[51]</sup>
- Filtration eines Reaktionsgemisches zur Abtrennung eines heterogenen Katalysators, der an einen polymeren Träger gebunden ist,<sup>[59-64]</sup>
- selektive Fällung homogener Katalysatoren aus der Reaktionslösung nach Beendigung der Reaktion.<sup>[65, 67]</sup>

## 7 Aufgabenstellung

Vor diesem Hintergrund sollten im Rahmen dieser Arbeit auf Grundlage der bemerkenswerten Stabilität der *Hoveyda*-Präkatalysatoren neuartige Konzepte für das Recycling von Olefinmetathese-Katalysatoren erarbeitet werden.

Das beschriebene Konzept zur Rückgewinnung von Katalysatoren durch selektive Fällung<sup>[65-67]</sup> sollte aufgrund seiner großen Vorteile (homogene Reaktionsführung) auch im Rahmen dieser Arbeit Anwendung finden. Konventionelle Phasenmarkierungen, die im Allgemeinen zum Aufprägen von Löslichkeitseigenschaften verwendet werden, kann man als „statisch“ bezeichnen, da deren Löslichkeitseigenschaften unveränderbar sind. Es könnte aber von Vorteil sein, Phasenmarkierungen an Katalysatoren anzubringen, deren Löslichkeitseigenschaften reversibel veränderbar sind. Eine solche Phasenmarkierung soll als „dynamisch“ bezeichnet werden. Dieses Konzept der „dynamischen Phasenmarkierung“ bietet im Vergleich zu den Konzepten mit „statischer Phasenmarkierung“ mannigfaltige Vorteile:

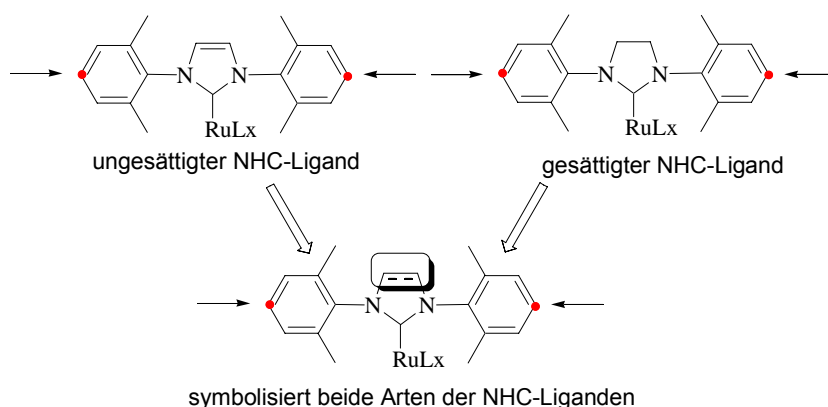
1. Die Vorteile der homogenen Reaktionsführung der selektiv fällbaren Katalysatoren werden adaptiert.
2. Die Menge des zur Fällung notwendigen Reagenzes liegt im stöchiometrischen Bereich der Katalysatorkonzentration, also in der Regel zwischen 0.5-5 mol% der Stoffmenge des Substrates.
3. Vermeidung beträchtlicher Mengen an Lösungsmittelabfällen, da zur Polaritätsänderung des Reaktionsmediums meist die Zugabe eines vielfachen des Reaktionsvolumens des zweiten Lösungsmittels erforderlich ist.
4. Katalytisch aktive Systeme, deren Polarität einfach und reversibel verändert werden kann, sollten breit gefächerte Einsatzmöglichkeiten aufweisen; in der unpolaren Form können sie in allen gängigen organischen Lösungsmitteln und in der polaren Form im wässrigen System zur Synthese polarer Naturstoffe oder in der wässrigen Zweiphasenkatalyse eingesetzt werden.

## 1 Hoveyda-Präkatalysatoren mit dynamischer Phasenmarkierung

Die zur Verwirklichung des Konzeptes der dynamischen Phasenmarkierung benötigte funktionelle Gruppe sollte sich, gemäß der oben aufgestellten Forderung, auf einfache Weise reversibel und quantitativ zwischen den beiden Zuständen (polar, unpolar) hin- und herschalten lassen. Außerdem sollte sie das katalytisch aktive Zentrum nicht beeinflussen. Als prädestiniert für einen solchen Einsatz schienen *tert.*-Amine mit sterisch anspruchsvollen Substituenten. Durch eine einfache Säure–Base-Reaktion lässt sich der geforderte Polaritätswechsel auf sehr einfache Weise realisieren. Die sterisch anspruchsvollen Substituenten am Stickstoffatom vermindern die Nucleophilie sehr stark, jedoch bleibt die für den Schaltvorgang essentielle Basizität weitgehend erhalten.

Als Liganden, an denen solche pH-sensitiven, dynamischen Phasenmarkierungen angebracht werden können, bieten sich aufgrund ihrer sehr geringen Dissoziationstendenz *N*-Heterocyclische-Carbene (NHC) an. Eine Phasenmarkierung über eine an einem NHC-Liganden angebrachte Gruppe, sollte deshalb sehr effizient sein. Des Weiteren verleiht dieser Ligand, wie bereits erwähnt, den resultierenden Präkatalysatoren die für eine effektive Wiederverwendbarkeit nötige Stabilität.<sup>[45, 46, 110]</sup>

Als potentielle Verknüpfungsstellen bieten sich die beiden zu den Stickstoffatomen *para*-ständigen Positionen am Aromaten des NHC-Liganden an.

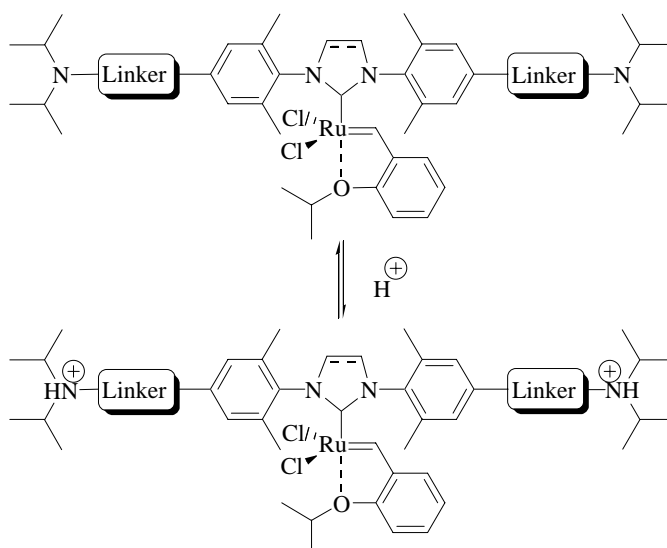


Schema 1: Potentielle Verknüpfungsstellen für das Anbringen der dynamischen Phasenmarkierung; der Einfachheit halber wird in allen Abbildungen die für beide Arten der NHC-Liganden identisch sind, die Darstellung mit gestrichelter Bindung verwendet.

Durch Einführung funktioneller Gruppen in diesen Positionen werden symmetrische Vorstufen erhalten, welche die Synthesearbeit erheblich vereinfachen sollten.

Wie bereits in der Einleitung erläutert, wird in der Literatur der Aufbau von *Hoveyda*-Präkatalysatoren nur mit der gesättigten Variante des NHC-Liganden beschrieben. Ziel war es jedoch, beide Arten der NHC-Liganden zu synthetisieren und für den Aufbau von *Hoveyda*-Präkatalysatoren zu nutzen.

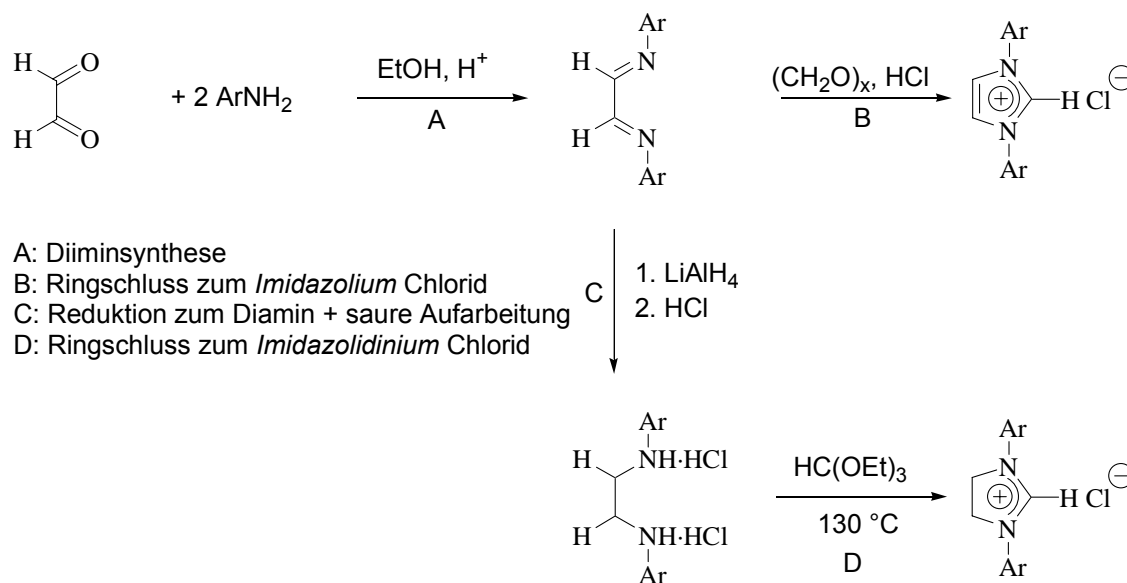
Die über die zu ermittelnde Linker-Gruppe an *Hoveyda*-Präkatalysatoren gebundenen *tert.*-Amine können durch Zusatz von Säure in das entsprechende Diammoniumsalz bzw. dieses durch Base in die neutralen und lipophilen Diamine überführt werden (Schema 2).



Schema 2: Prinzip der dynamischen Phasenmarkierung.



Der Aufbau der NHC-Hydrochloride gelingt im Allgemeinen in sehr guten Ausbeuten nach den in Schema 4 illustrierten Standardverfahren.<sup>[70]</sup> Umsetzung von Glyoxal mit Anilinen in EtOH liefert die korrespondierenden *N,N'*-Diarylethylendiimine, welche entweder direkt mit Paraformaldehyd und Salzsäure in die entsprechenden Imidazolium Chloride (ungesättigt) oder nach Reduktion zum Diamin zu den entsprechenden Imidazolidinium Chloriden (gesättigt) cyclisiert werden.

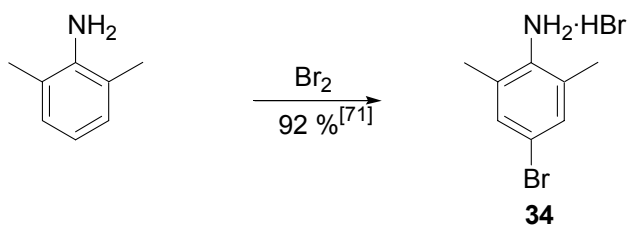


Schema 4: Allgemeines Syntheschema für die beiden Varianten der NHC-Hydrochloride.<sup>[70]</sup>

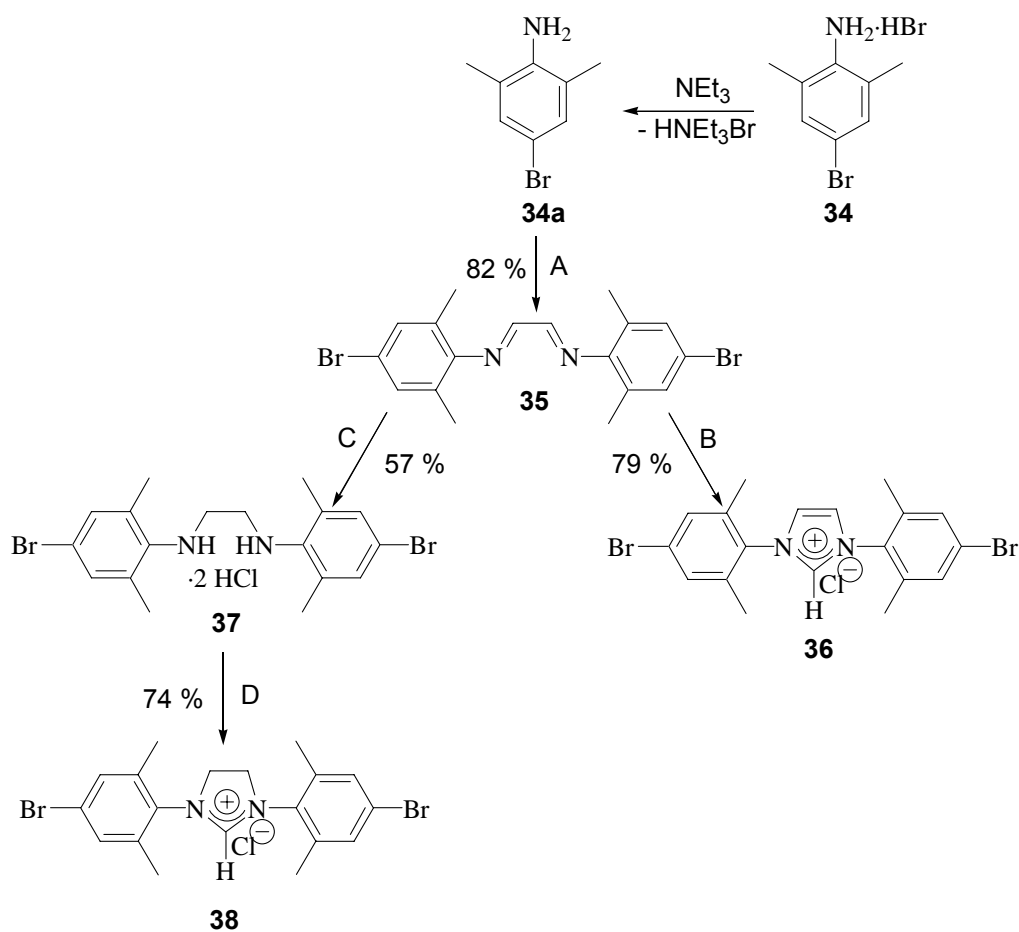
## 1.2 Einführung der dynamischen Phasenmarkierung mittels Palladium-katalysierter Kreuzkupplungsreaktion

### 1.2.1 Aufbau der NHC-Hydrochloride

Durch Bromierung von kommerziell erhältlichem 2,6-Dimethylanilin nach Standardbedingungen<sup>[71]</sup> ist das entsprechende in *para*-Position funktionalisierte Ammoniumsalz **34** im 50 g Maßstab zugänglich.



Dieses lässt sich, nach Freisetzung des Anilins **34a**, dem allgemeinen Syntheschema 4<sup>[70]</sup> folgend in sehr guten Ausbeuten in die beiden Varianten der NHC-Hydrochloride (ungesättigt **36**, gesättigt **38**) umsetzen.

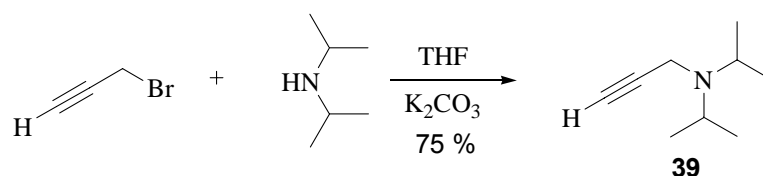


Die Umsetzungen verlaufen in ähnlich guten Ausbeuten wie bei den literaturbekannten, nicht substituierten Systemen.

Auf diese Weise konnte ein effektiver Zugang zu den in den *para*-Positionen bromierten NHC-Hydrochloriden (**36**, **38**) erarbeitet werden, welche für eine nachfolgende Palladium-katalysierte Kreuzkupplungsreaktion entsprechend funktionalisiert sind.

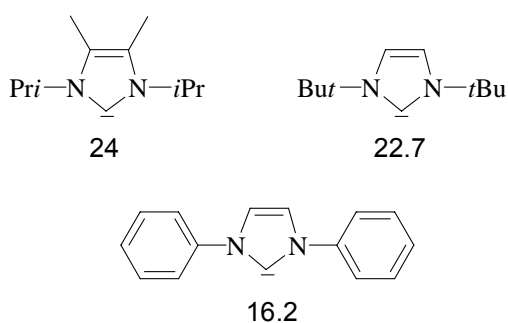
### 1.2.2 Sonogashira-Reaktion an den NHC-Hydrochloriden **36** und **38**

Das für die Funktionalisierung der beiden NHC-Hydrochloride **36** und **38** mittels *Sonogashira*-Reaktion benötigte Acetylen **39** lässt sich auf einfache Weise durch Umsetzung von Propargylbromid mit Diisopropylamin in THF in guten Ausbeuten generieren.<sup>[72]</sup>



Die *Sonogashira*-Reaktion ist an **36** und **38** aus mehreren Gründen nicht unproblematisch. Zwei besondere, strukturelle Merkmale der NHC-Hydrochloride begrenzen den Spielraum in der Reaktionsführung erheblich. Zum einen ist durch den ionischen Charakter die Wahl der Lösungsmittel auf polare Solventien beschränkt, zum anderen muss bei der Wahl der Base auf die C-H-Acidität der NHC-Hydrochloride Rücksicht genommen werden. Experimentell bestimmte Daten für  $pK_a$ -Werte existieren für zwei, mit aliphatischen Resten (1,3-Positionen) substituierten 2,3-Dihydro-1*H*-imidazol-2-ylidenen. *Alder et al.*<sup>[73]</sup> bestimmten den  $pK_a$ -Wert für das 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2,3-dihydro-1*H*-imidazol-2-yliden in DMSO zu 24, *Streitwieser et al.*<sup>[74]</sup> ermittelten für 1,3-Di-*tert.*-butyl-2,3-dihydro-1*H*-imidazol-2-yliden ebenfalls in DMSO einen  $pK_a$ -Wert von 22.7 (Schema 5).

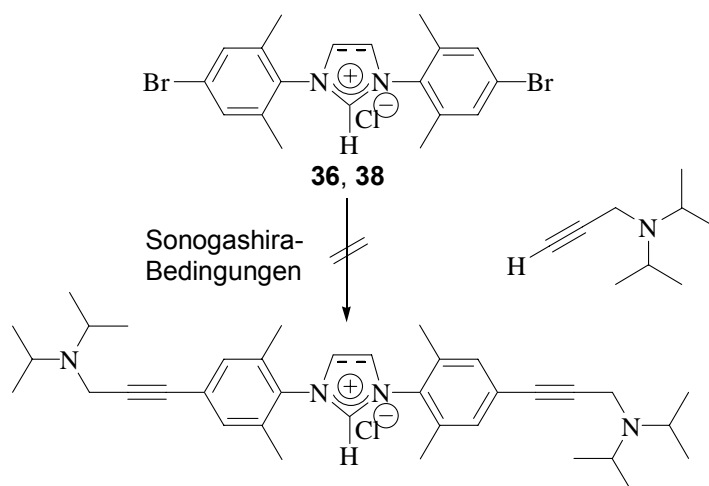
Informationen zu den  $pK_a$ -Werten von NHC-Hydrochloriden mit aromatischen Resten in den 1,3-Positionen liefert eine theoretische Studie von *Yates et al.*<sup>[75]</sup> in welcher für das 1,3-Diphenyl-2,3-dihydro-1*H*-imidazol-2-yliden in DMSO ein  $pK_a$ -Wert von 16.2 berechnet wurde (Schema 5).



Schema 5:  $pK_a$ -Werte unterschiedlich substituierter 2,3-Dihydro-1*H*-imidazol-2-ylidene in DMSO.

Weiterhin war bekannt, dass NHC-Hydrochloride in polar aprotischen Lösungsmitteln bereits mit Basen wie  $K_2CO_3$  deprotoniert und die korrespondierenden Carbene freigesetzt werden können.<sup>[76]</sup>

Für die angestrebte Umsetzung der NHC-Hydrochloride bedeutet dies, dass nur Aminbasen in Frage kommen ( $pK_a = ca. 10$ ),<sup>[77]</sup> da bei einem Wechsel zu stärkeren Basen mit der Deprotonierung und somit Zerstörung der als Substrate eingesetzten NHC-Hydrochloride zu rechnen ist.

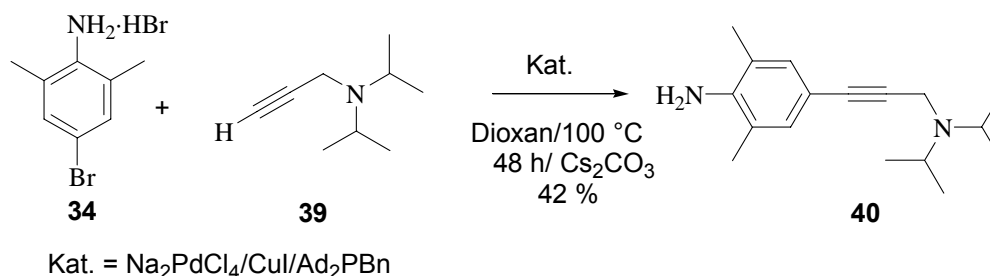


Werden die beiden NHC-Hydrochloride (**36**, **38**) diesen Erkenntnissen folgend mit Diisopropylamin als Base in DMSO mit  $Na_2PdCl_4/CuI$  und entweder  $PPh_3$  oder  $Ad_2PbN$  als Phosphin umgesetzt, sind jedoch nur degradierte Produkte zu erhalten. Da auch Variationen in Reaktionstemperatur und -zeit zu keinem Erfolg führten und durch die bereits beschriebenen strukturellen Merkmale der NHC-Hydrochloride die Variationsmöglichkeiten der Reaktionsführung stark eingeschränkt sind, wurde im Weiteren versucht, die *Sonogashira*-Kupplung am Anilin **34a** durchzuführen, da man hier bzgl. der Wahl der Base und des Lösungsmittels keinen Einschränkungen unterliegt.

### 1.2.3 Sonogashira-Reaktion am Bromanilin 34a

Wird das Anilin **34a** wie die beiden NHC-Hydrochloride (**36**, **38**) unter *Sonogashira*-Bedingungen in DMSO und Diisopropylamin als Base mit dem aminsubstituierten Acetylen **39** umgesetzt, ist nach extraktiver Aufarbeitung der Reaktionslösung weder dünn-schichtchromatographisch noch  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch eine Produktbildung nachweisbar.

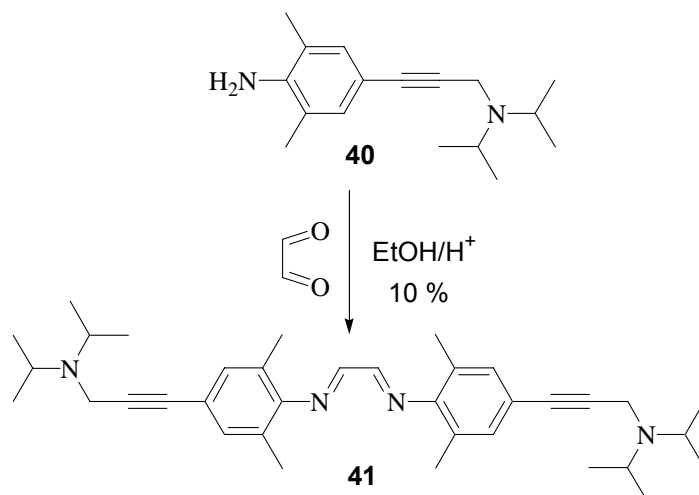
Erst ein Wechsel des Reaktionsmediums von DMSO zu THF oder Dioxan und der Einsatz von  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  als Base, führen in 42 proz. Ausbeute zum angestrebten Kupplungsprodukt **40**.



Auffallend ist hierbei, dass bei Verwendung von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  als Base, ebenfalls keine Produktbildung nachweisbar ist. Dies legt die Vermutung nahe, dass die Umsetzung des aminsubstituierten Acetylen **39** aufgrund seiner verminderten Acidität nur mit sehr starken Basen gelingt.

### 1.2.4 Versuche zur Synthese eines Diimins aus Anilin 40

Setzt man das mit der dynamischen Phasenmarkierung versehene Anilin **40** unter Standardbedingungen<sup>[71]</sup> mit Glyoxal in Ethanol in Gegenwart katalytischer Mengen Ameisensäure um, so kann man aufgrund der charakteristischen gelben Farbe sowie durch  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchung (Diiminprotonen; 8.05 ppm) die Bildung des angestrebten Diimins **41** feststellen.

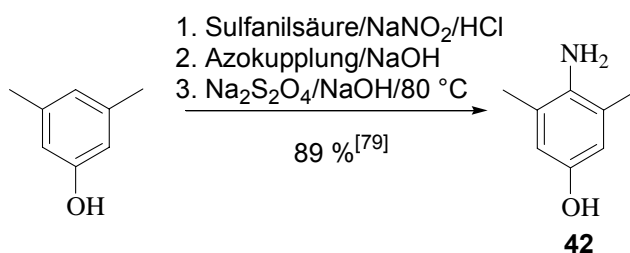


Allerdings zeigt das Diimin **41** in Ethanol keinerlei Kristallisationsneigung, so dass die Gleichgewichtsreaktion der Diiminbildung nicht auf die Produktseite verschoben werden kann. Durch Chromatographie der evaporierten Reaktionsmischungen an Kieselgel lassen sich geringe Mengen des Diimins **41** isolieren. Jedoch sind im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum immer noch Verunreinigungen mit dem Edukt (Anilin **40**) zu erkennen. Eine weitere Möglichkeit, die Gleichgewichtsreaktion in Richtung des angestrebten Diimins **41** zu verschieben, besteht in der Umsetzung in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> oder Benzol durch Erhitzen am Wasserabscheider.<sup>[78]</sup> Jedoch versagt diese Methode, bei der das zweite Produkt der Reaktion (Wasser) aus dem Gleichgewicht entfernt wird, mit der hier eingesetzten 1,2-Dicarbonylverbindung Glyoxal. Glyoxal ist nur als 40 proz. Lösung in Wasser erhältlich, entfernt man dieses durch Erhitzen am Wasserabscheider oder durch Zusatz von Molekularsieb, so zersetzt sich Glyoxal sehr schnell und es kommt zu keiner nennenswerten Diiminbildung. Dennoch wurden die Umsetzungen in diesen beiden Lösungsmitteln durchgeführt, allerdings wurde auf wasserentziehende Maßnahmen verzichtet. Jedoch konnten keine nennenswerten Umsätze zu **41** beobachtet werden. Aufgrund der sehr schlechten Ausbeute und mangelnden Reinheit des erhaltenen Diimins **41**, sowie der schlechten Ausbeute schon im vorangehenden Schritt dieser Synthesestrategie, der Anknüpfung der dynamischen Phasenmarkierung an das Bromanilin **34a**, wurde ein weiteres Vorgehen an dieser Stelle als nicht sinnvoll erachtet. Es schien Erfolg versprechender, die dynamische Phasenmarkierung durch nucleophile Substitution einzuführen.

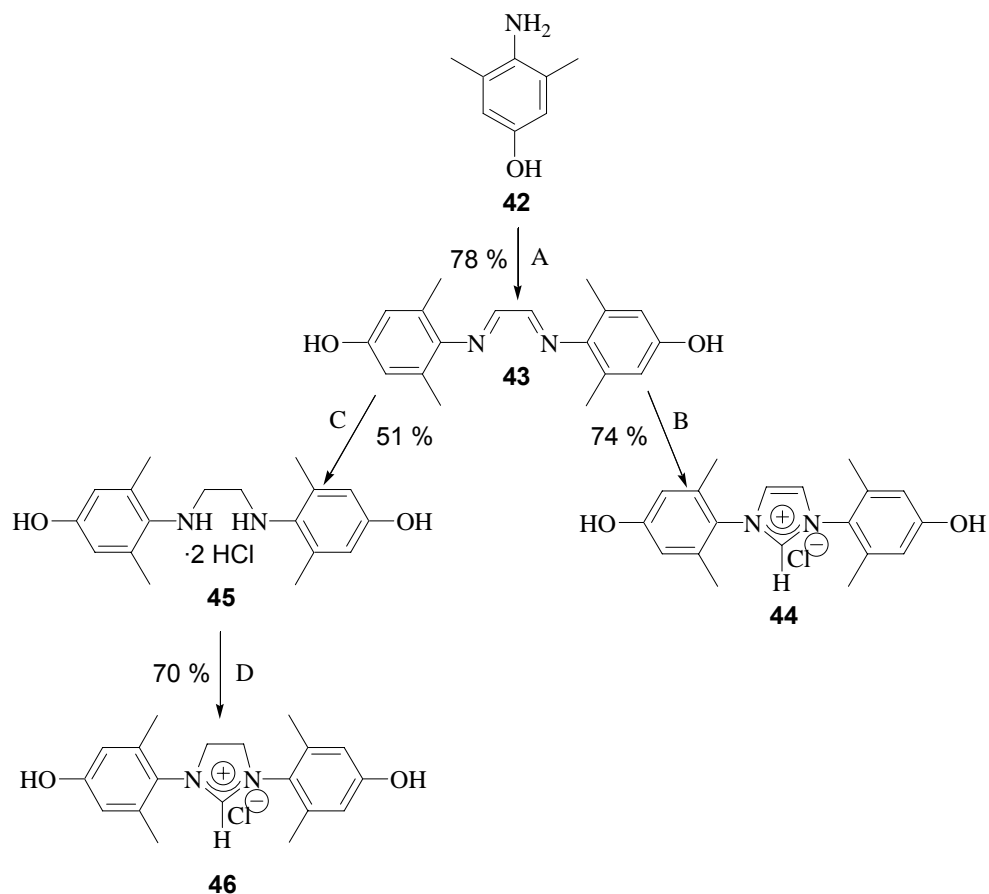
### 1.3 Einführung der dynamischen Phasenmarkierung mittels nucleophiler Substitution

#### 1.3.1 Generierung von Aminophenol **42** und Aufbau der NHC-Hydrochloride

Da sich die Einführung der Phasenmarkierung mittels *Sonogashira*-Reaktion nicht in akzeptablen Ausbeuten realisieren ließ, wurde im Folgenden versucht die dynamische Phasenmarkierung via OH-Gruppe (nucleophile Substitution) anzuknüpfen. Das für diese Methodik erforderliche Anilin **42** lässt sich nach einer Vorschrift von *Calder et al.*<sup>[79]</sup> ebenfalls im 50 g Maßstab in sehr guten Ausbeuten und hoher Reinheit darstellen.

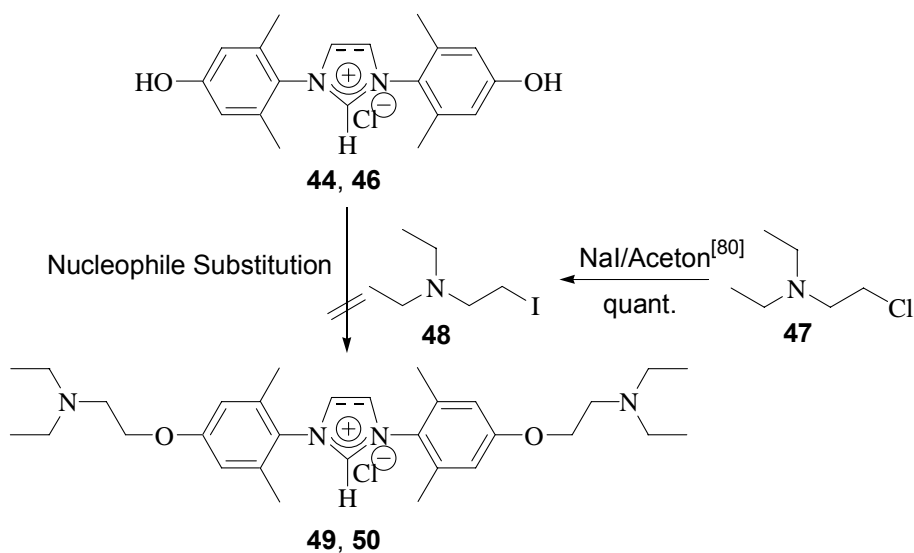


Die Aminogruppe wird bei diesen Verfahren über Azokupplung und nachfolgende reduktive Spaltung mit Natriumdithionit in alkalischer Lösung generiert. Auch dieses Anilin **42** lässt sich problemlos und in guten Ausbeuten nach dem allgemeinen Syntheschema 4<sup>[70]</sup> in die beiden Varianten der NHC-Hydrochloride (**44**, **46**) transformieren.

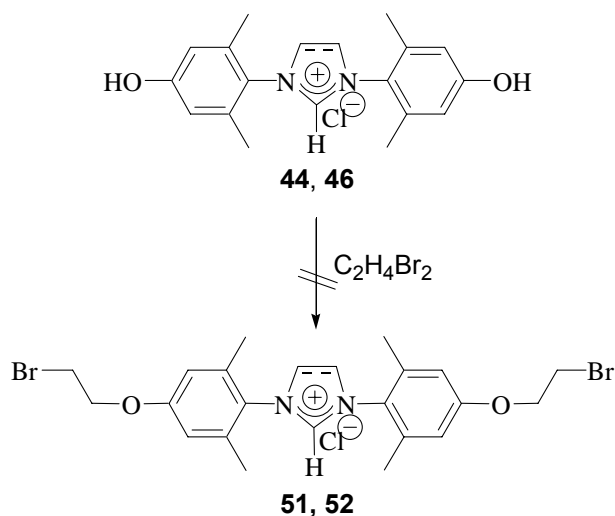


### 1.3.2 Versuche zur Funktionalisierung der NHC-Hydrochloride 44 und 46

Analog der oben beschriebenen Transformation mittels *Sonogashira*-Kupplung unterliegt auch die geplante nucleophile Substitution den bereits erläuterten Einschränkungen für Umsetzungen mit NHC-Hydrochloriden.

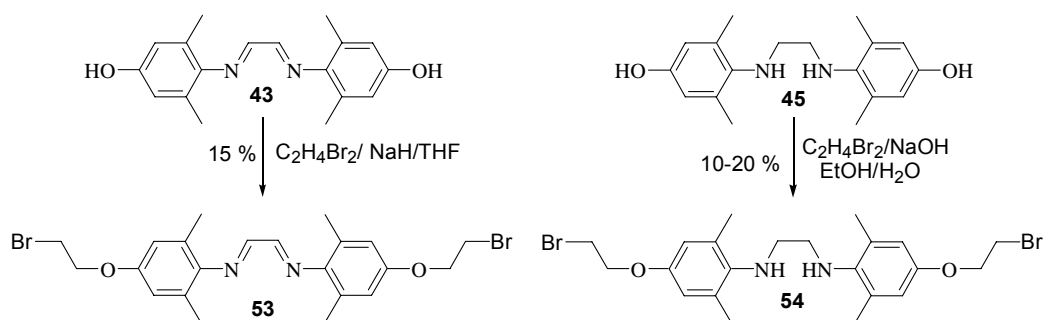


Als Elektrophil für diese Reaktion diene *N,N*-Diethylaminoethyliodid (**48**), welches wegen der wesentlich höheren Reaktivität der Iodide aus kommerziell erhältlichem *N,N*-Diethylaminoethylchlorid (**47**) mittels *Finkelstein*-Reaktion<sup>[80]</sup> in quantitativer Ausbeute dargestellt wurde. Die nucleophile Substitution wurde in den polar aprotischen Lösungsmitteln DMSO und DMF mit der sterisch überfrachteten und deshalb für eine Reaktion mit dem eingesetzten Elektrophil **48** unzugänglichen *Hünig*-Base durchgeführt. Allerdings werden bei dieser Umsetzung undefinierbare, nicht trennbare Reaktionsgemische erhalten, in welchen nach <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischer Untersuchung neben erheblichen Anteilen an degradierten Produkten, nur die charakteristischen Resonanzen der Edukte (**44**, **46**) zu erkennen sind. Variationen der Reaktionstemperatur und -zeit machen die angestrebten aminofunktionalisierten NHC-Hydrochloride (**49**, **50**) ebenfalls nicht fassbar. Das Fehlschlagen der Umsetzung scheint, neben den besonderen strukturellen Merkmalen der NHC-Hydrochloride, auf die speziellen Eigenschaften dieser NHC-Hydrochloride **44**, **46** zurückzuführen zu sein. Die Nucleophilie der beiden OH-Funktionalitäten scheint im Vergleich zu normalen Phenolen drastisch herabgesetzt. Auch eine Umsetzung mit großen Überschüssen an 1,2-Dibromethan, welche zunächst zur Einführung der Linkereinheit zwischen dem aromatischen Rest des NHC-Liganden und der dynamischen Phasenmarkierung führen würde, liefert nicht die gewünschten Substitutionsprodukte **51** und **52**.

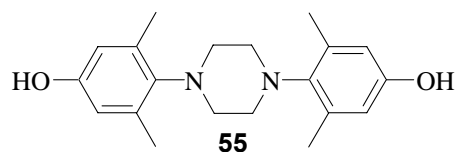


### 1.3.3 Versuche zur Einführung der Linkereinheit an Diimin **43**, Diamin **45** und Anilin **42**

Auch die Einführung der Linker-Gruppe an Diimin **43** oder Diamin **45**, welche als Zwischenprodukte der Synthese der NHC-Hydrochloride **44** und **46** im Multigramm-Maßstab verfügbar sind, gelingt nur in sehr schlechten Ausbeuten. Die Umsetzungen verlaufen uneinheitlich und mit erheblichen Anteilen an degradierten Produkten. Im Falle des Diimins **43** ließen sich im besten Fall 15 % Umsatz zum angestrebten substituierten Diimin **53** erzielen. Bei der Umsetzung des Diamins **45** besteht das Problem der Differenzierung zwischen *N*/*O*-Substitution. Erhitzt man 24 h in ethanolischer Natronlauge mit einem vierfachen Überschuss 1,2-Dibromethan, lassen sich ca. 10-20 % an substituiertem Diamin **54** <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch nachweisen.

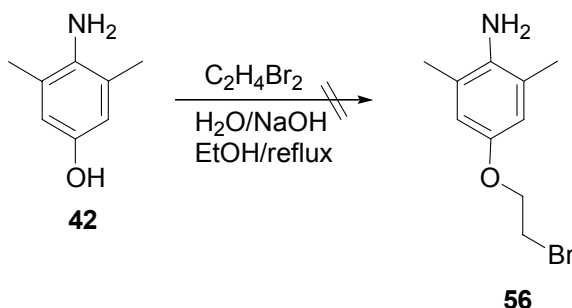


Als Nebenprodukt dieser Umsetzung wurde nach chromatographischer Reinigung der Reaktionsmischung in ca. 10 proz. Ausbeute das Piperazin **55** erhalten.



Der Anteil des unerwünschten *N*-Substitutionsproduktes **55** liegt somit bei der Umsetzung in ethanolischer Natronlauge im Bereich des angestrebten Produktes **54**. Analoge Ergebnisse erhält man auch bei der Umsetzung in anderen Solventien, so dass die Einführung der Linker-Gruppe auf diese Weise als nicht praktikabel angesehen werden muss.

Eine Umsetzung des Anilins **42**, wie in Schema 3 (Weg **B**) beschrieben, sollte aufgrund der Erfahrungen bei der Umsetzung des Diamins **45** mit 1,2-Dibromethan und der dabei zutage tretenden Schwierigkeiten der Differenzierung zwischen *O*-/*N*-Substitution noch problematischer sein.



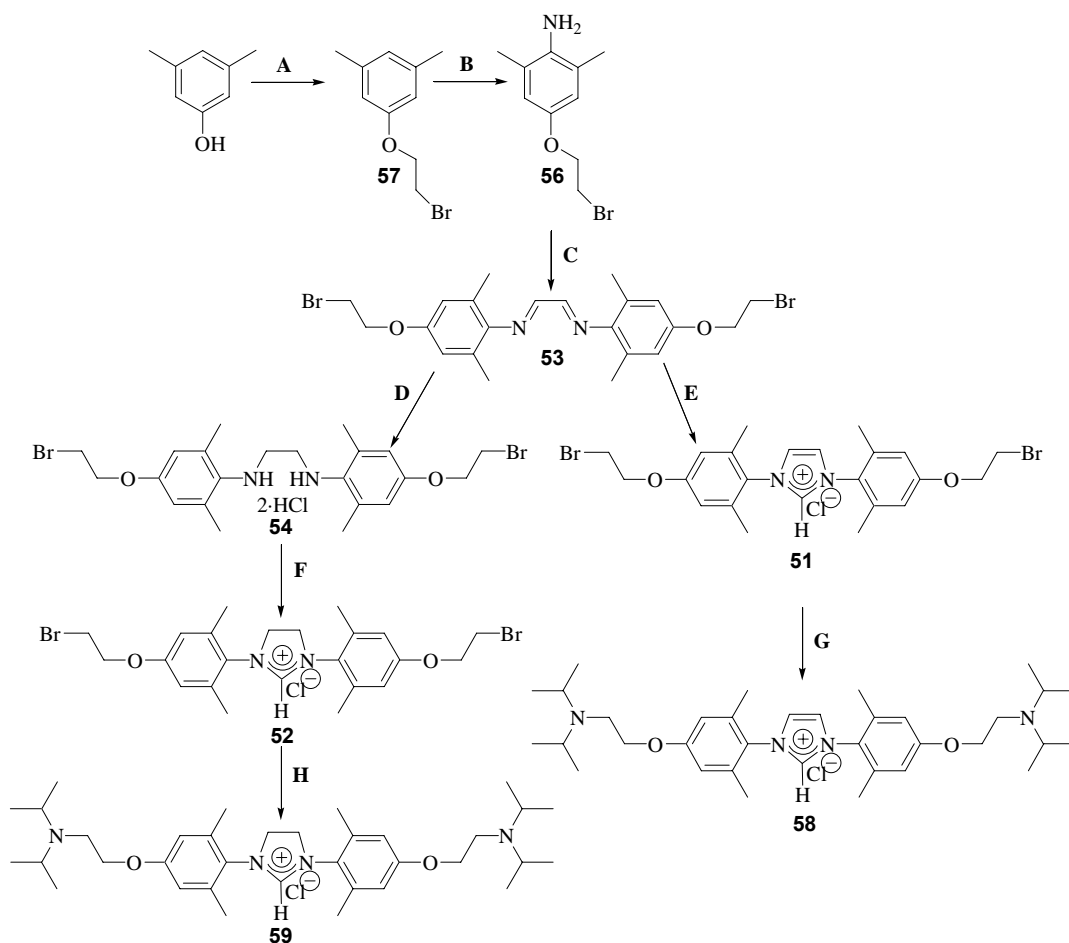
Die Reaktion verlief wie zu erwarten mit sehr schlechter Selektivität, dünnschichtchromatographische Reaktionskontrolle zeigte bereits nach kurzem Erhitzen am Rückfluss die Bildung mehrerer Spezies, so dass eine Aufarbeitung der Reaktionsmischung nicht lohnend erschien.

#### Fazit:

Bei dem Versuch, die pH-sensitive, dynamische Phasenmarkierung auf der Stufe der beiden NHC-Hydrochloride **44**, **46** einzuführen, ist man aufgrund des ionischen Charakters und der Basenlabilität in den präparativen Möglichkeiten derart eingeschränkt, dass diese Umsetzungen nicht gelingen. Außerdem scheint die Nucleophilie der beiden phenolischen OH-Gruppen stark vermindert. Wählt man als Substrate für die  $S_N$ -Reaktion die beiden Zwischenprodukte Diimin **43**, Diamin **45** oder das Aminophenol **42**, hat man entweder das Problem der Differenzierung zwischen *N*-/*O*-Substitution, oder die Umsetzungen verlaufen mit so schlechten Ausbeuten und erheblichen Anteilen abgebauter Produkte, dass sie als nicht praktikabel angesehen werden müssen. Im Folgenden wird eine neue Synthesestrategie beschrieben, die die geschilderten Probleme umgeht.

### 1.4 Anbringung des Linkers vor Generierung der Aminofunktionalität

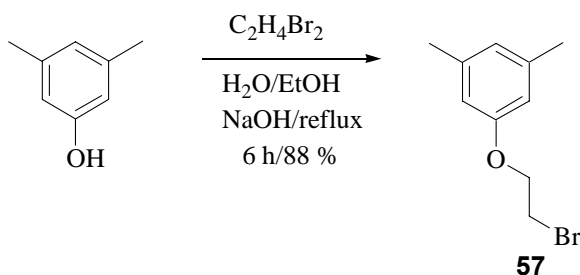
Um die erläuterten Probleme bei der Differenzierung zwischen *N*-/*O*-Substitution zu umgehen, wäre es sinnvoll, die als Linker verwendete Ethylen-Gruppe noch vor Generierung der Aminofunktionalität einzuführen. Der so entstandene Phenolether **57** ist unter bestimmten Bedingungen für eine Azokupplung zugänglich.<sup>[82,83]</sup> Nach reduktiver Freisetzung des Anilins könnte dieses dann nach der bekannten Reaktionssequenz (Schema 4)<sup>[70]</sup> in die entsprechenden NHC-Hydrochloride (**C**→**D**→**F**, **C**→**E**) überführt werden. Die mit der Linkereinheit versehenen NHC-Hydrochloride **51**, **52** sollten sich anschließend durch Umsetzung mit Diisopropylamin in die mit der dynamischer Phasenmarkierung funktionalisierten NHC-Hydrochloride **58**, **59** überführen lassen. Unten stehendes Schema gewährt einen Überblick.



Schema 6: Syntheschema für die Darstellung der NHC-Hydrochloride **58**, **59**.

### 1.4.1 Alkylierung von 3,5-Dimethylphenol

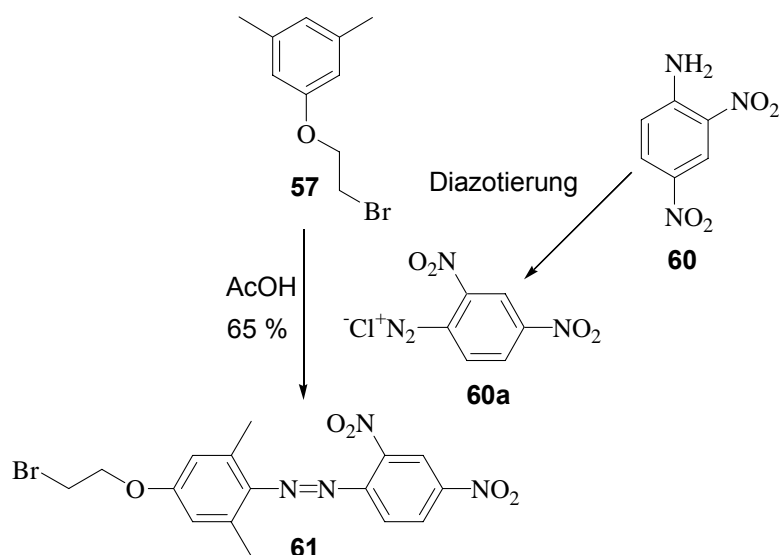
Die Alkylierung von 3,5-Dimethylphenol mit 1,2-Dibromethan gelingt in alkoholischer Natronlauge in 88 proz. Ausbeute.<sup>[81]</sup>



Wählt man allerdings diese Synthesestrategie, so ist zu bedenken, dass für nachfolgende Generierung der Aminofunktionalität ein vollkommen neues Konzept erarbeitet werden muss.

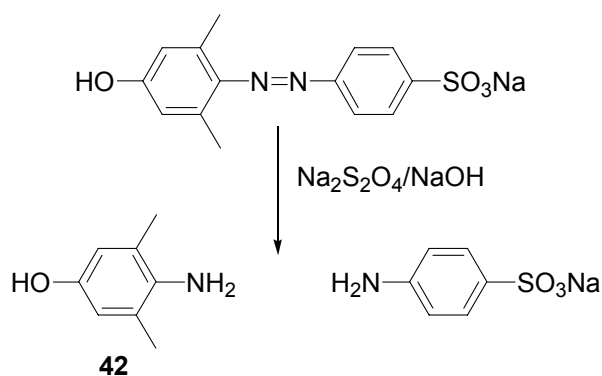
#### 1. Azokupplung mit einem Phenolether

Infolge der weitgehend delokalisierten positiven Ladung stellen Diazoniumionen keine sehr wirksamen elektrophilen Reagenzien dar, so dass normalerweise nur stark basische Aromaten substituiert werden können. Daher ist im Allgemeinen die Azokupplung auf aromatische Amine (starker +M-Effekt der Aminogruppe) und Phenole beschränkt (starker +M/+I-Effekt des Sauerstoffs im Phenolation).<sup>[82]</sup> Nur in Ausnahmefällen lassen sich Phenolether durch Einsatz reaktiverer Diazoniumionen azokuppeln.<sup>[82]</sup> Einen Anhaltspunkt für die Azokupplung sehr unreaktiver Phenolether bieten A. Tsuge et al.,<sup>[83]</sup> die das sehr reaktive, von 2,4-Dinitroanilin (**60**) abgeleitete, Diazoniumsalz **60a** für ihre Azokupplungen an Cyclophanen verwenden.<sup>[83]</sup> Wegen der Löslichkeit der von ihnen verwendeten Cyclophane als Kupplungspartner, führten sie die Azokupplung in Eisessig durch. Analoge Lösungseigenschaften sollten auch von dem von uns verwendeten Phenolether **57** angenommen werden. Unter Adaption der von ihnen erarbeiteten Bedingungen, gelingt die Azokupplung des Phenolethers **57** in guten Ausbeuten im Maßstab bis zu 50 g. Extraktive Aufarbeitung liefert den tiefroten Azofarbstoff **61** in 65 % Ausbeute.

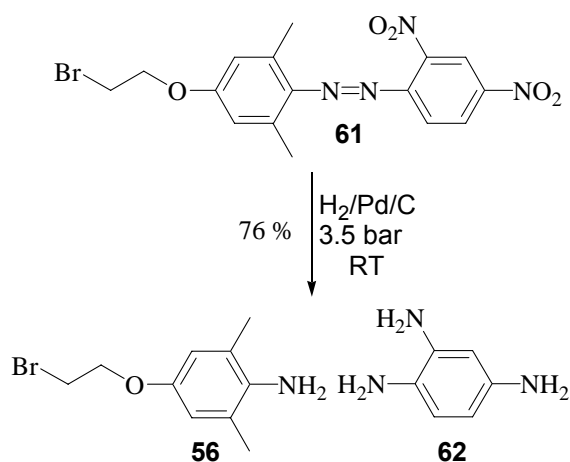


## 2. Reduktive Freisetzung von Anilin **56**

Auch für die Freisetzung der Aminofunktionalität muss eine neue Methodik erarbeitet werden. Das bisher eingesetzte Verfahren, die Reduktion mit Natriumdithionit in verd. Natronlauge bei 80 °C, lässt sich aufgrund der Löslichkeiten von Edukt und Produkten der Reaktion nicht durchführen. Zum einem ist der aus dem Phenoether **57** dargestellte Azofarbstoff **61** in wässrigen Lösungen unlöslich und zum anderen beruht das bisher angewandte Verfahren darauf, dass das während der Reaktion gebildete Nebenprodukt Sulfanilsäure durch Salzbildung in alkalischer Lösung in dieser verbleibt, während das Aminophenol **42** beim Abkühlen der Reaktionsmischung als sandfarbener Feststoff ausfällt.<sup>[79]</sup>



Viel eleganter schien es, die angestrebte Freisetzung des Anilins **56** mittels katalytischer Hydrierung am Palladium-Kontakt durchzuführen.<sup>[84]</sup> Durch geschickte Wahl der Bedingungen ließ sich die Hydrierung in der Art durchführen, dass sowohl die Azogruppe als auch die beiden Nitrogruppen von **61** vollständig zu den entsprechenden Aminofunktionalitäten hydriert werden, so dass das anschließende Trennproblem durch das entstehende sehr polare Nebenprodukt Triaminobenzol **62** erheblich vereinfacht wird, die CH<sub>2</sub>-Br Einheit jedoch unbehelligt bleibt.

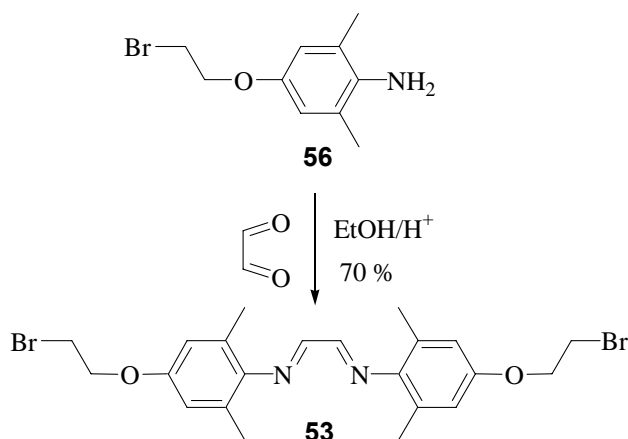


Elution des durch Hydrierung entstandenen Produktgemisches an Kieselgel liefert das Anilin **56** in 76 proz. Ausbeute.

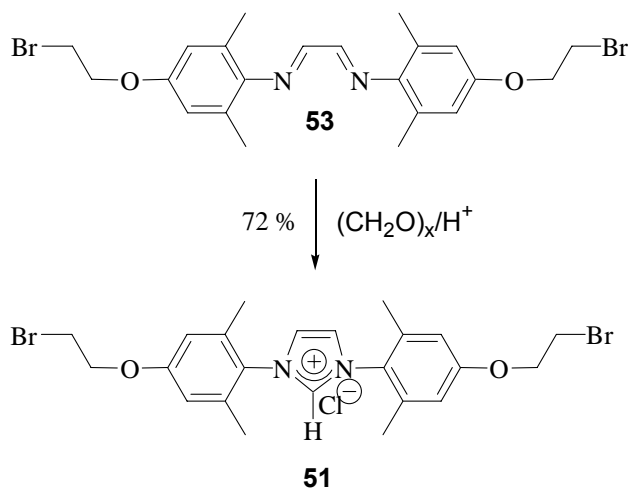
## 1.5 Aufbau der NHC-Hydrochloride

### 1.5.1 Aufbau des Imidazolium Chlorids **49**

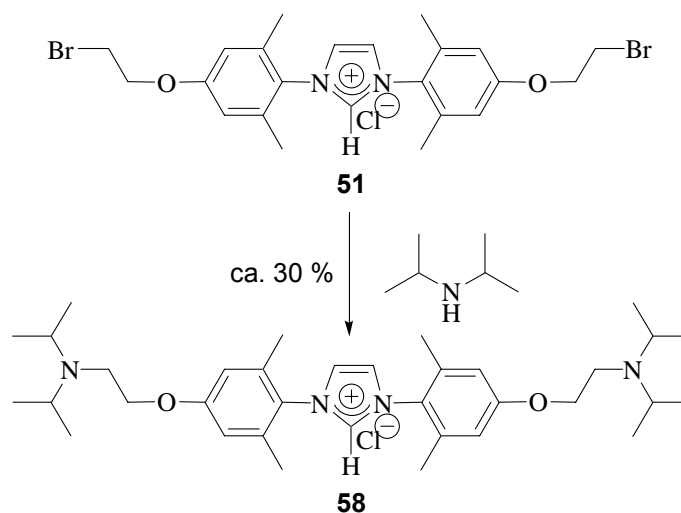
Das nach oben beschriebener Methodik erhaltene Anilin **56** lässt sich unter Standardbedingungen<sup>[70]</sup> in EtOH in das Diimin **53** überführen. Bereits nach wenigen Minuten Reaktionszeit bildet sich ein hellgelber Feststoff, der nach weiterem Rühren über Nacht abfiltriert und in 70 proz. Ausbeute in analysenreiner Form gewonnen werden kann.



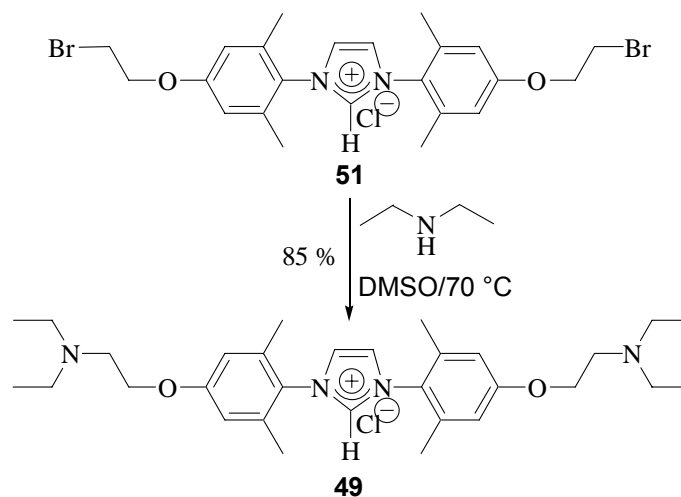
Die Umsetzung des Diimins **53** in das entsprechende Imidazolium Chlorid **51** gelingt ebenfalls unter Standardbedingungen.<sup>[70]</sup> Nach vierstündiger Reaktionszeit lässt sich das angestrebte Imidazolium Chlorid **51** in Form eines farblosen Feststoffes in 72 % Ausbeute isolieren.



Die zur Generierung des dynamisch markierten NHC-Hydrochlorides **58** erforderliche nucleophile Substitution der beiden Bromatome in Imidazolium Chlorid **51** mit Diisopropylamin erwies sich jedoch als schwierig. So konnte durch Umsetzung in Acetonitril oder DMSO mit einem großen Überschuss an Diisopropylamin jeweils lediglich ein Teil (ca. 30 %) des eingesetzten Substrates **51** in das NHC-Hydrochlorid **58** überführt werden. Wählt man drastischere Reaktionsbedingungen wie längeres oder höheres Erhitzen der Reaktionsmischungen, steigert man nur den Anteil an Abbauprodukten.



Um diesem Problem aus dem Wege zu gehen, wurde das sterisch weniger belastete Diethylamin zur nucleophilen Substitution verwendet. Die hierbei entstehenden Triethylamin-Funktionalitäten in **49** sollten sich ebenfalls gegenüber dem katalytisch aktiven Zentrum invariant verhalten. Durch Umsetzung des Imidazolium Chlorides **51** mit Diethylamin in DMSO bei 70 °C, konnte schließlich das angestrebte dynamisch markierte NHC-Hydrochlorid **49** in sehr guten Ausbeuten (85 %) erhalten werden.

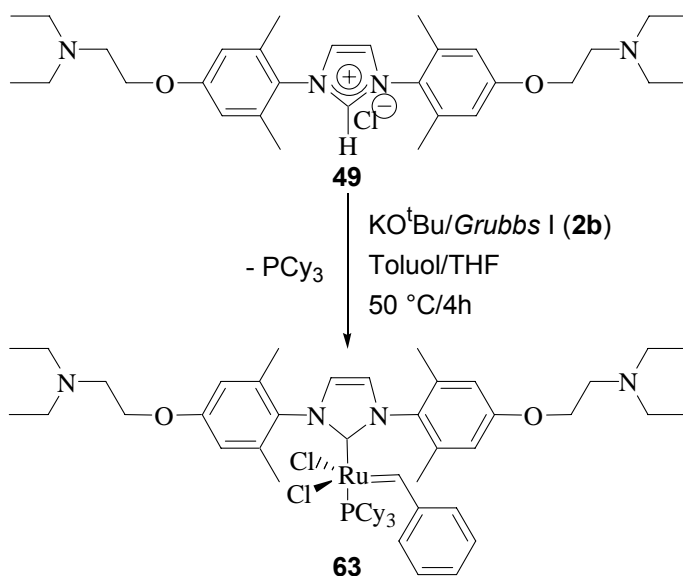


Durch Anwendung der neuen Synthesestrategie, welche die problematische Differenzierung zwischen der *N*-/*O*-Substitution vermeidet, konnte ein Konzept erarbeitet werden, in dem die für den dynamisch markierten Katalysator essentielle Ligandenvorstufe **49** in guten Ausbeuten erhalten wird. Im Folgenden soll mit Hilfe von **49** der dynamisch markierte Katalysator aufgebaut werden.

## 1.6 Generierung eines pH-sensitiv, dynamisch phasenmarkierten Hoveyda-Präkatalysators

### 1.6.1 Umsetzung zum Grubbs-II-Präkatalysator 63

Zur Synthese des pH-sensitiv schaltbaren Katalysators sollte die von *Nolan* et al.<sup>[85]</sup> entwickelte und von *Fürstner* et al.<sup>[86]</sup> mannigfach eingesetzte einfache und praktikable Methodik der *in situ* Generierung des Carbenliganden zur Komplexsynthese Anwendung finden. Dabei wird das Imidazolium Chlorid direkt mit dem Bisphosphin-Komplex **2b** unter Zusatz von KO<sup>t</sup>Bu in einer Toluol-THF-Mischung (2:1) umgesetzt. Somit kann die Isolierung der oxidations- und hydrolyseempfindlichen Carbene vermieden werden.

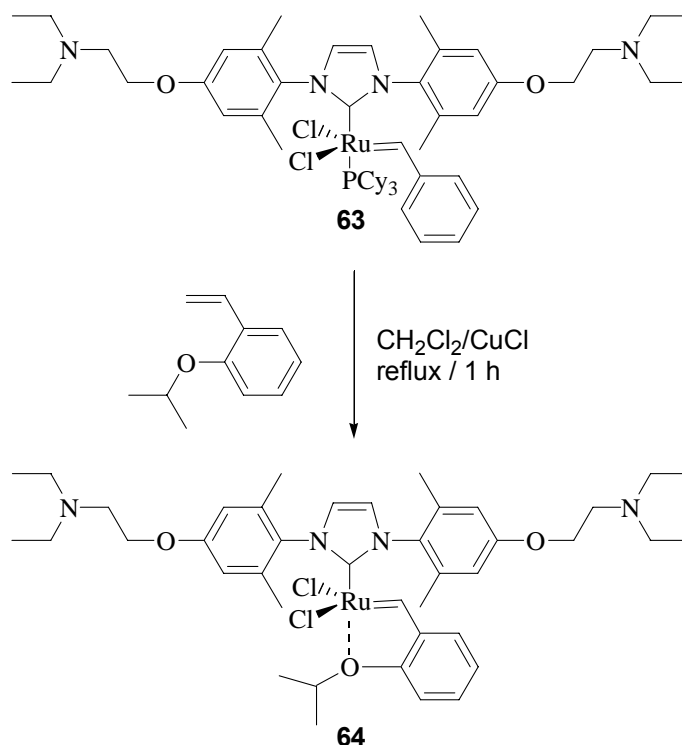


Im Verlauf der Transformation konnte mittels Dünnschichtchromatographie festgestellt werden, dass der Komplex **2b** nahezu vollständig umgesetzt wurde. Das Produkt dieser Reaktion weist eine für mono-NHC-Komplexe charakteristische tiefrote Farbe auf. Des Weiteren wurde die abgebildete Umsetzung durch <sup>31</sup>P-NMR-Charakterisierung des Rohproduktes bestätigt. In diesem Spektrum ist neben der Resonanz bei 10.2 ppm, für das bei der Reaktion freigesetzte Tricyclohexylphosphin, nur die Resonanz des mono-NHC-Komplexes **63** bei 31.7 ppm zu sehen. Die Resonanz des Bisphosphin-Komplexes **2b** bei 36.7 ppm ist vollständig verschwunden.

Somit ist die Umsetzung zu dem mit der dynamischen Phasenmarkierung versehenen *Grubbs-II*-Präkatalysator **63** in guten Ausbeuten möglich. Die nachfolgende Reinigung an Kieselgel mittels Flashchromatographie erfordert jedoch, wegen der polarerer Struktur von **63** im Vergleich mit unsubstituierten Systemen, die Verwendung eines polarerer Eluenten. Die üblichen Eluenten Cy/EE (8/1) oder Et<sub>2</sub>O/Pentan Gemische können bei **63** nicht angewendet werden. Es ist aufgrund der beiden Aminofunktionalitäten von **63** notwendig, mit CHCl<sub>3</sub>/MeOH Mischungen zu arbeiten. Dennoch gelingt die Aufreinigung in akzeptabler Weise. Das nach Flashchromatographie erhaltene tiefrote Produkt **63** zeigt im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum ein einziges Signal bei 31.7 ppm, welches eindeutig dem angestrebten Produkt zuzuordnen ist. Aufgrund der polarerer Bedingungen zeigt jedoch das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum derselben Probe noch leichte Verunreinigungen im Hochfeldbereich, welche auf Zersetzungsprodukte des im Überschuss eingesetzten Imidazolium Chlorides **49** zurückzuführen sind. Auf eine weitere Optimierung der Aufreinigung wurde im Rahmen dieser Arbeit verzichtet, da die Reinheit des Produktes **63** als ausreichend für die nachfolgende Umsetzung zum *Hoveyda*-Präkatalysator **64** erachtet wurde. Somit konnte demonstriert werden, dass dynamisch markierte Katalysatoren nach oben beschriebener Methodik in guten Ausbeuten zugänglich sind.

### 1.6.2 Umsetzung zum *Hoveyda*-Präkatalysator **64**

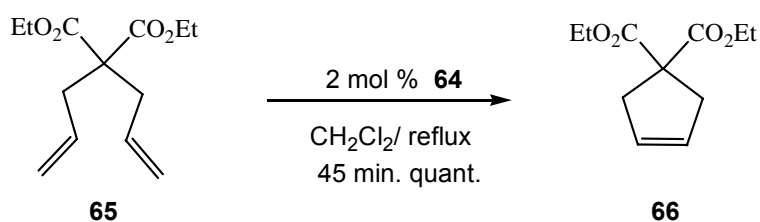
Die Umsetzung zum pH-sensitiv, dynamisch markierten *Hoveyda*-Präkatalysator **64** sollte nach dem im Allgemeinen gute Ausbeuten liefernden Standardverfahren<sup>[51]</sup> in siedendem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit je einem Äquivalent  $\text{CuCl}$  als Phosphinfänger und 2-Isopropoxystyrol durchgeführt werden.



Dünnschichtchromatographische Reaktionskontrolle zeigt bereits nach 30 Minuten das Verschwinden des für den mono-NHC-Komplex **63** charakteristischen tiefroten Substanzflecks und das Entstehen eines neuen grünlich-braunen Substanzflecks. Die  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchung der Reaktionsmischung belegt eindeutig die Bildung des *Hoveyda*-Präkatalysators **64**. Die Resonanz des Benzylidenprotons von **64** liegt in einem für *Hoveyda*-Präkatalysatoren charakteristischen Bereich bei 16.1 ppm. Ferner zeigt das Spektrum die typische Resonanz des *tert.*-Protons der Isopropylgruppe des Chelatliganden bei 4.91 ppm, welche im Vergleich zum freien Liganden erheblich tieffeldverschoben ist (4.56 ppm). Die für *Grubbs*-II-Präkatalysatoren typische Resonanz des Benzylidenprotons bei 20.0 ppm ist völlig verschwunden.

Wiederum ist wegen der im Vergleich zu unsubstituierten Systemen polarerer Natur von **64**, die Verwendung von  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ -Mischungen anstelle von Cy/EE-Mischungen zur chromatographischen Reinigung erforderlich. Diese polaren Eluenten erschweren die Reinigung erheblich, da die bei der Umsetzung entstehenden Cu-Phosphin-Komplexe mit eluiert werden. Deshalb ist es, um **64** in akzeptabler Reinheit zu gewinnen, erforderlich die chromatographische Reinigung mehrfach zu wiederholen. Als Konsequenz der wiederholten Elution muss eine sehr mäßige Ausbeute von nur noch ca. 10 % an immer noch leicht verunreinigtem dynamisch markiertem *Hoveyda*-Präkatalysator **64** in Kauf genommen werden. Die schlechten Ausbeuten, zum einen bei der Umsetzung zum *Grubbs*-II-Präkatalysator (**49**→**63**), sowie zum anderen bei dessen Umsetzung zum korrespondierenden *Hoveyda*-Präkatalysator (**63**→**64**), sind ausschließlich auf die problematische Aufreinigung zurückzuführen. Untersucht man die Rohprodukte der Reaktionen, so lässt sich in beiden Fällen NMR-spektroskopisch nahezu quantitative Produktbildung belegen.

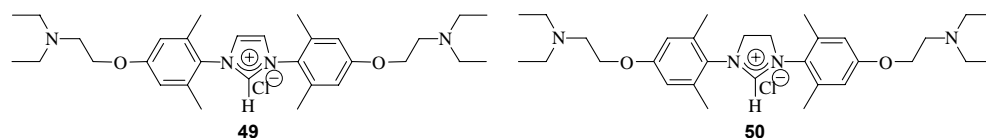
Trotz des enttäuschenden Verlaufes der letzten Umsetzungen, die die bisher verfolgte Synthesestrategie kurz vor dem angestrebten Ziel in Frage stellt, sollte die katalytische Aktivität von **64** überprüft werden. Hierzu wurde die RCM des Standardtestsubstrates Diallylmalonsäurediethylester (**65**) in Gegenwart von 2 mol % **64** in refluxierendem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  durchgeführt.



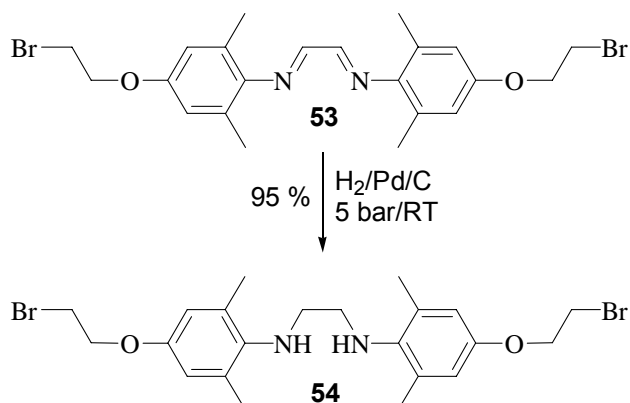
Zur Untersuchung des Umsatzes der katalytischen Reaktion wurde nach 45 Minuten eine Probe entnommen, welche nach Einengung zur Trockne  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch untersucht wurde. Das Spektrum belegt den nahezu quantitativen Umsatz zum Cyclopentenderivat **66**, wodurch deutlich wird, dass der generierte Präkatalysator **64** eine mit den unsubstituierten, literaturbekannten Systemen vergleichbare Reaktivität besitzt.<sup>[52c]</sup>

### 1.7 Aufbau des Imidazolidinium Chlorids **50**

Das für den Aufbau des gesättigten Analogons von Imidazolium Chlorid **49** (Imidazolidinium Chlorid **50**) erforderliche Diamin **54** kann nicht nach Standardbedingungen (Schema 4)<sup>[70]</sup> erzeugt werden.

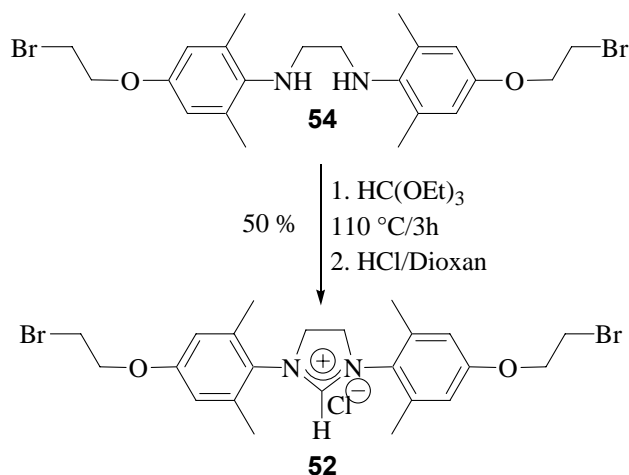


Eine Umsetzung des Diimins **53** mit  $\text{LiAlH}_4$  oder  $\text{NaBH}_4$  würde zu einer Dehalogenierung führen und somit eine nachfolgende Funktionalisierung mit der dynamischen Phasenmarkierung unmöglich machen. Einen Ausweg bietet die bereits bei der Freisetzung des Anilins **56** mit Erfolg angewandte katalytische Hydrierung am Palladium-Kontakt.<sup>[84]</sup>



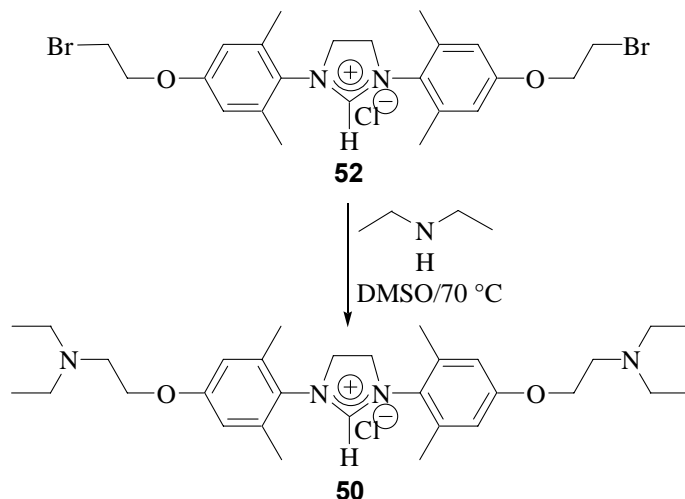
Die Hydrierung des Diimins **53** gelingt in ausgezeichneten Ausbeuten. Man erhält nach Filtration über Kieselgur und Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. das angestrebte Diamin **54** in Form eines hellbraunen Feststoffs, welcher ohne weitere Reinigung weiterverwendet werden kann.

Auch die Ringschlussreaktion zum Imidazolidinium Chlorid **52** erfordert im Vergleich zu Literaturbedingungen (Schema 4)<sup>[70]</sup> einige Modifikationen. Ein zweitägiges Erhitzen auf 130 °C ist mit Diamin **54** nicht durchführbar, da dünnschichtchromatographisch bereits nach wenigen Stunden erhebliche Anteile an Abbauprodukten detektiert werden. Allerdings wurde **54** auch in Form des Diamins und nicht wie sonst üblich (Schema 4)<sup>[70]</sup> in Form des Diammoniumsalzes eingesetzt, was eine deutlich gesteigerte Reaktivität mit einhergehender Verkürzung der Reaktionszeit zur Folge haben sollte. Als optimal erwies sich eine dreistündige Umsetzung bei 110 °C.



Nach Abkühlen der Reaktionsmischung konnte der gebildete Feststoff durch Aufschlänmen in Et<sub>2</sub>O und Abdekantieren der honigfarbenen Reaktionslösung gewonnen werden. Um alle Abbauprodukte zu entfernen, wurde solange mit Et<sub>2</sub>O gewaschen, bis die überstehende etherische Lösung farblos blieb. Anschließend wurde mit 4 M Lösung von Chlorwasserstoff in Dioxan versetzt und nach nochmaligem Waschen mit Et<sub>2</sub>O lies sich das Imidazolidinium Chlorid **52** in 50 % Ausbeute isolieren. Eine Verlängerung der Reaktionszeit vergrößert nur den Anteil der Abbauprodukte und liefert keine höheren Ausbeuten, so dass sich ein Abbruch der Reaktion nach drei Stunden als effektivster Weg zur Darstellung von **52** erwies.

Eine analoge Überführung in den dynamisch markierten Liganden **50** durch Umsetzung mit Diethylamin in DMSO ist prinzipiell möglich. Allerdings konnte die einmal mit Erfolg durchgeführte Transformation nicht zuverlässig reproduziert werden.



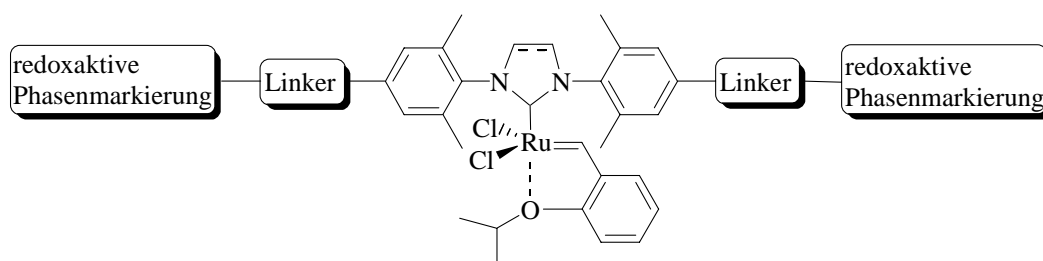
Alle nachfolgend durchgeführten Umsetzungen lieferten trotz analysenrein eingesetztem Edukt **52** nur degradierte Produkte.

### Fazit:

Im Verlauf dieses Kapitels wurde die Synthese von NHC-Liganden beschrieben, welche mit *tert.*-Aminogruppen pH-sensitiv, dynamisch phasenmarkiert sind. Es zeigte sich, dass eine direkte Anknüpfung der Phasenmarkierung an die NHC-Hydrochloride weder mittels *Sonogashira*-Reaktion (**36**, **38**) noch mittels nucleophiler Substitution (**44**, **46**) möglich ist. Eine Einführung der Phasenmarkierung an den Anilinen (**34a**, **42**), den Diiminen (**35**, **43**) oder den Diaminen (**37**, **45**), welche Zwischenprodukte der NHC-Hydrochlorid Synthesen darstellen, gelang ebenfalls nicht in akzeptablen Ausbeuten. Als optimaler Weg zur Einführung der dynamischen Phasenmarkierung erwies sich die unter 1.4 vorgestellte Methodik, in welcher die problematische Differenzierung zwischen *N/O*-Substitution durch Einführung der Linkereinheit vor Generierung der Aminofunktionalität (**57**→**56**) umgangen werden konnte. Das synthetisierte NHC-Hydrochlorid **49** lässt sich in guten Ausbeuten in den angestrebten dynamisch phasenmarkierten *Hoveyda*-Präkatalysator **64** umsetzen, jedoch mindern Reinigungsprobleme die tatsächlich erhaltene Ausbeute erheblich.

## 2 Olefinmetathese-Katalysatoren mit redoxaktiver, dynamischer Phasenmarkierung

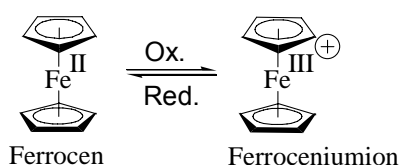
Eine weitere Möglichkeit durch dynamische Phasenmarkierung zwischen einem neutralen und einem mehrfach geladenen Zustand zu schalten, besteht in der Anbringung redoxaktiver Gruppen an das Katalysatormolekül. Durch reversiblen Wechsel des Oxidationszustandes der redoxaktiven, dynamischen Phasenmarkierung kann zwischen ungeladener und geladener Spezies hin- und hergeschaltet werden. Dieser Polaritätswechsel könnte, wie im vorangehenden Kapitel beabsichtigt, durch selektive Fällung zur Wiederverwendung genutzt werden.



Schema 1: Schematische Darstellung eines *Hoveyda*-Präkatalysators mit redoxaktiver, dynamischer Phasenmarkierung.

### 2.1 Welche redoxaktive Gruppe bietet sich an?

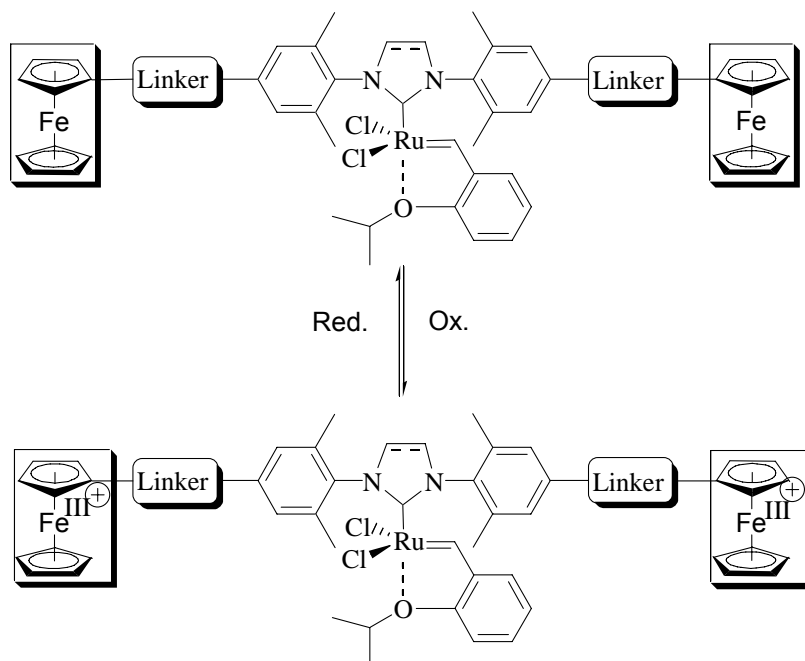
Für den Einsatz als redoxaktive Phasenmarkierung an einem *Hoveyda*-Präkatalysator schienen Ferrocenderivate besonders geeignet. Ferrocene, die sich chemisch wie elektronenreiche, aromatische Verbindungen verhalten, besitzen mit dem Eisenatom ein redoxaktives Zentrum ( $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ ), welches in den meisten Lösungsmitteln reversible Einelektronen-transferreaktionen eingehen kann.<sup>[87-91]</sup>



Schema 2: Reversible Einelektronen-transferreaktion des Ferrocens.

Durch den Einsatz von Ferrocenen als dynamische Phasenmarkierung wäre auch die im vorangehenden Kapitel 1 diskutierte problematische Reinigung an Kieselgel der mit Aminogruppen funktionalisierten Präkatalysatoren (**63**, **64**) nicht gegeben. Ein Anknüpfen von Ferrocenderivaten an den *Hoveyda*-Präkatalysator verlängert diesen um zwei aromatische Einheiten, was bei dessen Elution an Kieselgel keinen derart „negativen“ Einfluss wie das Anknüpfen der Aminogruppen haben sollte.

Einen weiteren wichtigen Grund, weshalb Ferrocene für die vorgesehene Aufgabe besonders geeignet schienen, stellt die durch Derivatisierung sehr einfache Variation der Lage des Redoxpotentials des betreffenden Ferrocenderivates dar.<sup>[92-99]</sup> So kann durch geeignete Wahl des Ferrocenderivates gewährleistet werden, dass der Redoxprozess, welcher zum dynamischen Schalten der Polarität verwendet wird, keinen Einfluss auf das katalytisch aktive Zentralmetall hat.



Schema 3: *Hoveyda*-Präkatalysator mit redoxaktiver, dynamischer Phasenmarkierung.

## 2.2 Abschätzung der notwendigen Potentialdifferenz zwischen redoxaktiver Phasenmarkierung und katalytisch aktivem Zentralmetall

Aus der *Nernst*-Gleichung kann man ableiten, wie groß die Potentialdifferenz zwischen einem Oxidationsmittel (Ox) und der zu oxidierenden Spezies (A) sein muss, damit nahezu quantitative Oxidation bei stöchiometrischer Zugabe des Oxidationsmittels (Ox) erreicht wird.<sup>[100]</sup>

Betrachtet man die Modell-Redoxreaktion von Gleichung 1,



so lässt sich aus der *Nernst*-Gleichung folgende Beziehung (Gleichung 2) für das Konzentrations-Verhältnis zwischen Reaktant [A] und Produkt [A<sup>+</sup>] der Redoxreaktion bei stöchiometrischen Einsatz des Oxidationsmittels (Ox) aufstellen.<sup>[100]</sup>

$$\log \left\{ \frac{[A^+]}{[A]} \right\} = 8.47 \Delta E^0 (298 \text{ K}); \Delta E^0 (\text{V}) = E^0 (\text{Ox/Red}) - E^0 (A^+/A) \quad (\text{Gl. 2})$$

Hieraus ergibt sich, dass zwischen dem Oxidationsmittel (Ox) und der zu oxidierenden Spezies (A) eine Potentialdifferenz von 0.118 V für ein Konzentrationsverhältnis [A<sup>+</sup>]/[A] von 10:1, eine Potentialdifferenz von 0.236 V für ein Konzentrationsverhältnis [A<sup>+</sup>]/[A] von 100:1 und eine Potentialdifferenz von 0.354 V für ein Konzentrationsverhältnis [A<sup>+</sup>]/[A] von 1000:1 bei stöchiometrischer Zugabe des Oxidationsmittels (Ox) erforderlich ist.<sup>[100]</sup>

Dies bedeutet, da für eine nahezu quantitative Oxidation ([A<sup>+</sup>]/[A] = 1000:1) das Oxidationsmittel (Ox) ein um 354 mV anodischeres Redoxpotential aufweisen muss, dass die Redoxpotentialdifferenz zwischen dem katalytisch aktiven Zentralmetall und den Redoxschaltern > 350 mV sein sollte. Nur so kann gewährleistet werden, dass der Redoxprozess, welcher zum dynamischen Schalten der Polarität verwendet wird, keinen Einfluss auf das katalytisch aktive Zentralmetall hat.

### 2.3 Cyclovoltammetrische<sup>[101]</sup> Untersuchung eines *Hoveyda*-Präkatalysators

Zunächst war es für eine nachfolgende Planung der Synthesestrategie entscheidend, das Redoxpotential eines *Hoveyda*-Präkatalysators zu bestimmen. Anhand des Redoxpotentials des *Hoveyda*-Präkatalysators **67** sollte dann, den oben aufgestellten Forderungen folgend, ein geeigneter Linker und somit eine Wahl der Synthesestrategie getroffen werden. Die Bestimmung des Redoxpotentials erfolgte mittels Cyclovoltammetrie.<sup>[101]</sup> Zwei wichtige Messwerte, die einem Cyclovoltammogramm (Abb. 1) entnommen werden können, sind das anodische- ( $E_{pa}$ ) und das kathodische-Spitzenpotential ( $E_{pc}$ ). Die Differenz  $\Delta E_p$  ( $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$ ) zwischen dem anodischen und dem kathodischen Spitzenpotential ist dabei ein wichtiges Kriterium für die Reversibilität des Elektronentransfers.<sup>[102]</sup> Beträgt diese Differenz  $\Delta E_p$  (25 °C) = 56.5 mV pro übertragenem Elektron, spricht man von einem reversiblen Ladungstransfer. Da dieser Wert in der Praxis nur selten erreicht wird, werden bereits Ladungstransfers mit einer Differenz  $\Delta E_p$  kleiner als 100 mV als annähernd reversibel bezeichnet.

Das Redoxpotential des betreffenden Redoxpaares lässt sich nach folgender Formel  $E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2$ , Halbstufenpotential genannt, berechnen.

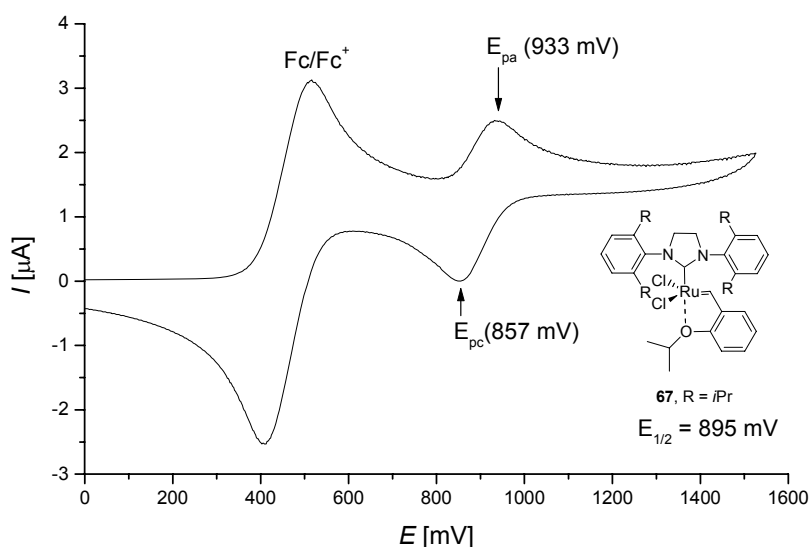


Abb. 1: Cyclovoltammogramm von *Hoveyda*-Präkatalysator **67**;  $E_{1/2}(\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}) = 895 \text{ mV}$  (76 mV), Referenz Fc (460 mV),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Zur Bestimmung des Redoxpotentials wurde eine Spatelspitze von **67** in abs. Dichlormethan gelöst, cyclovoltammetrisch vermessen und dessen Potential gegen das Potential von Ferrocen (460 mV vs. Ag/AgCl) als interner Standard kalibriert. Aus den Spitzenpotentialen ( $E_{pa}$ ,  $E_{pc}$ ) lässt sich das Redoxpotential von **67** zu  $E_{1/2}(\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}) = 895$  mV bestimmen, die Differenz der Spitzenpotentiale  $\Delta E_p$  ( $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$ ) beträgt 76 mV, womit der Redoxprozess als reversibel angesehen werden kann.

Wie aus Abb. 1 ersichtlich, liegt das Redoxpotential von Ferrocen (460 mV), welches als interner Standard verwendet wurde, den oben aufgestellten Forderungen folgend ausreichend kathodisch unter dem Redoxpotential von **67** (895 mV,  $\Delta E_{\text{Ru/Fc}} = 435$  mV). Diese Erkenntnis eröffnet für die geplante Synthese große Spielräume, da erkennbar wird, dass eine Vielzahl von Ferrocenderivaten für den vorgesehenen Einsatz als redoxaktive Phasenmarkierung geeignet sind.

## 2.4 Synthese Ferrocen-funktionalisierter-Aniline

Einen Anhaltspunkt wie sich die als dynamische Phasenmarkierung vorgesehenen Ferrocenderivate, in die von uns angestrebten Systeme, einführen lassen, liefert eine Arbeit von *Siemeling et al.*<sup>[103]</sup> Diese verknüpften mittels Palladium-katalysierter Kreuzkupplungs-Reaktionen (*Negishi*- und *Sonogashira*-Kupplung) Ferrocene mit *para*-Iodanilinen. Diese Methodik sollte sich problemlos auf das bereits vorgestellte *para*-Bromanilin **34a** übertragen lassen.

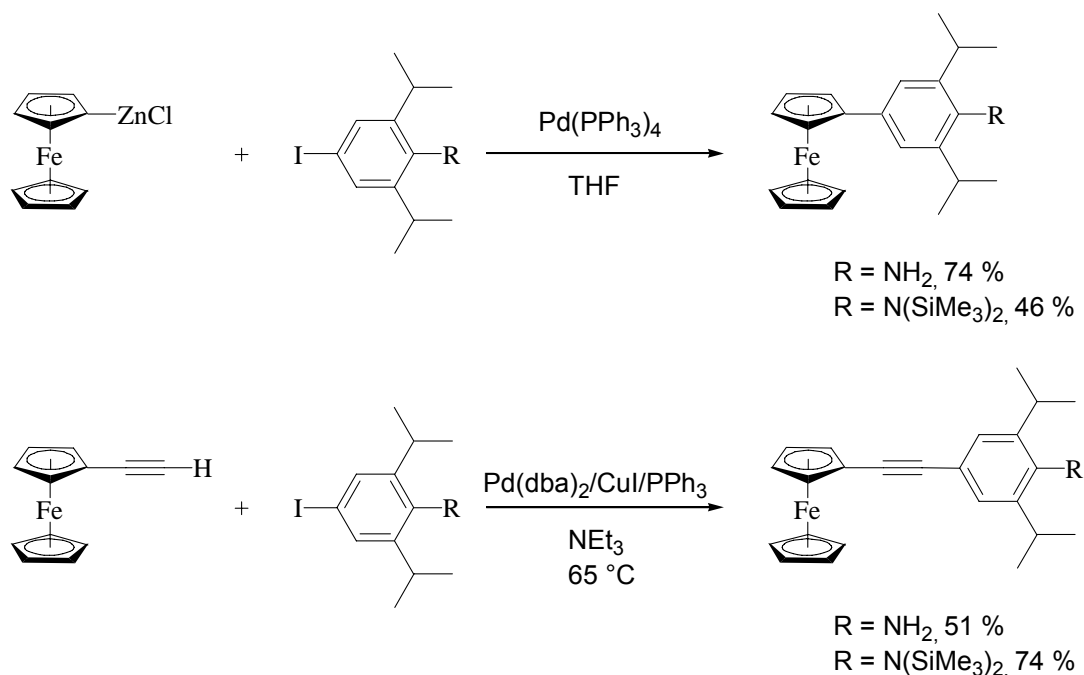
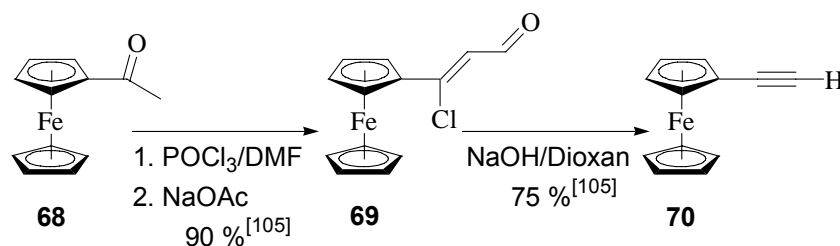
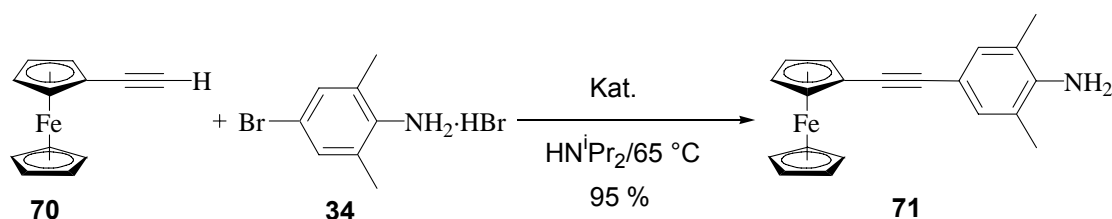


Abb. 2: Synthese Ferrocen-funktionalisierter-Aniline nach *Siemeling et al.*<sup>[103]</sup>

Aufgrund des großen Erfahrungsschatzes im Arbeitskreis bei der Entwicklung hochaktiver *Sonogashira*-Katalysatorsysteme, wurde die angestrebte Synthese mit dieser Kupplungsart versucht. Der Übergang von einem Iod- zu einem Bromaromaten sollte kein Problem darstellen, da durch den Einsatz des von *Köllhofer* und *Plenio*<sup>[104]</sup> entwickelten Systems, ( $\text{Na}_2\text{PdCl}_4/\text{CuI}/\text{Ad}_2\text{PBn}$ ) mit fast allen Bromaromaten quantitativ das Kupplungsprodukt erhalten wird. Auch ist das für eine *Sonogashira*-Kupplung benötigte Ethynylferrocen (**70**) in sehr guten Ausbeuten aus Acetylferrocen (**68**) in zweistufiger Reaktionssequenz zugänglich.<sup>[105]</sup>



Unter Verwendung des oben angesprochenen Systems ( $\text{Na}_2\text{PdCl}_4/\text{CuI}/\text{Ad}_2\text{-PBn}$ ), lässt sich das angestrebte Ferrocen-funktionalisierte Anilin **71** nach säulenchromatographischer Reinigung in analysenreiner Form und einer Ausbeute von 95 % als tiefrotes Pulver erhalten.



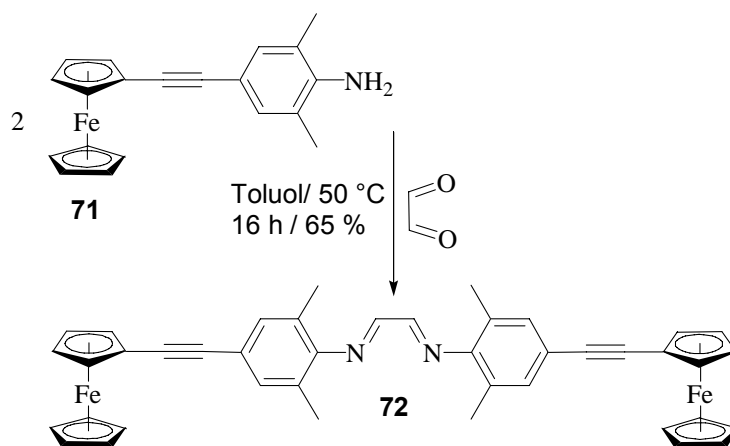
Kat.:  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4/\text{CuI}/\text{Ad}_2\text{PBn}$

Diese Umsetzung eröffnet einen einfachen Zugang zu dem mit der redoxaktiven Phasenmarkierung versehenen Anilin **71**, mit welchem die entsprechenden NHC-Liganden aufgebaut werden sollten.

## 2.5 Aufbau von NHC-Liganden mit redoxaktiver, dynamischer Phasenmarkierung

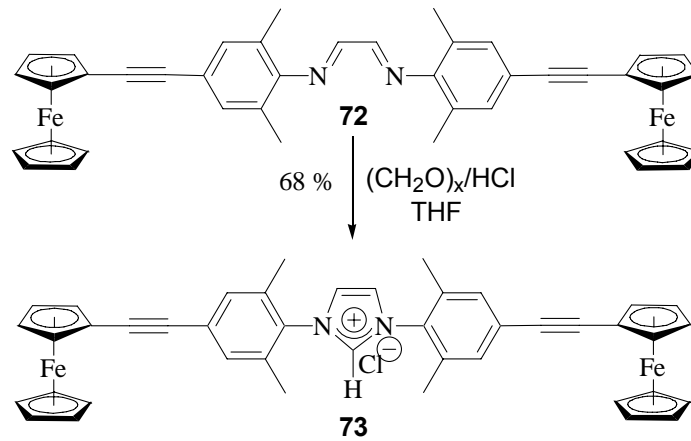
Die Umsetzung des Anilins **71** mit Glyoxal unter Standardbedingungen (Schema 4, Kapitel 1)<sup>[70]</sup> in Ethanol gelingt jedoch wegen dessen sehr schlechter Löslichkeit in diesem Solvens nicht. Da die Reaktion darauf beruht, dass das gebildete Diimin, welches erheblich unpolarer als das eingesetzte Anilin ist, aus der Reaktionsmischung ausfällt und dadurch das Gleichgewicht zum Produkt hin verschoben wird, würde es genügen, wenn immer nur ein sehr kleiner Teil des eingesetzten Anilins **71** in Lösung wäre. Jedoch ließ sich auch durch Einsatz unpolarer Alkohole (*i*-PrOH, *n*-BuOH), oder Mischungen dieser, die angestrebte Umsetzung nicht realisieren. Eine weitere Möglichkeit die Gleichgewichtsreaktion zu dem angestrebten Diimin **72** zu verschieben, besteht in der Umsetzung in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oder Benzol durch

Erhitzen am Wasserabscheider.<sup>[78]</sup> Jedoch ist analog der Umsetzung des mit *tert.*-Aminen markierten Anilins **40** (1.2.4) diese Methode mit der hier eingesetzten 1,2-Dicarbonylverbindung Glyoxal nicht möglich (Zersetzung). Die Umsetzungen wurden dennoch bei Verzicht auf wasserentziehende Maßnahmen in beiden Lösungsmitteln durchgeführt. In CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> konnte allerdings nur ein ca. 15 proz. Umsatz <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden, wohingegen die Umsetzung in Toluol bei 50 °C und 16-stündiger Reaktionszeit erfolgreich ist und das angestrebte Ferrocen-funktionalisierte Diimin **72** in Form eines rot-gelben Feststoffs in akzeptablen 65 % Ausbeute erhalten wird.



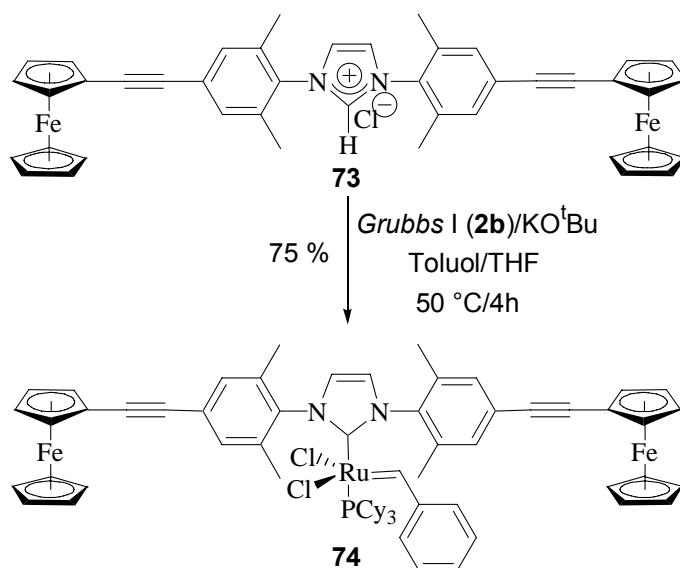
Die chromatographische Verfolgung des Reaktionsverlaufes zeigt bereits nach kurzer Reaktionszeit die Bildung eines zweiten UV-aktiven rot-gelben Substanzflecks, der aufgrund des unpolareren Charakters von **72** im Vergleich mit **71** einen deutlich größeren R<sub>F</sub>-Wert (Cy/EE; 4:1; **71** = 0.38; **72** = 0.55) aufweist. Da die Reaktion jedoch nicht am Wasserabscheider durchgeführt werden kann, lässt sie sich nicht vollständig auf die Produktseite verschieben. Eine Verlängerung der Reaktionszeit sowie eine Erhöhung der Reaktionstemperatur führen nicht zu einer Erhöhung der Ausbeute, sondern lediglich zu größeren Anteilen an abgebauten Produkten. Dieser Nachteil kann jedoch bei der chromatographischen Reinigung ausgeglichen werden, da nicht umgesetztes Anilin **71** vollständig zurückgewonnen werden kann und so die geringere Ausbeute akzeptabel wird.

Das so erhaltene Ferrocen-funktionalisierte Diimin **72** kann nun unter Standardbedingungen in THF mit Paraformaldehyd/HCl (Schema 4, Kapitel 1)<sup>[70]</sup> zum Imidazolium-Chlorid **73** umgesetzt werden. Man erhält **73** nach Filtration der Reaktionsmischung und Waschen mit Et<sub>2</sub>O in Form eines rotbraunen Pulvers in 68 proz. Ausbeute.



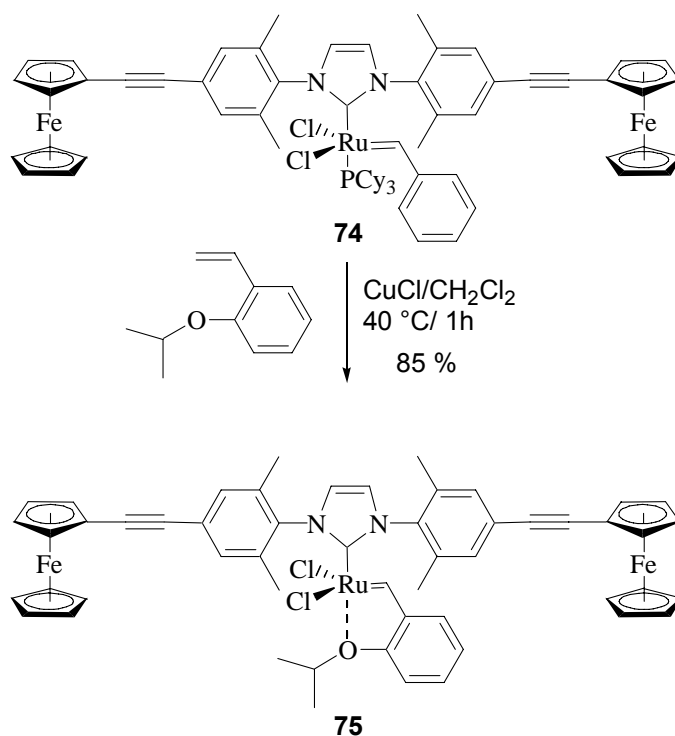
## 2.6 Aufbau eines *Hoveyda*-Präkatalysators mit redoxaktiver, dynamischer Phasenmarkierung

Die Umsetzung zum modifizierten *Grubbs*-II-Präkatalysator **74** wurde, analog der im Kapitel 1.6 beschriebenen Umsetzung des mit *tert.*-Aminogruppen funktionalisierten Imidazolium Chlorides **49**, in Anlehnung an eine Vorschrift von *Fürstner* et al.<sup>[86]</sup> im Eintopf-Verfahren in einer 2:1 Mischung aus Toluol und THF durchgeführt.



Reaktionskontrolle mittels Dünnschichtchromatographie belegt die Entstehung eines tiefdunkelroten Substanzflecks, der sich deutlich von dem nur schwach rosa gefärbten Substanzfleck des *Grubbs*-I-Präkatalysators **2b** abhebt. Durch <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionsmischung konnte anhand der charakteristischen Resonanz bei 31.8 ppm eindeutig der modifizierte *Grubbs*-II-Präkatalysator **74** identifiziert werden. Nach Flashchromatographie mit Cy/EE (8:1) erhält man **74** als orange-rotes, feinkristallines Pulver in 75 proz. Ausbeute.

Als letzten Schritt der Synthese zu einem *Hoveyda*-Präkatalysator mit redox-aktiver dynamischer Phasenmarkierung folgt die Umsetzung mit 2-Isopropoxystyrol und CuCl als Phosphinfänger in siedendem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> unter Standardbedingungen.<sup>[51]</sup> Nach einstündigem Erhitzen bei 40 °C ist in der chromatographischen Reaktionskontrolle nur noch der grün-braune Produktfleck zu detektieren. Nach chromatographischer Reinigung an Kieselgel erhält man **75** in Form eines grün-braunen Feststoffs in 85 proz. Ausbeute.



## 2.7 Cyclovoltammetrische Untersuchung von Präkatalysator **75**

Zur Bestimmung der Differenz zwischen den Redoxpotentialen der dynamischen Phasenmarkierung und dem Zentralatom des Katalysators **75** wurde dieser cyclovoltammetrisch vermessen.

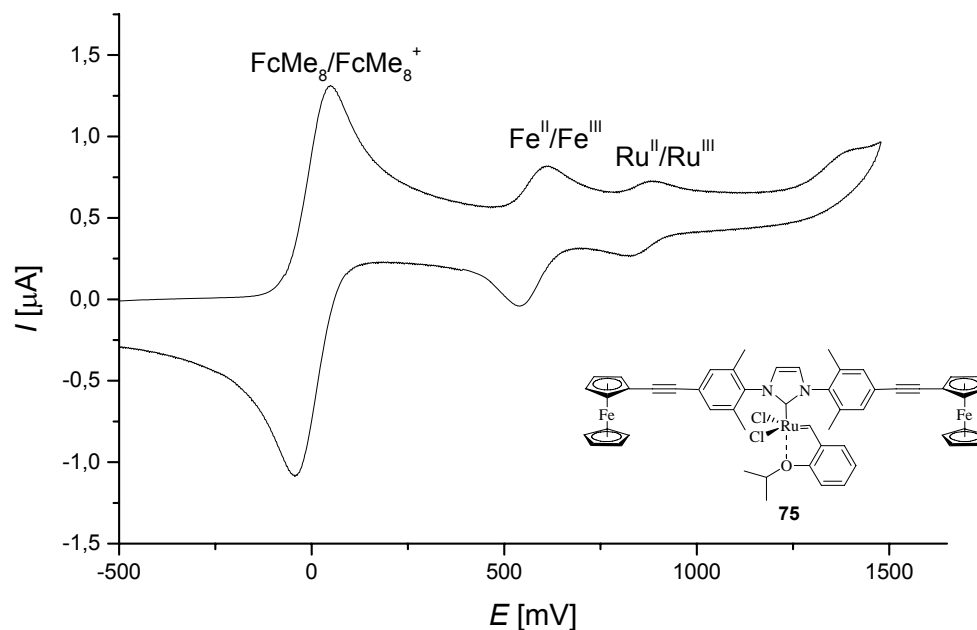
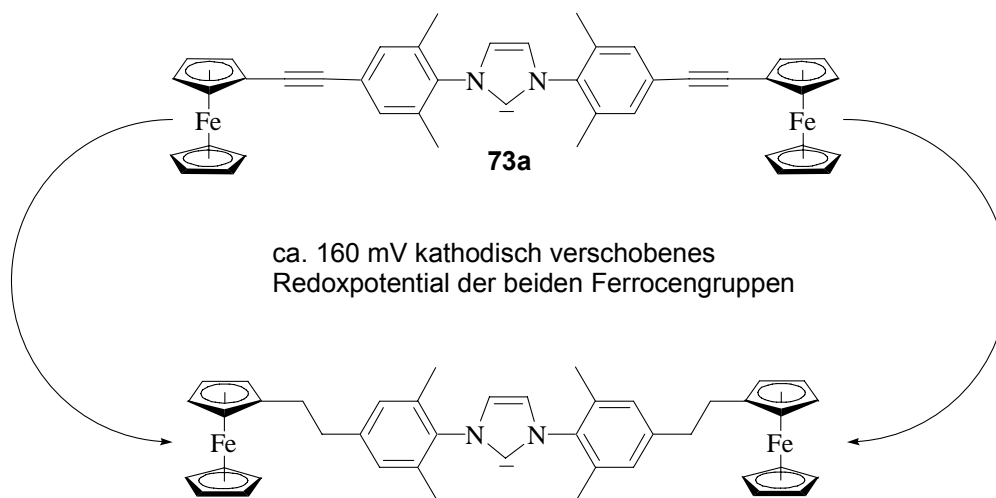


Abb.3: Cyclovoltammogramm von *Hoveyda*-Präkatalysator **75**;  $E_{1/2}(\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}) = 565 \text{ mV}$  (72 mV);  $E_{1/2}(\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}) = 843 \text{ mV}$  (60 mV), Referenz  $\text{FcMe}_8$  (-10 mV),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Das in Abb. 3 dargestellte Cyclovoltammogramm zeigt, neben dem hier verwendeten internen Standard Octamethylferrocen, die anodischen und kathodischen Spitzenpotentiale der beiden redoxaktiven Gruppen in *Hoveyda*-Präkatalysator **75**. Die Differenzen der anodischen und kathodischen Spitzenpotentiale betragen für die Eisenatome ( $\Delta E_p(\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}) = 72 \text{ mV}$ ) und für das Rutheniumatom ( $\Delta E_p(\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}) = 60 \text{ mV}$ ) und können somit als reversibel angesehen werden. Die Halbstufenpotentiale betragen für das Rutheniumatom ( $E_{1/2}(\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}) = 843 \text{ mV}$ ) und für die Eisenatome ( $E_{1/2}(\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}) = 565 \text{ mV}$ ). Somit besteht eine Potentialdifferenz zwischen den beiden unterschiedlichen redoxaktiven Zentren in **75** von  $\Delta E_{\text{Ru/Fc}} = 278 \text{ mV}$ . Dieser Abstand der Redoxpotentiale zwischen dem katalytisch aktiven Zentralmetall und der redoxaktiven, dynamischen Phasenmarkierung wurde aufgrund der in Abschnitt 2.2 aufgestellten Forderung als zu gering für einen

effektiven Einsatz von **75** als redoxschaltbaren Katalysator angesehen. Um diesem Problem aus dem Wege zu gehen, sollte ein dem Präkatalysator **75** analoger Komplex aufgebaut werden, dessen Linker zwischen Ferrocen und aromatischem Rest des NHC-Liganden jedoch nicht die einen Akzeptor-substituenten darstellende C,C-Dreifachbindung bilden sollte, sondern eine durch deren + I-Effekt Elektronendichte liefernde Ethylen (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)-Gruppe.



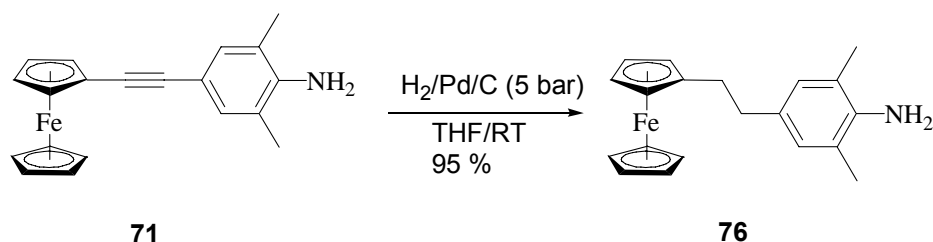
Durch dieses Vorgehen könnten zwei Effekte erzielt werden. Zum einem war bekannt, dass ein acetylenischer Substituent das Redoxpotential des betreffenden Ferrocens um ca. 160 mV gegenüber unsubstituiertem Ferrocen erhöht.<sup>[106]</sup> Somit könnte der Abstand der Redoxpotentiale zwischen redoxaktivem Schalter und Zentralmetall durch Verwendung eines Ethylen-Linkers erheblich vergrößert werden. Zum anderen stellt der in **75** verwendete Ligand **73a** ein durchkonjugiertes System dar, bei dem nicht auszuschließen ist, dass die Oxidation der Ferroceneinheiten Einfluss auf die katalytische Aktivität des Katalysators haben könnte.

Im System mit gesättigten Linker besteht jedoch diese Gefahr nicht, weil dort der Redoxprozess an den redoxaktiven Phasenmarkierungen vom Zentralmetall durch die beiden C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Linker abgekoppelt ist.

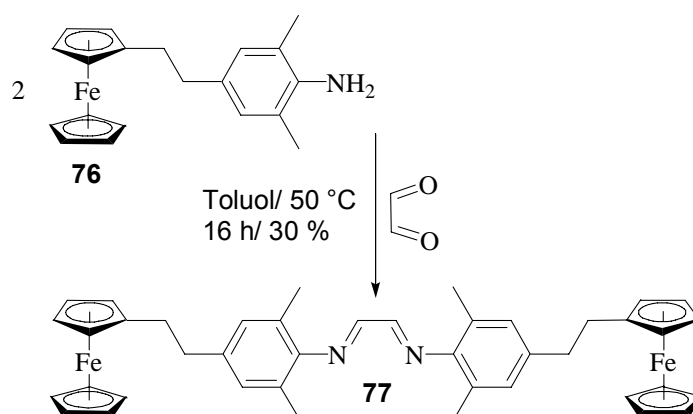
## 2.8 Aufbau des Imidazolium Chlorides mit gesättigtem Linker

### 2.8.1 Katalytische Hydrierung von Anilin **71**

Die katalytische Hydrierung von Anilin **71** am Palladium-Kontakt gelingt bei 5 bar H<sub>2</sub>-Druck und Raumtemp. in nahezu quantitativer Ausbeute.<sup>[107]</sup>

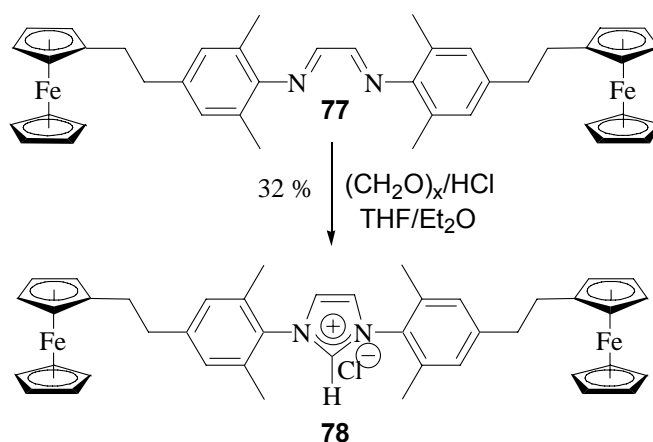


Unter Adaption der in Abschnitt 2.5 erarbeiteten Bedingungen zur Synthese des Ferrocen-funktionalisierten Diimins **72** (**71**→**72**), gelingt auch die Umsetzung von Anilin **76** zum senfgelben Diimin **77**. Allerdings beträgt die Ausbeute bei dieser Umsetzung nur 30 %. Auch eine Variation der Reaktionsbedingungen bringt, wie unter 2.5 schon erläutert, keine Erhöhung der Ausbeute, jedoch kann auch hier bei der chromatographischen Reinigung das nicht umgesetzte Anilin **76** fast vollständig wieder zurückgewonnen werden.



Auch die Umsetzung des so erhaltenen Diimins **77** zum Imidazolium Chlorid **78** verläuft im Vergleich zur Synthese von **73** (68 %) mit erheblich schlechterer Ausbeute (32 %). Außerdem ist für die Isolierung von **78** die Zugabe von Et<sub>2</sub>O zur Reaktionsmischung erforderlich, da in reinem THF

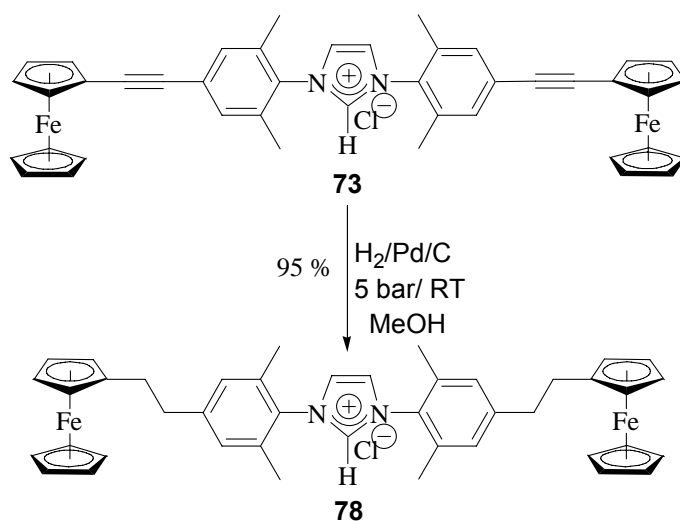
zwar dünnschichtchromatographisch eine Produktbildung nachweisbar ist, **78** jedoch keinerlei Kristallisationsneigung zeigt.



Durch die beschriebene Synthesesequenz (**71**→**78**) konnte eine kleine Menge des Imidazolium Chlorids **78** isoliert werden, jedoch in unbefriedigender Ausbeute. Für die Sequenz **71**→**78** erhält man eine Ausbeute von unter 10 %. Im Unterschied hierzu steht die erheblich bessere Ausbeute von ca. 45 % der Synthesesequenz **71**→**73**, welche bei der Synthese des Imidazolium Chlorids **73** mit acetylenischer Linkereinheit erhalten wurde.

### 2.8.2 Katalytische Hydrierung von Imidazolium Chlorid **73**

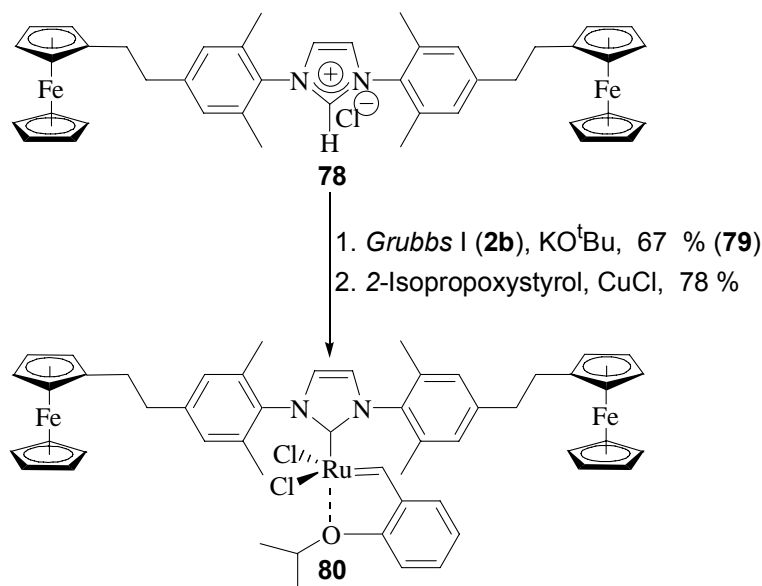
Um die schlechte Zugänglichkeit von **78** zu verbessern, wurde versucht, durch Hydrierung der beiden C,C-Dreifachbindungen im Imidazolium Chlorid **73** einen direkten und besseren Zugang zum Imidazolium Chlorid **78** zu eröffnen. Es war jedoch nicht völlig klar, wie sich die Imidazolium-funktionalität von **73** unter diesen Bedingungen verhält, da sie theoretisch über eine hydrierbare C,C-Doppelbindung verfügt. In freien, von Imidazolium Chloriden abgeleiteten, 2,3-Dihydro-1*H*-imidazol-2-ylidenen gehen diese C,C-Doppelbindungen für diese Funktionalitäten typische Reaktionen ein. So lassen sie sich z.B. mit Osmiumtetroxid osmylieren.<sup>[45e]</sup> Hydriert man Imidazolium Chlorid **73** in MeOH am Palladium-Kontakt mit 5 bar H<sub>2</sub>-Druck bei Raumtemp., erhält man jedoch in nahezu quantitativer Ausbeute das entsprechende Imidazolium Chlorid **78** mit gesättigtem Linker.



So gelang es durch Hydrierung von **73** einen erheblich besseren Zugang zu **78** zu eröffnen, so dass das NHC-Hydrochlorid **78** ebenfalls in einer Gesamtausbeute (**71**→**78**) von ca. 45 % zugänglich ist.

### 2.8.3 Aufbau des Hoveyda-Präkatalysators 80

Die Umsetzung von Imidazolium Chlorid **78** nach der bereits mehrfach mit Erfolg eingesetzten Eintopf-Methodik<sup>[86]</sup> und nachfolgende Überführung in den modifizierten Hoveyda-Präkatalysator **80** gelingt in einer Ausbeute von insgesamt 52 % (über beide Stufen gerechnet).



Das in Abb. 4 dargestellte Cyclovoltammogramm von Präkatalysator **80** belegt, dass das Redoxpotential der Ferroceneinheiten tatsächlich, wie vorher abgeschätzt,<sup>[106]</sup> um ca. 160 mV kathodischer wurde (**75**:  $E_{1/2}(\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}) = 565 \text{ mV}$ ; **80**:  $E_{1/2}(\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}) = 407 \text{ mV}$ ). Auffällig ist jedoch, dass das Redoxpotential des Rutheniumzentrums ebenfalls um ca. 100 mV kathodisch verschoben ist (**75**:  $E_{1/2}(\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}) = 843 \text{ mV}$ ; **80**:  $E_{1/2}(\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}) = 750 \text{ mV}$ ). Offensichtlich haben Veränderungen in der Peripherie des NHC-Liganden einen erheblichen Einfluss auf das Redoxpotential des Rutheniumzentrums und somit auf dessen Elektronenreichtum. Dies ist sehr erstaunlich, da zwischen der Ferroceneinheit und dem Rutheniummetall neun Bindungen liegen.

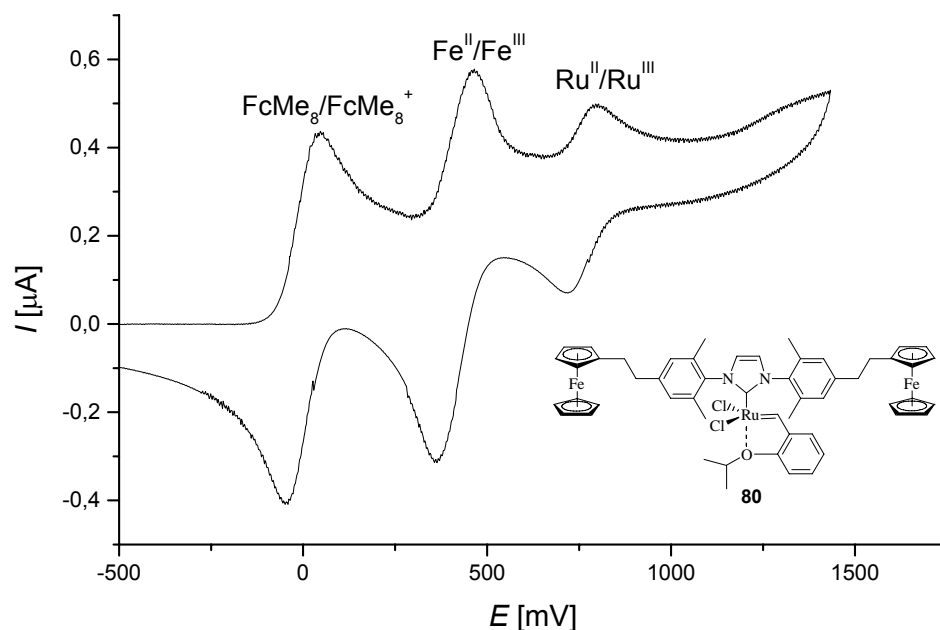


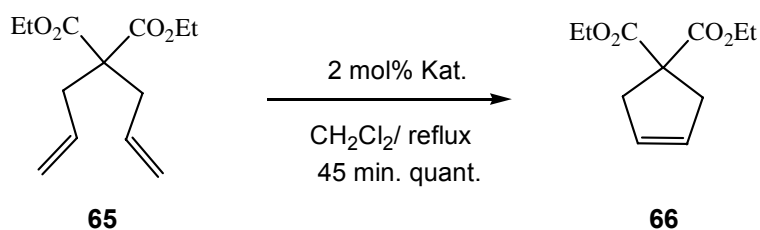
Abb. 4: Cyclovoltammogramm von Hoveyda-Präkatalysator **80**;  $E_{1/2}(\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}) = 407 \text{ mV}$  (91 mV);  $E_{1/2}(\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}) = 750 \text{ mV}$  (75 mV), Referenz  $\text{FcMe}_8$  (-10 mV),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Zwar ist klar, dass bei der Oxidation der beiden Ferrocengruppen in **75** zu den entsprechenden Ferrocenium-Ionen deren Elektronenzug über die acetylenischen Linker auf das Rutheniummetall weitergeleitet wird und somit ein anodischeres Redoxpotential des Rutheniummetalls (elektronenärmeres Metallzentrum) resultiert, dennoch hat uns dieses Phänomen sehr erstaunt, weshalb es genauer untersucht werden sollte. Die dabei erhaltenen Ergebnisse werden in einem eigenen Kapitel (3) vorgestellt.

Trotz der kleiner als erwartet ausgefallenen Potentialdifferenz zwischen dem katalytisch aktiven Zentralmetall und der redoxaktiven Phasenmarkierung (abgeschätzt: 438 mV, tatsächlich: 343 mV) könnte diese Differenz für eine effektive Redoxschaltung ausreichend sein. Vor allem der zweite beabsichtigte Effekt, die Entkopplung der redoxaktiven Phasenmarkierung vom Rutheniumzentrum, konnte auf diese Weise realisiert werden.

## 2.9 Katalyse-Test mit den *Hoveyda*-Präkatalysatoren **75** und **80**

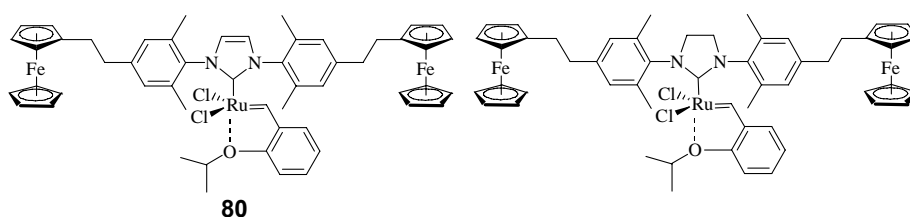
Zum Testen der katalytischen Aktivität der beiden vorgestellten redoxdaktiv markierten *Hoveyda*-Präkatalysatoren **75** und **80** wurde die RCM des Standardtestssubstrates Diallylmalonsäurediethylester (**65**) in Gegenwart von 2 mol % des betreffenden Präkatalysators in refluxierendem Dichlormethan durchgeführt.



Zur Untersuchung des Umsatzes der katalytischen Reaktionen wurde nach 45 Minuten jeweils eine Probe entnommen, welche <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch untersucht wurde. Die Spektren zeigen nahezu quantitativen Umsatz zum Ringschluss-Produkt (**66**), wodurch deutlich wird, dass beide Präkatalysatoren **75** und **80** eine den unsubstituierten Systemen vergleichbare Reaktivität besitzen.<sup>[52c]</sup>

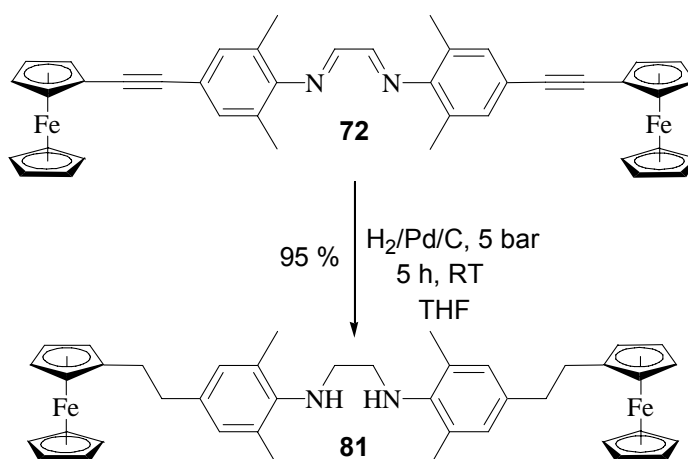
## 2.10 Synthese eines redoxaktiv, dynamisch phasenmarkierten *Hoveyda*-Präkatalysators mit gesättigten NHC-Ligand

Neben den *Hoveyda*-Präkatalysatoren, welche den ungesättigten NHC-Liganden tragen, sollten im Weiteren Präkatalysatoren mit der gesättigten NHC-Variante aufgebaut werden, da wie bereits erwähnt, nur dieses Design von *Hoveyda*-Präkatalysatoren in der Literatur beschrieben wird.

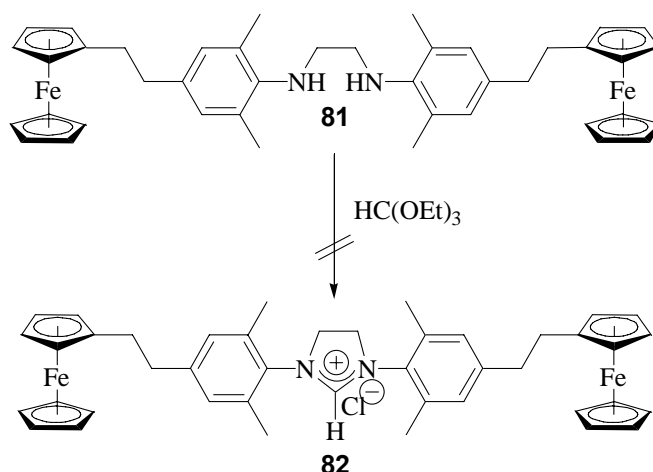


Schema 4: Dynamisch markierte *Hoveyda*-Präkatalysatoren mit gesättigtem und ungesättigtem NHC-Liganden.

Hierzu wurde zunächst das in 2.5 vorgestellte Diimin **72** am Palladium-Kontakt mit 5 bar  $H_2$ -Druck hydriert.



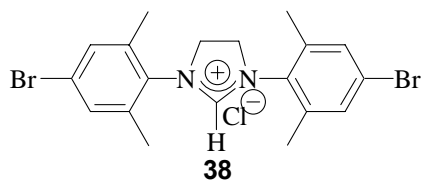
Auch diese Hydrierung (**72**→**81**) verläuft in nahezu quantitativen Ausbeuten. Diamin **81** lässt sich nach Filtration über Kieselgur und Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. analysenrein erhalten. Die Cyclisierung von **81** zum Imidazolidinium Chlorid **82** gelingt jedoch nicht. Bereits nach kurzem Erhitzen des Diamins **81** in  $HC(OEt)_3$  lässt sich dünnschichtchromatographisch ein komplexes Produktgemisch detektieren.



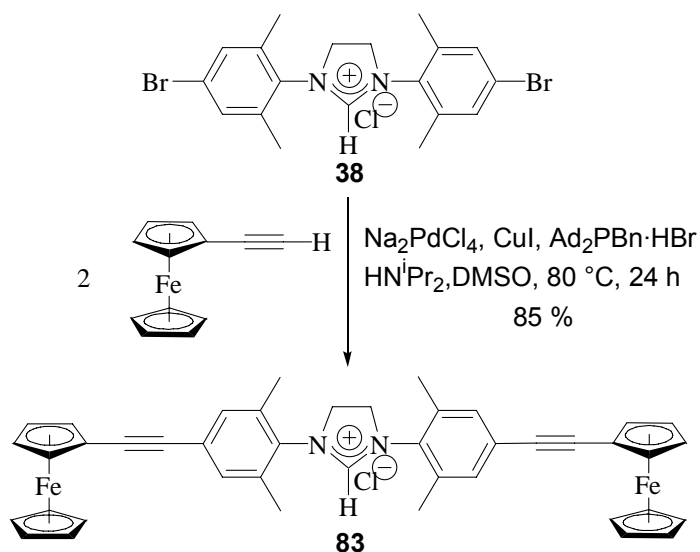
Alle Versuche der Cyclisierung von **81** zum entsprechenden Imidazolidinium Chlorid **82**, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, führten ausschließlich zu Zersetzungsprodukten. Hierbei wurden, analog der Cyclisierung des Diamins **50** (Kapitel 1.7), neben unterschiedlichen Reaktionszeiten auch verschieden hohe Reaktionstemperaturen getestet. Auch der Einsatz des Diammoniumsalzes **81·2HCl** führte zu keinem Erfolg.  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen der Reaktionsmischungen lassen keine Rückschlüsse auf die Bildung von **82** zu. Selbst ein Arbeiten unter Schutzgas führt nicht zur gewünschten Cyclisierung von **81** zu **82**. Da sich Imidazolidinium Chlorid **82** unter keiner der hier angewandten Bedingungen aus **81** cyclisieren lässt, wurde nach einer anderen Möglichkeit der Synthese von **82** gesucht.

### 2.10.1 Synthese durch *Sonogashira*-Reaktion

Da **81** nicht zum Imidazolidinium Chlorid **82** cyclisiert werden konnte, lenkte die Suche nach einem geeigneten Syntheseverfahren das Interesse erneut auf das Imidazolidinium Chlorid **38**.

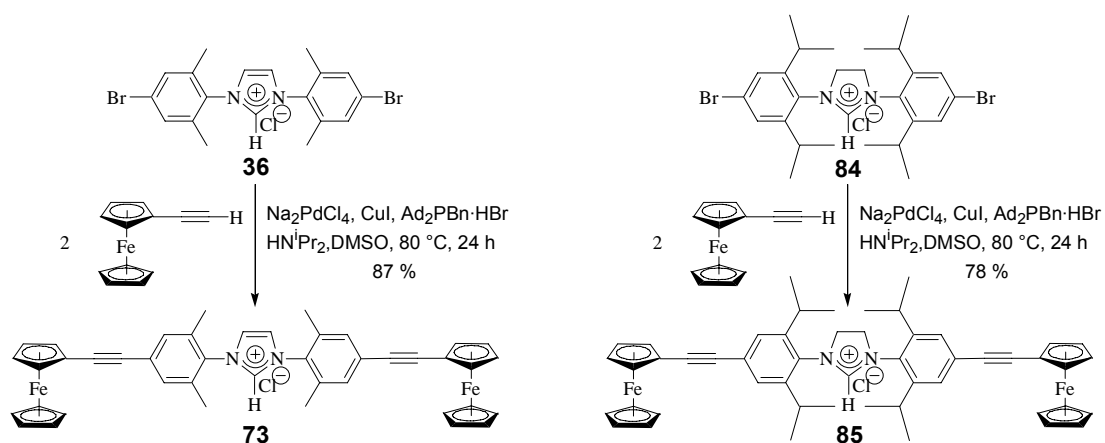


Zwar unterliegt, wie bereits ausgiebig erläutert, die Umsetzung solcher Substrate erheblichen Einschränkungen. Einer Umsetzung mit Ethynylferrocen (**70**), welches elektronisch dem in *Sonogashira* Reaktionen allgemein reaktiven Phenylacetylen sehr ähnlich ist, wurden allerdings bessere Chancen eingeräumt als mit dem Propargylamin **40**. Die *Sonogashira*-Kupplung von Imidazolidinium Chlorid **38** mit Ethynylferrocen (**70**) wurde in DMSO mit dem bereits bekannten Katalysatorsystem ( $\text{Na}_2\text{PdCl}_4/\text{CuI}/\text{Ad}_2\text{PBn}$ ) durchgeführt. Nach Extraktion der Reaktionsmischung mit  $\text{CHCl}_3$  und chromatographischer Reinigung der evaporierten  $\text{CHCl}_3$ -Phase konnte das Imidazolidinium Chlorid **83** in hoher Reinheit und 85 proz. Ausbeute erhalten werden.



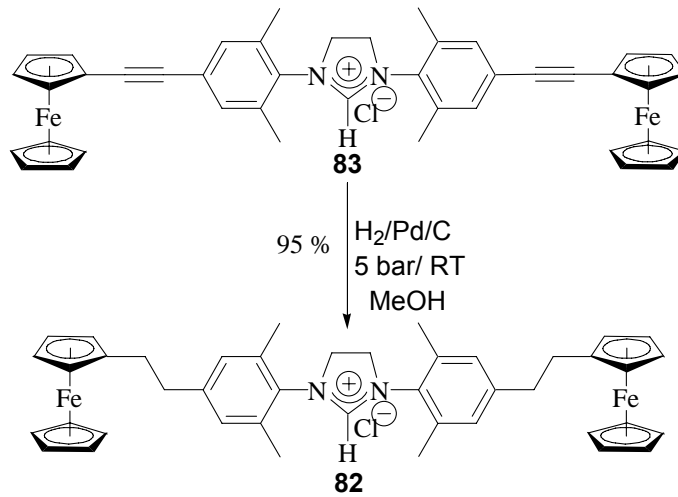
Der Aufbau durch Palladium vermittelte Kreuzkupplungsreaktion des NHC-Hydrochlorides **83** liefert erheblich verbesserte Ausbeuten als die oben beschriebene Synthese von **73** und **78** aus den Ferrocen-funktionalisierten Anilinen **71** und **76**. Der Aufbau aus den Anilinen **71** und **76** liefert Ausbeuten von ca. 45 %, bei der nachträglichen Funktionalisierung des Imidazolidinium Chlorids **38** mit Ethinylferrocen (**70**) lässt sich fast die doppelte Ausbeute von 85 % realisieren. Der größte Vorteil dieser Synthesemethode besteht darin, dass zum Aufbau des Imidazolidinium Chlorids **38** die literaturbekannten, synthetisch trivialen und gute Ausbeuten liefernden Standardmethoden<sup>[70]</sup> verwendet werden können. Die dynamische Phasenmarkierung wird nach dieser Methodik erst an das „fertige“ Imidazolidinium Chlorid **38** in sehr hohen Ausbeuten angeknüpft, so dass die Ferrocenverbindung erst am Ende der Synthese mit hoher Effizienz eingesetzt werden kann.

Um die Leistungsfähigkeit dieser Methode zu testen, wurde sie auf zwei weitere NHC-Hydrochloride angewendet. Zum einem auf das 2,6-Diisopropylanaloge Imidazolidinium Chlorid **84** und zum anderen auf das ungesättigte Analogon von **38** (Imidazolium Chlorid **36**), welches nach erfolgreicher Kupplung das bereits bekannte Imidazolium Chlorid **73** liefert.



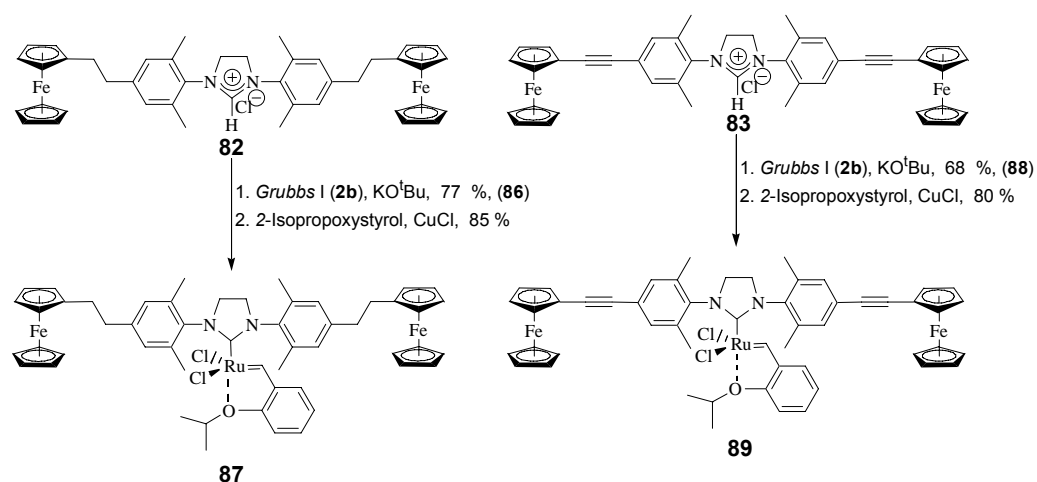
Beide Umsetzungen verlaufen mit guten Ausbeuten. Imidazolidinium Chlorid **84** lässt sich in 78 % und Imidazolium Chlorid **36** in 87 % Ausbeute zu den angestrebten Kupplungsprodukten **73** und **85** umsetzen. Dies stellt für das Imidazolium Chlorid **73** fast eine Verdopplung der Gesamtausbeute im Vergleich zum Aufbau aus dem Anilin **71** dar. Mit Hilfe dieser effizienten Methode lassen sich die geforderten Ferrocen-funktionalisierten NHC-

Hydrochloride **73** und **83** problemlos auch in größeren Mengen darstellen, welche dann durch Hydrierung am Palladium-Kontakt in die entsprechenden Derivate mit gesättigtem Linker **78** und **82** überführbar sind.



### 2.10.2 Umsetzung der Imidazolidinium Chloride **82** und **83**

Die in 2.10.1 vorgestellten Imidazolidinium Chloride (**82**, **83**) wurden in der bekannten zweistufigen Synthesesequenz<sup>[85, 86, 51]</sup> in guten Ausbeuten zu den entsprechenden *Hoveyda*-Präkatalysatoren (**87**, **89**) umgesetzt.



Von beiden *Hoveyda*-Präkatalysatoren (**87**, **89**) wurden zur Bestimmung der Redoxpotentiale Cyclovoltammogramme angefertigt. In Abb. 5 ist das Cyclovoltammogramm von Präkatalysator **87** (gesättigter Linker) veranschaulicht, aus welchem sich die Redoxpotentiale zu  $E_{1/2}(\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}) = 410 \text{ mV}$  und  $E_{1/2}(\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}) = 847 \text{ mV}$  bestimmen lassen.

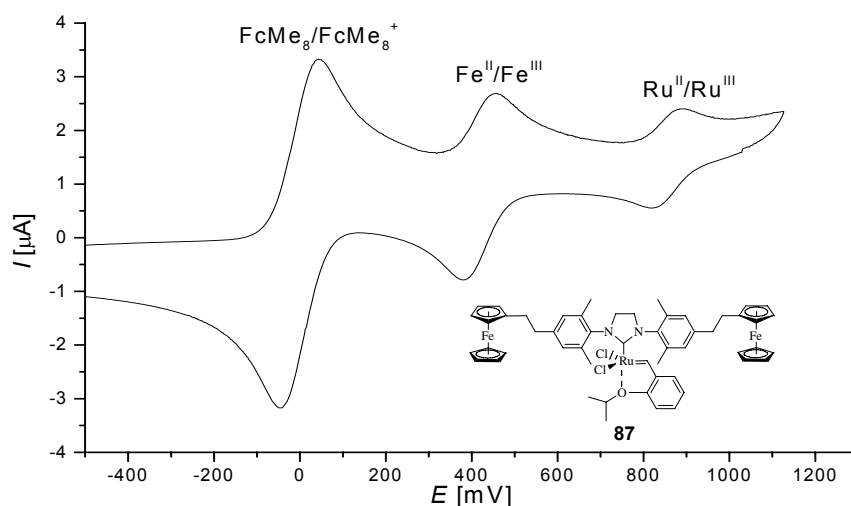
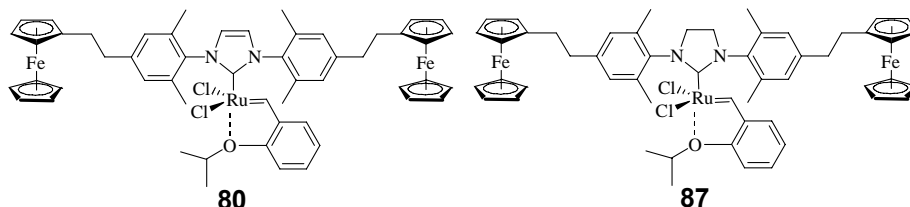


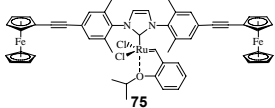
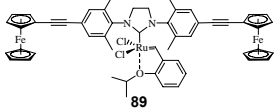
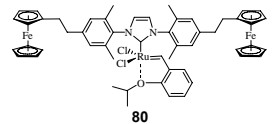
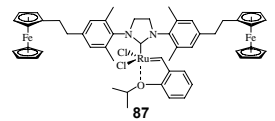
Abb. 5: Cyclovoltammogramm von *Hoveyda*-Präkatalysator **87**;  $E_{1/2}(\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}) = 410 \text{ mV}$  (70 mV);  $E_{1/2}(\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}) = 847 \text{ mV}$  (60 mV), Referenz  $\text{FcMe}_8$  (-10 mV),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Das Redoxpotential der Ferroceneinheiten in **87** ist damit im Rahmen der Fehlergenauigkeit exakt gleich mit dem der Ferroceneinheiten im *Hoveyda*-Präkatalysator **80** (**80**:  $E_{1/2}(\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}) = 407 \text{ mV}$ ; **87**:  $E_{1/2}(\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}) = 410 \text{ mV}$ ).



Dies ist auch nicht weiter verwunderlich, da es sich um exakt gleiche Molekülfragmente handelt. Interessant ist jedoch, dass das Redoxpotential des Rutheniumzentrums in **87** mit 847 mV erheblich anodischer liegt als beim *Hoveyda*-Präkatalysator **80** (750 mV). Dieses Ergebnis ist deshalb so überraschend, da in Präkatalysator **80** der ungesättigte NHC-Ligand mehr Elektronendichte auf das Zentralmetall überträgt als in **87** der gesättigte. Diese Erkenntnis steht im klaren Widerspruch zur der in der Literatur vertretenen Meinung.<sup>[4c, 36b]</sup> Wie bereits erwähnt, werden die elektronischen Eigenschaften einer Vielzahl NHC-Liganden in einem eigenen Kapitel 3 untersucht. Für das Vorhaben, einen Katalysator mit redoxaktiver Phasenmarkierung zu entwickeln, in welchem die Redoxpotentiale der dynamischen Phasenmarkierung und des Zentralmetalls möglichst weit auseinander liegen, ist dieser überraschende Effekt jedoch von Vorteil, da jetzt eine Differenz von  $E_{\text{Ru}/\text{Fc}} = 437 \text{ mV}$  besteht.

In unten stehender Tabelle sind alle Redoxpotentiale der vier vorgestellten redoxaktiv, dynamisch phasenmarkierten *Hoveyda*-Präkatalysatoren (**75**, **80**, **87**, **89**) zusammengefasst, eine Diskussion der Ergebnisse findet in Kapitel 3 statt.

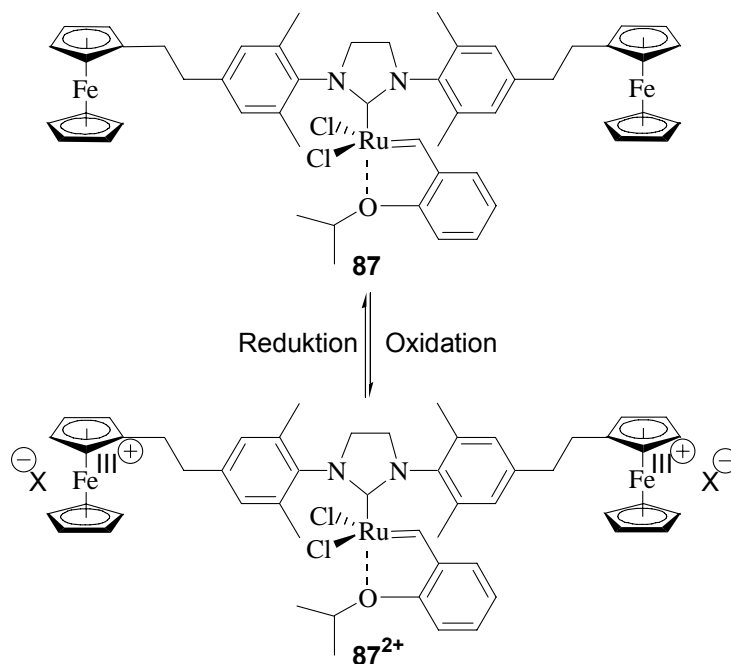
Verbindung	$E_{1/2}$ (Fe <sup>II</sup> /Fe <sup>III</sup> ) [mV]	$E_{1/2}$ (Ru <sup>II</sup> /Ru <sup>III</sup> ) [mV]	$\Delta E_{\text{Fe/Ru}}$ [mV]
	565	843	278
	568	935	367
	407	750	347
	410	847	437

Tab1: Redoxpotentiale der *Hoveyda*-Präkatalysatoren **75**, **80**, **87** und **89**.

## 2.11 Anwendung des *Hoveyda*-Präkatalysators **87**

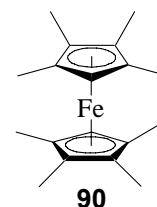
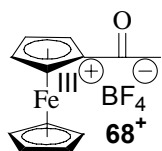
Nun sollte mit Hilfe von **87** das Konzept der dynamischen Phasenmarkierung, also das reversible Schalten zwischen den beiden Zuständen (unpolar, polar), demonstriert werden. Hierzu wurde untersucht, ob es durch Oxidation von **87** zu **87**<sup>2+</sup> während einer Katalysereaktion möglich ist, die katalytischen Transformation zu beenden („ausschalten“) und anschließend durch Reduktion von **87**<sup>2+</sup> zu **87** wieder zu starten („einzuschalten“). Als Lösungsmittel für dieses Experiment wurde Toluol gewählt, da es zum einem für die Olefinmetathese ein ausgezeichnetes

Lösungsmittel darstellt und zum anderen unpolar genug erschien, so dass die oxidierte Spezies des Katalysators  $87^{2+}$  vollständig ausfallen sollte.



Schema 4: Dynamisches Schalten zwischen den beiden Zuständen  $87$  und  $87^{2+}$ .

Als Oxidationsmittel wurde Acetylferrocenium–Tetrafluoroborat ( $68^+$ ) gewählt, welches nach Oxidation des Katalysators selbst als Acetylferrocen ( $68$ ) in Lösung verbleiben und sich gegenüber der katalytischen Reaktion invariant verhalten sollte. Sein Redoxpotential bei 730 mV liegt ausreichend anodisch über dem der redoxaktiven Schalter, um annähernd quantitative Oxidation der Ferrocengruppen in  $87$  zu erreichen, aber auf der anderen Seite genügend kathodisch, um unerwünschte Nebenreaktionen mit dem Ru(II)-Zentrum auszuschließen. Zur Reduktion von  $87^{2+}$  sollte das bereits als interner Standard bekannte Octamethylferrocen ( $90$ ) dienen. Dessen Redoxpotential liegt mit -10 mV ausreichend kathodisch, so dass quantitative Reduktion der beiden Ferrocenium-Ionen in  $87^{2+}$  zu erwarten ist. Nach der Reaktion sollte sich  $90^+$  ebenfalls gegenüber der Olefinmetathese invariant verhalten bzw. das katalytisch aktive Zentrum nicht beeinflussen.



### 2.11.1 Durchführung der Schaltexperimente

Zur Untersuchung der Effektivität der Schaltvorgänge wurden zwei identische Katalysereaktionen angesetzt. Eine, die „ungestört“ abreagieren konnte, und eine, bei der im Verlaufe der katalytischen Reaktion das dynamische Schalten getestet werden sollte. Der Reaktionsverlauf wurde mittels Gaschromatographie verfolgt. Als Testsubstrat diente *N,N*-Diallyl-toluol-4-sulfonamid (**91**)<sup>[116]</sup> (0.2 mmol/20 mL) welches in Gegenwart von 1 mol% **87** umgesetzt wurde.

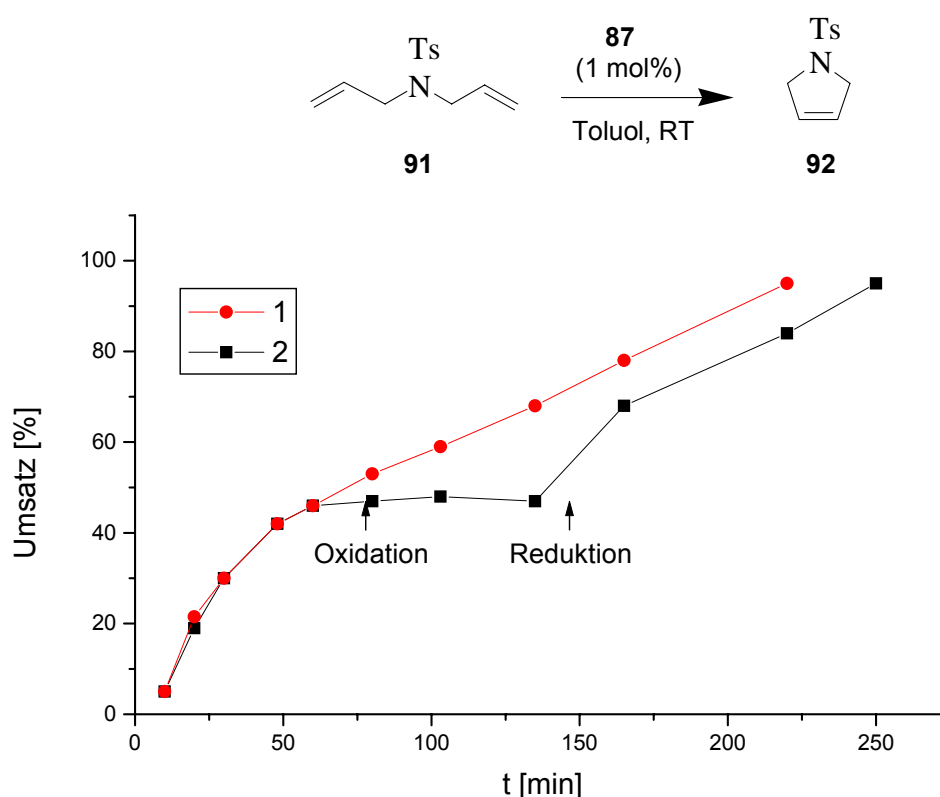


Abb. 6: Die Umsatz-Zeit-Kurven für die RCM von *N,N*-Diallyl-toluol-4-sulfonamid (**91**) mit **87**; Kurve 1 ungestört, Kurve 2 mit dynamischer Schaltung, Bestimmung der Umsätze per Gaschromatographie.

Der Kurvenverlauf 1 in Abb. 6 belegt den ungestörten Verlauf der Katalysereaktion. In einem zweiten, vollkommen identischen Ansatz (Kurve 2) wurde nach 60 Minuten das Oxidationsmittel **68**<sup>+</sup> zugegeben (0.4 mL; 0.01 M Lösung; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Am Verlauf der Umsatz-Zeit-Kurve ist erkennbar, dass die katalytische Umwandlung sofort beendet wird. Ganz offensichtlich fällt

der Katalysator **87** nach Oxidation zu  $87^{2+}$  quantitativ aus dem Lösungsmittel aus. Um zu testen, ob die Katalysereaktion wieder reaktiviert werden kann, folgt nach 135 Minuten die Zugabe des Reduktionsmittels **90** (0.4 mL; 0.01 M Lösung; Toluol). Unmittelbar danach startet die unterbrochene katalytische Transformation erneut. Die Reduktion von  $87^{2+}$  zu **87** überführt den Katalysator zurück in die Reaktionslösung. In Erweiterung des Experimentes aus Abb. 6 sollte versucht werden, dieses Schaltexperiment während eines Katalysezyklus zweimal durchzuführen. Das Experiment wurde der Einfachheit halber in einem NMR-Röhrchen durchgeführt. Die zugesetzten und während des Schaltvorganges entstehenden paramagnetischen Substanzen sollten, da sie nur eine sehr geringe Löslichkeit in dem für dieses Experiment verwendeten Lösungsmittel  $C_6D_6$  besitzen, die Qualität der Messung nicht sonderlich stören. Durch die doppelt so hohe Eduktkonzentration (0.02 mmol/1 mL) verläuft die katalytische Reaktion schneller, so dass mit einer deutlich geringeren Katalysatorkonzentration von 0.2 mol% gearbeitet werden muss. Als Testsubstrat diene wiederum *N,N*-Diallyl-toluol-4-sulfonamid (**91**). Die Redoxreagentien  $68^+$  und **90** wurden als Lösungen in  $CDCl_3$  ( $68^+$ ; 0.1 mL;  $8 \cdot 10^{-4}$  M) und in  $C_6D_6$  (**90**; 0.1 mL;  $8 \cdot 10^{-4}$  M) zugegeben.

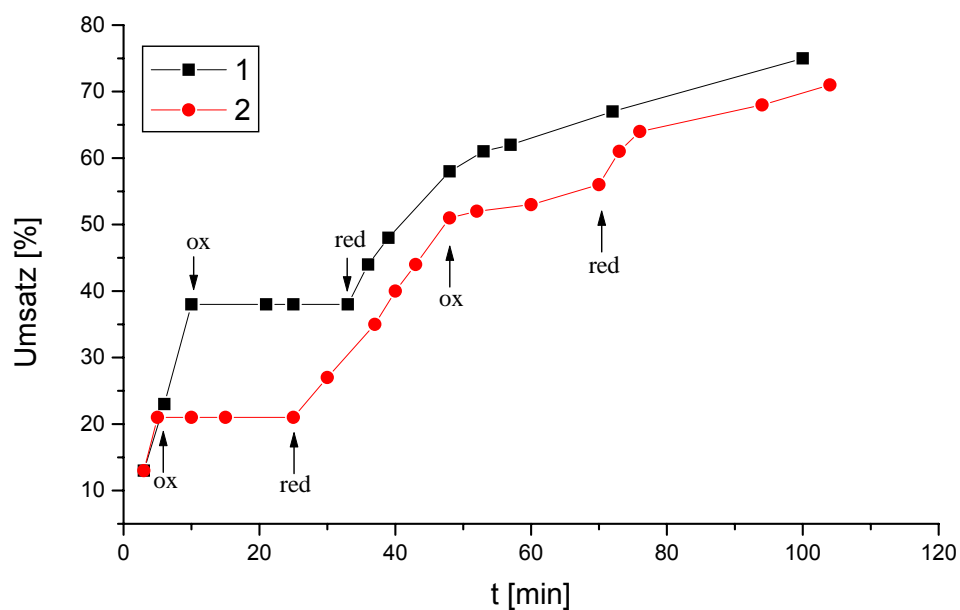


Abb. 7: Die Umsatz-Zeit-Kurven für die RCM von *N,N*-Diallyl-toluol-4-sulfonamid (**91**) mit **87**; Kurve 1: ein Schaltvorgang, Kurve 2: zwei Schaltvorgänge, Bestimmung der Umsätze per NMR-Spektroskopie.

Die beiden Umsatz-Zeit Kurven, die in Abb. 7 zu sehen sind, bestätigen zunächst einmal die Ergebnisse des Experimentes aus Abb. 6. Kurve 1, bei deren zugehörigem Experiment ein „Schaltvorgang“ durchgeführt wurde, zeigt analog zu Abb. 6, dass nach Oxidation von **87** zu **87<sup>2+</sup>** die katalytische Umwandlung sofort beendet wird und nach Reduktion (**87<sup>2+</sup>**→**87**) diese unmittelbar erneut startet. Da die katalytische Reaktion wegen der höher konzentrierten Lösung schneller abläuft, wurde die Reaktion im wesentlich steileren Bereich der Umsatz-Zeit Kurve unterbrochen. Bei Kurve 2 verläuft der erste „Schaltvorgang“ ebenfalls mit großer Effektivität, bei der zweiten Oxidation („Ausschalten“) wird die katalytische Reaktion jedoch nicht komplett gestoppt, sondern nur gebremst. Nach Zugabe des Reduktionsmittels **90** kehrt auch hier unverzüglich die vorher vorhandene katalytische Aktivität zurück. Dass bei der zweiten Oxidation die katalytische Aktivität nicht völlig verschwindet, liegt an den besonderen Umständen dieses Experimentes. Durch die sehr geringen Volumina des verwendeten NMR-Röhrchens wurde bei der zweiten Oxidation (Ausschalten) durch die Zugabe des Oxidationsmittels **68<sup>+</sup>** als Lösung in  $\text{CDCl}_3$  wahrscheinlich die Polarität des Reaktionsmediums ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) soweit erhöht, so dass ein Teil des Katalysators nach der Oxidation in Lösung verblieb. Hierdurch ließe sich die verbliebene Restaktivität erklären. Dennoch zeigt auch dieses Experiment eindeutig die Leistungsfähigkeit des hier vorgestellten Konzeptes, in welchem es durch dynamische Phasenmarkierung möglich wurde, die katalytische Aktivität der betreffenden Katalysatoren zu modulieren.

## 2.12 UV-VIS-spektroskopische Untersuchung des Redox-Prozesses

Eine weitere Möglichkeit zur Beobachtung des „Schaltvorganges“ stellt die UV-VIS-Spektroskopie dar. Hierzu wurde zunächst ein UV-VIS-Spektrum des Präkatalysators **87** in Toluol ( $1 \cdot 10^{-5}$  M) aufgenommen.

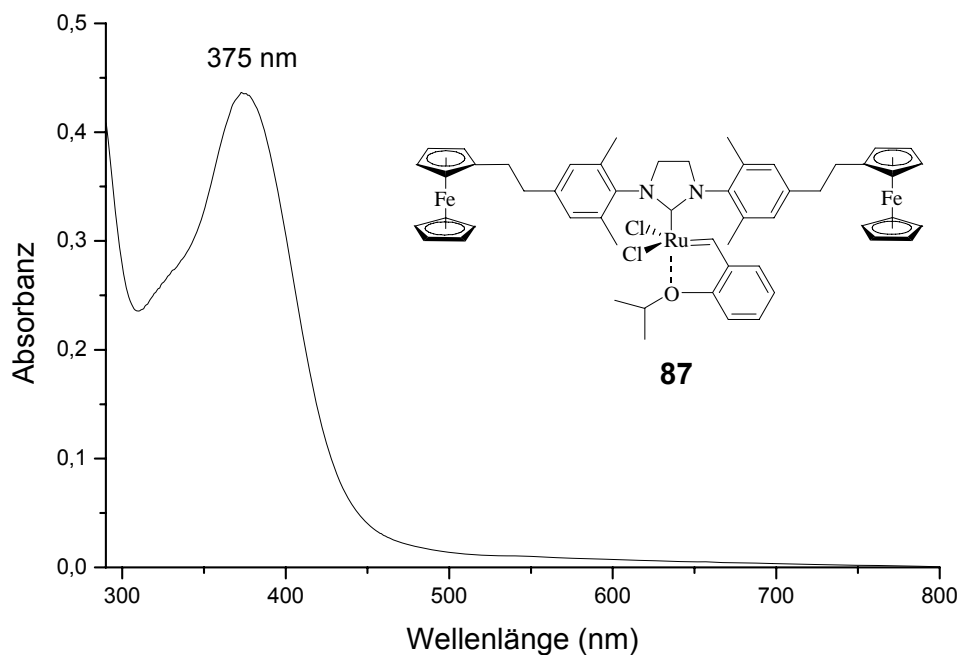


Abb. 8: UV-VIS-Spektrum von Präkatalysator **87** in Toluol [ $1 \cdot 10^{-5}$  M].

Das UV-VIS-Spektrum von **87** zeigt eine intensive Bande bei 375 nm ( $\epsilon = 10850$  L/mol·cm). Da bei der Oxidation des Katalysators **87** ( $\rightarrow \mathbf{87}^{2+}$ ) mit Acetylferrocenium-Tetrafluoroborat (**68**<sup>+</sup>) neben dem oxidierten Katalysator **87**<sup>2+</sup>, Acetylferrocen (**68**) entsteht, wurde auch hiervon ein UV-VIS-Spektrum in Toluol aufgenommen.

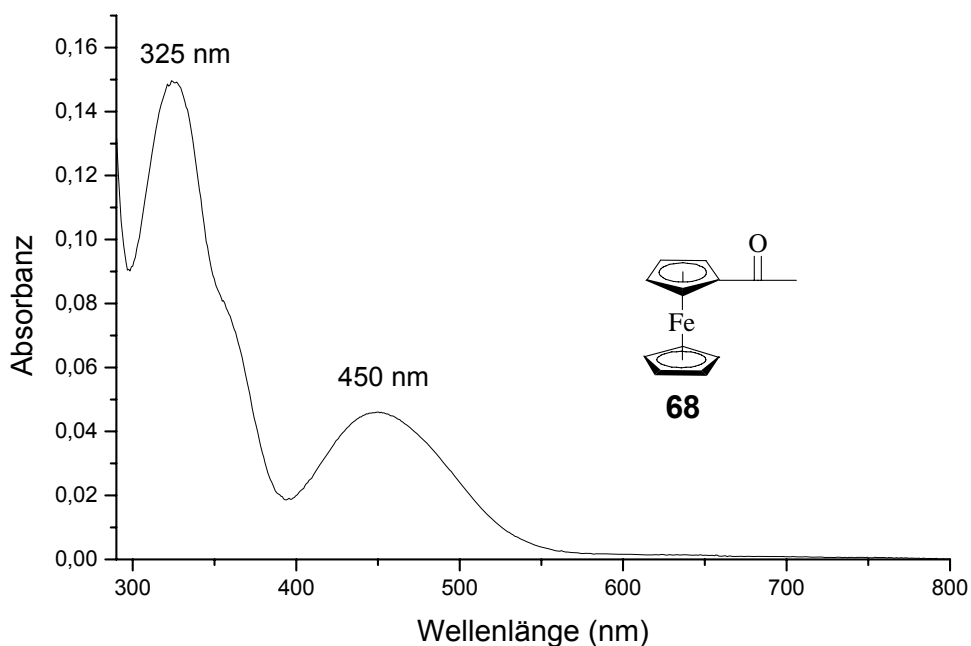


Abb. 9: UV-VIS-Spektrum von Acetylferrocen (**68**) ca. [ $1 \cdot 10^{-4}$  M].

Das UV-VIS-Spektrum von Acetylferrocen (**68**) zeigt ein für Ferrocenderivate typisches Erscheinungsbild. Das Spektrum weist zwei schwache Banden bei 325 nm ( $\epsilon = 1190$  L/mol·cm) und bei 450 nm ( $\epsilon = 470$  L/mol·cm) auf, welche beide d-d-Übergängen am Eisen zugeordnet werden können.<sup>[108, 109]</sup>

Die UV-VIS-spektroskopische Untersuchung des Redoxprozesses sollte das Verschwinden der Katalysatorbande bei 375 nm und das Entstehen der Acetylferrocenbanden bei 325 nm und 450 nm zeigen.

Gibt man zu einer Lösung von Präkatalysator **87** eine Spatelspitze Acetylferrocenium-Tetrafluoroborat (**68**<sup>+</sup>) und nimmt anschließend alle 10 s ein Spektrum auf, so erhält man unten stehende Spektrenschar.

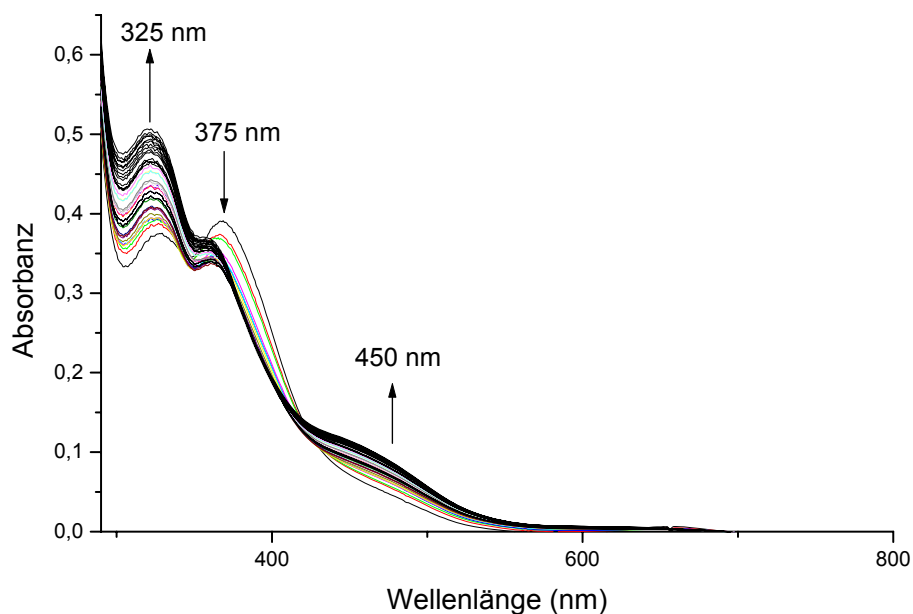


Abb. 10: UV-VIS-Spektrenschar der Oxidation von Präkatalysator **87** mit Acetylferrocenium-Tetrafluorobrat (**68<sup>+</sup>**) in Toluol.

Die in Abb. 10 gezeigte Spektrenschar zeigt deutlich die Abnahme der zum Präkatalysator **87** gehörenden Absorbanz bei 375 nm sowie die Zunahme der zu Acetylferrocen (**68**) gehörenden Absorbanzen bei 325 nm und 450 nm. Noch eindrucksvoller lässt sich die Änderung der Absorbanz im Verlaufe des Redoxprozesses mit Hilfe einer Differenzspektrenschar (Abb. 11) veranschaulichen. Zu dieser Spektrenschar gelangt man, wenn man die Absorbanzen des UV-VIS-Spektrums von Katalysator **87** (Abb. 8) von den Absorbanzen der UV-VIS-Spektrenschar der aufgenommenen Oxidation (Abb. 10) subtrahiert. Bei dieser Darstellung ist viel deutlicher die Abnahme der Absorbanz bei 375 nm (alle Bereiche kleiner Null nehmen ab, alle Bereiche größer Null nehmen zu) und die Zunahme der Absorbanzen von Acetylferrocen (**68**) (325 nm, 450 nm) zu erkennen.

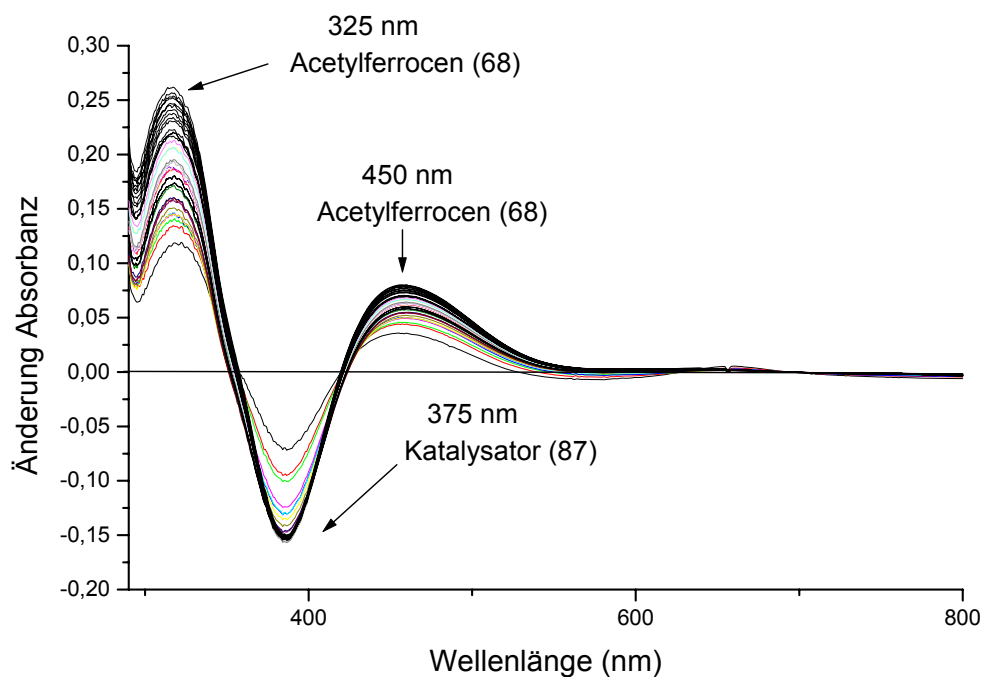


Abb. 11: Differenzspektrenschär der Oxidation von **87** mit Acetylferrocenium-Tetrafluoroborat (**68<sup>+</sup>**).

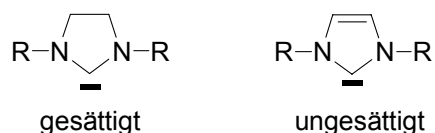
### Fazit

Im Verlaufe dieses Kapitels konnte gezeigt werden, dass ein effektiver Zugang zu den redoxaktiv, dynamisch markierten *Hoveyda*-Präkatalysatoren (**75**, **80**, **87**, **89**) erarbeitet werden konnte. Hierbei wurden durch Anknüpfung der Ferrocenderivate als redoxaktive Gruppen direkt an die nach Standardverfahren dargestellten NHC-Hydrochloride die redoxaktiv markierten NHC-Hydrochloride (**73**, **78**, **82**, **83**) im Multigramm-Maßstab zugänglich. Mit Hilfe dreier unterschiedlicher experimenteller Methoden, der Gaschromatographie, der NMR-Spektroskopie und der UV-VIS-Spektroskopie, gelang es, das Konzept der dynamischen Phasenmarkierung zu demonstrieren.<sup>[117]</sup> Die Schaltvorgänge ( $\mathbf{87} \leftrightarrow \mathbf{87}^{2+}$ ) verlaufen vollkommen reversibel und mit großer Effizienz, so dass es möglich wurde, die RCM von *N,N*-Diallyl-toluol-4-sulfonamid (**91**) durch Oxidation von **87** zu beenden und nach Reduktion von **87<sup>2+</sup>** erneut ohne Verminderung der katalytischen Aktivität zu starten.<sup>[117]</sup>

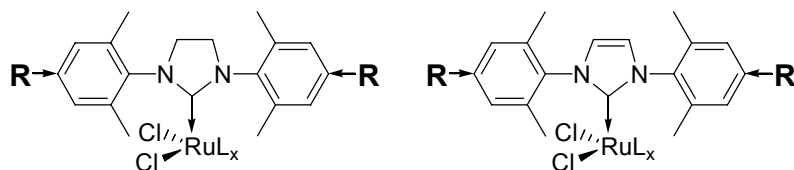
### 3 Untersuchung der elektronischen Eigenschaften von NHC-Liganden

Wie bereits im vorangehenden Kapitel angedeutet, sollen die überraschenden Effekte, welche die dort vorgestellten NHC-Liganden (**73**, **78**, **82**, **83**) auf das Redoxpotential der korrespondierenden Komplexe (**75**, **80**, **87**, **89**) ausüben, genauer untersucht werden. Durch diese Untersuchungen sollten Antworten auf drei Fragestellungen, die im vorangehenden Kapitel deutlich wurden, gefunden werden.

1. Zeigen die beiden Varianten der NHC-Liganden (gesättigt, ungesättigt) in Komplexen des *Grubbs*- und des *Hoveyda*-Typs unterschiedliche  $\sigma$ -Donoreigenschaften?



2. Welchen Einfluss üben Substituenten (R) in den *para*-Positionen am Aromaten des NHC-Liganden auf das Redoxpotential der korrespondierenden Komplexe aus?



3. Zeigen *Hoveyda*-Präkatalysatoren, welche unterschiedliche Redoxpotentiale aufweisen, auch unterschiedliche katalytische Aktivitäten?

Zunächst soll jedoch ein Überblick über den in der Literatur dokumentierten Wissensstand gegeben werden.

### 3.1 Spektroskopische und theoretische Untersuchungen der Ligandeneigenschaften von *N*-Heterocyclischen Carbenen

NHC-Liganden werden in der Literatur oft als Phosphinmimetika mit größeren  $\sigma$ -Donoreigenschaften beschrieben.<sup>[45, 46e]</sup> Des Weiteren bieten sie wegen ihrer leichten Zugänglichkeit in großer struktureller Vielfalt, der größeren Stabilität ihrer Metallkomplexe<sup>[45, 46e, 110]</sup> und wegen ihrer Fähigkeit, mit nahezu jedem Übergangsmetall stabile Bindungen einzugehen, eine attraktive Alternative zu den sonst in Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen allgegenwärtigen Phosphinen. So ist ihr Einsatz neben der hier behandelten Olefinmetathese vor allem in den Palladium-katalysierten C-C, C-N und C-O Kupplungsreaktionen zu nennen. Es sind in der Literatur viele Beispiele zu finden, die in spektroskopischen Untersuchungen neben der Ähnlichkeit mit Phosphinen auch deren im Vergleich größere  $\sigma$ -Donoreigenschaften belegen.<sup>[45, 46]</sup> In vielen solcher Untersuchungen dient die Frequenz der CO-Streckschwingung von Carbonylmetallkomplexen, welche eine empfindliche Sonde für die elektronischen Eigenschaften der Liganden darstellt, zur Beobachtung der  $\sigma$ -Donoreigenschaften.

	L: $\text{PMe}_3$	NHC
$[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}]$	15.65	15.45
$[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}]$	15.76	15.62
$[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}]$	15.77	15.25
$[\text{Mo}(\text{CO})_5\text{L}]$	15.66	15.31
$[\text{W}(\text{CO})_5\text{L}]$	15.75	15.38
<i>cis</i> - $[\text{W}(\text{CO})_4\text{L}_2]$	15.16	14.61

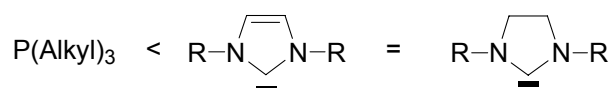
Tab. 1: Gemittelte CO- Kraftkonstanten  $f$  [ $\text{N cm}^{-1}$ ] in  $[\text{M}(\text{CO})_n\text{L}_m]$ -Komplexen; NHC = 1,3-Dimethyl-2,3-dihydro-1*H*-imidazol-2-yliden.<sup>[45e]</sup>

Vergleicht man die Kraftkonstanten bzw. die Streckschwingungsfrequenzen in einer Reihe isoelektronischer Komplexe  $[\text{M}(\text{CO})_n\text{L}]$ , so wird deutlich, dass NHC-Liganden signifikant mehr Elektronendichte auf das Zentralmetall übertragen als selbst so basische Phosphine wie  $\text{PCy}_3$  oder  $\text{PMe}_3$ .

Ni(CO) <sub>3</sub> (L)	$\nu_{\text{CO}}(\text{A}_1)$	$\nu_{\text{CO}}(\text{E})$
[Ni(CO) <sub>3</sub> (IMes)]	2050.7	1969.8
[Ni(CO) <sub>3</sub> (SIMes)]	2051.5	1970.6
[Ni(CO) <sub>3</sub> (IPr)]	2051.5	1970.0
[Ni(CO) <sub>3</sub> (SIPr)]	2052.2	1971.3
[Ni(CO) <sub>3</sub> (ICy)]	2049.6	1964.6
[Ni(CO) <sub>3</sub> (P <sup>t</sup> Bu <sub>3</sub> )]	2056.1	1971.0
[Ni(CO) <sub>3</sub> (PCy <sub>3</sub> )]	2056.4	1973.0
[Ni(CO) <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> )]	2068.9	1990.0

Tab.<sup>1</sup> 2:  $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen im System Ni(CO)<sub>3</sub>L.<sup>[46e]</sup>

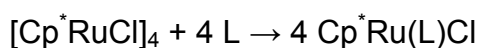
Die Streckschwingungsfrequenzen *trans*-ständiger CO-Liganden für analog gebaute Imidazolidin-2-yliden- (gesättigt) und 2,3-Dihydro-1*H*-imidazol-2-yliden- (ungesättigt) Komplexe sind jedoch im Rahmen der Fehlergrenzen identisch,<sup>[45]</sup> so dass sich untenstehende Reihe (Schema 1) der  $\sigma$ -Donorfähigkeit der unterschiedlichen hier behandelten Liganden aufstellen lässt.



Schema 1:  $\sigma$ -Donoreigenschaften von Phosphinen im Vergleich mit den beiden NHC Varianten.

<sup>1</sup> Die Abkürzungen IMes, IPr und ICy stehen für die ungesättigten NHC-Liganden (2,3-Dihydro-1*H*-imidazol-2-ylidene) mit den entsprechenden Substituenten in den 1,3-Positionen, z.B. Mes für Mesityl-, Pr für 2,6-Diisopropylphenyl und Cy für Cyclohexyl. Die Abkürzungen SIMes, SIPr stehen für die analogen gesättigten (saturated) NHC-Liganden (Imidazolidin-2-ylidene).

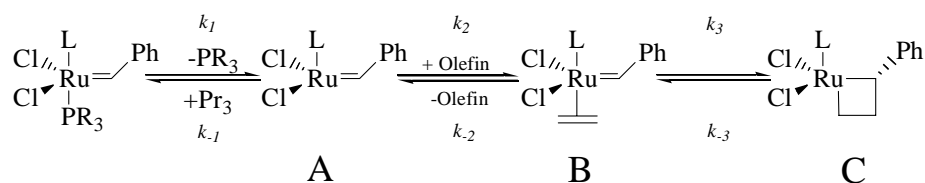
Auch eine Analyse der relativen Bindungsdissoziationsenergien (BDE) im System  $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{L})\text{Cl}$  bestätigt die oben aufgestellte Reihenfolge der Liganden in ihrer Eigenschaft, Elektronendichte auf das Metall zu übertragen.<sup>[46a-d]</sup>



L	rel. BDE [kcal/mol]
SIMes	16.8
IMes	15.6
SIPr	12.1
IPr	11.1
PCy <sub>3</sub>	10.5

Tab. 3: BDE [kcal/mol] im System  $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{L})\text{Cl}$ .

Eine weitere Arbeit, in welcher die bis hier erhaltenen Erkenntnisse bestätigt werden, veröffentlichten *Cavallo et al.*<sup>[38c]</sup> Diese berechneten die Bindungsdissoziationsenergien für die  $\pi$ -Olefin-Assoziationsprodukte **B** der drei unterschiedlichen *Grubbs*-Präkatalysatoren.

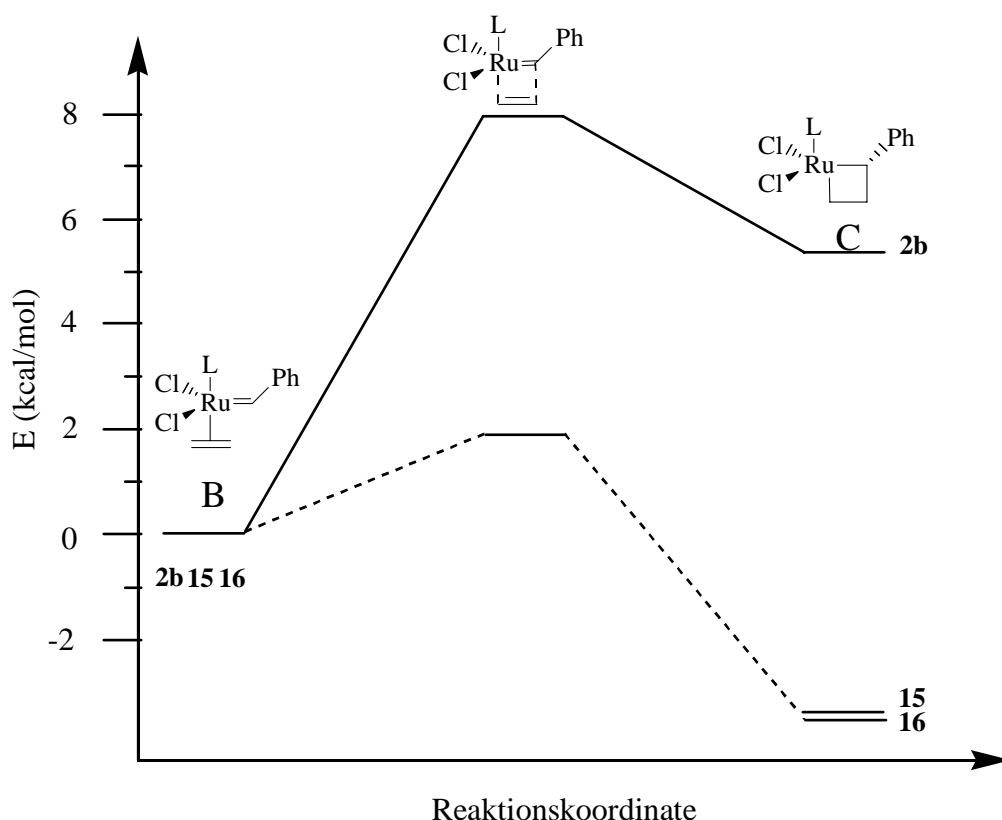


Bindungsdissoziationsenergien [kcal/mol]

L =	PCy <sub>3</sub>	6.2
	<b>2b</b>	
		14.2
	(IMes)	
	<b>15</b>	
		14.7
	(SIMes)	
	<b>16</b>	

Abb. 1: Bindungsdissoziationsenergien [kcal/mol] für die  $\pi$ -Olefin-Assoziationsprodukte **B** der *Grubbs*-Präkatalysatoren (**2b**, **15**, **16**).<sup>[38c]</sup>

Einen weiteren interessanten Aspekt ihrer Arbeit stellen die Berechnungen entlang der Reaktionskoordinate der katalytischen Transformation dar. Setzt man die energetische Lage der drei Olefin-Assoziationsprodukte **B** der drei *Grubbs*-Präkatalysatoren (**2b**, **15**, **16**) als Referenzzustand auf Null und berechnet anschließend ihre energetische Entwicklung im Verlaufe der katalytischen Transformation, so sind zwei für deren Aktivität ausschlaggebende Faktoren zu erkennen (Schema 2). Zum einen ist die Reaktionsbarriere im Falle der Katalysatoren der zweiten Generation (**15**, **16**) signifikant kleiner (1.9 kcal/mol anstelle von 8.2 kcal/mol für **2b**) und zum anderen erkennt man, dass das Metallacyclobutan-Intermediat **C** für **15** und **16** im Gegensatz zu **2b** energetisch tiefer als das Olefin-Assoziationsprodukt **B** liegt. Dies stellt, neben der bereits in der Einleitung erläuterten größeren Affinität von **15** und **16** zur Olefinassoziation, weitere wichtige Gründe für die höhere Aktivität der *Grubbs*-Präkatalysatoren der zweiten Generation (**15**, **16**) dar.<sup>[38c]</sup>



Schema 2: Energetische Entwicklung des Olefin-Assoziationsproduktes **B** für die drei *Grubbs*-Präkatalysatoren (**2b**, **15**, **16**).<sup>[38c]</sup>

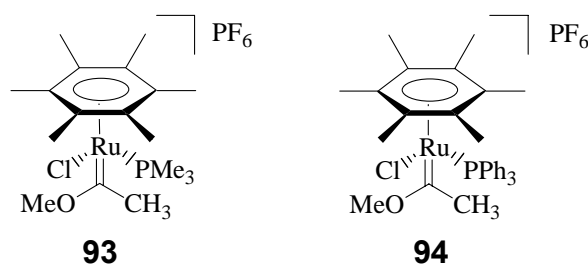
Alle genannten experimentellen Daten und theoretischen Untersuchungen bieten eine Erklärung für die höhere katalytische Aktivität der *Grubbs*-Präkatalysatoren der zweiten Generation **15**, **16** im Vergleich mit dem der ersten Generation **2**, jedoch zeigen alle Untersuchungen und Berechnungen sehr ähnliche elektronische und sterische Eigenschaften der beiden Varianten der NHC-Liganden und ihrer korrespondierenden Komplexe. Die allgemein vertretene Annahme, die höhere Aktivität des von der gesättigten Variante abgeleiteten Derivates **16** rühre von dessen größeren  $\sigma$ -Donoreigenschaften her, lässt sich bei keiner Untersuchung weder experimentell noch theoretisch bestätigen.

Mit Hilfe der Cyclovoltammetrie sollte zunächst untersucht werden, ob sich die bis jetzt diskutierten Daten bestätigen lassen und ob mit Hilfe dieser Technik Hinweise auf die ungeklärte Frage der unterschiedlichen Aktivitäten der Katalysatoren **15** und **16** gefunden werden können. Der große Vorteil der von uns zur Klärung der elektronischen Situation des Ruthenium-Zentralatoms angewandten Cyclovoltammetrie besteht darin, dass nicht Modellsysteme zur Untersuchung herangezogen werden müssen, sondern dass die Daten direkt an den tatsächlich eingesetzten Katalysatoren gewonnen werden können.

### 3.2 Vergleich der elektronischen Situation des Ruthenium-Zentralatoms in den Komplexen **2b**, **15** und **16**

Die aus unten abgebildeten Cyclovoltammogrammen bestimmten Redoxpotentiale der drei unterschiedlichen *Grubbs*-Präkatalysatoren (**2b**, **15**, **16**) bestätigen die aus experimentellen Daten von Modellsystemen und theoretischen Untersuchungen erhaltene Reihe der  $\sigma$ -Donorfähigkeit. Ersetzt man einen PCy<sub>3</sub>-Liganden im *Grubbs*-Präkatalysator der ersten Generation **2b** durch einen NHC-Liganden, bewirkt dies in beiden Fällen (SIMes, IMes) eine kathodische Verschiebung des Redoxpotentials von ca. 130 mV. Zur Einordnung dieses Ergebnisses sollen als Beispiel die beiden unterschiedlich substituierten (PMe<sub>3</sub>, PPh<sub>3</sub>) Rutheniumkomplexe **93** und **94** dienen, deren Redoxpotential sich ebenfalls um 130 mV unterscheidet.<sup>[111]</sup> Die beiden unterschiedlichen Phosphine PMe<sub>3</sub> und PPh<sub>3</sub> haben deutlich differierende  $\sigma$ -Donoreigenschaften, wie sich an den pK<sub>a</sub>-Werten der konjugierten Säuren, die sich um fast sechs Einheiten unterscheiden, ablesen lässt (PMe<sub>3</sub>, pK<sub>a</sub> = 8.65; PPh<sub>3</sub>, pK<sub>a</sub> = 2.73).<sup>[75, 112]</sup>

	E <sub>1/2</sub> [mV]
<b>2b</b>	585
<b>15</b>	455
<b>16</b>	448



Die geringe Differenz der Redoxpotentiale der *Grubbs*-Präkatalysatoren **15** und **16** deutet an, dass SIMes ein besserer  $\sigma$ -Donor ist, obwohl die Abweichung von 7 mV (**15** vs. **16**) innerhalb der Fehlergrenzen liegt. Ein signifikanter Unterschied, wie bei den oben beschriebenen *Hoveyda*-Präkatalysatoren (**75**, **80**, **87**, **89**) besteht im Falle der *Grubbs*-Katalysatoren der zweiten Generation nicht.

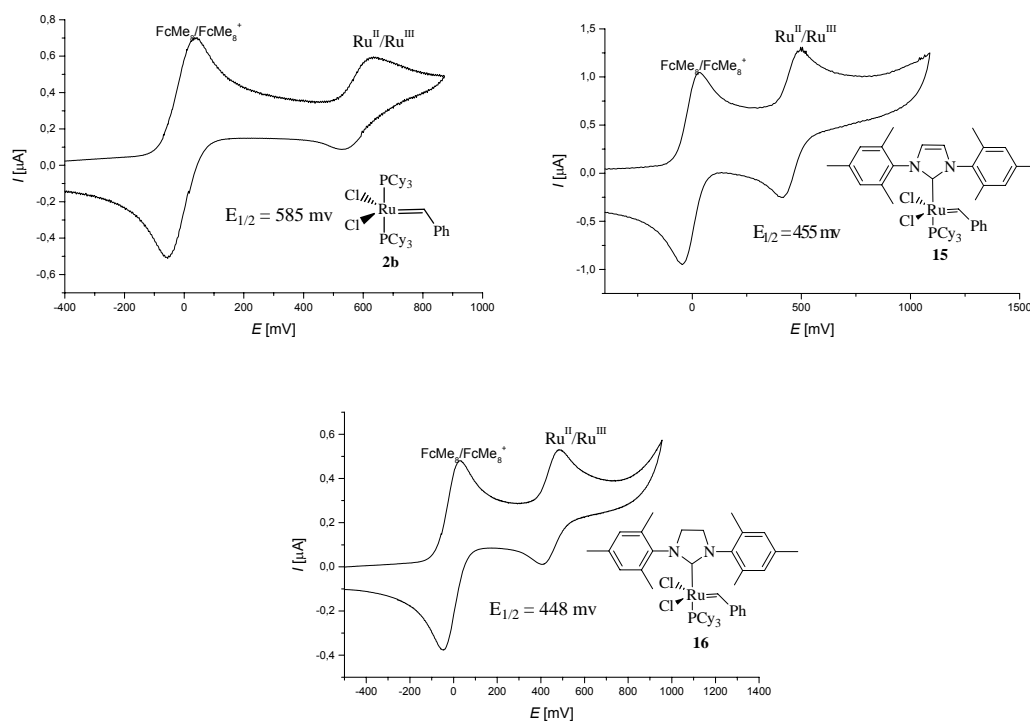


Abb. 2: Cyclovoltammogramme der drei *Grubbs*-Präkatalysatoren (**2b**, **15**, **16**); **2b**  $E_{1/2}(\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}) = 585 \text{ mV}$  (87 mV); **15**  $E_{1/2}(\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}) = 455 \text{ mV}$  (82 mV); **16**  $E_{1/2}(\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}) = 448 \text{ mV}$  (77 mV); Referenz  $\text{FcMe}_8$  ( $-10 \text{ mV}$ ),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Wie genau die bestimmten Redoxpotentiale mit den in der Literatur zugänglichen Daten übereinstimmen, lässt sich eindrucksvoll an folgenden Balkendiagrammen illustrieren.

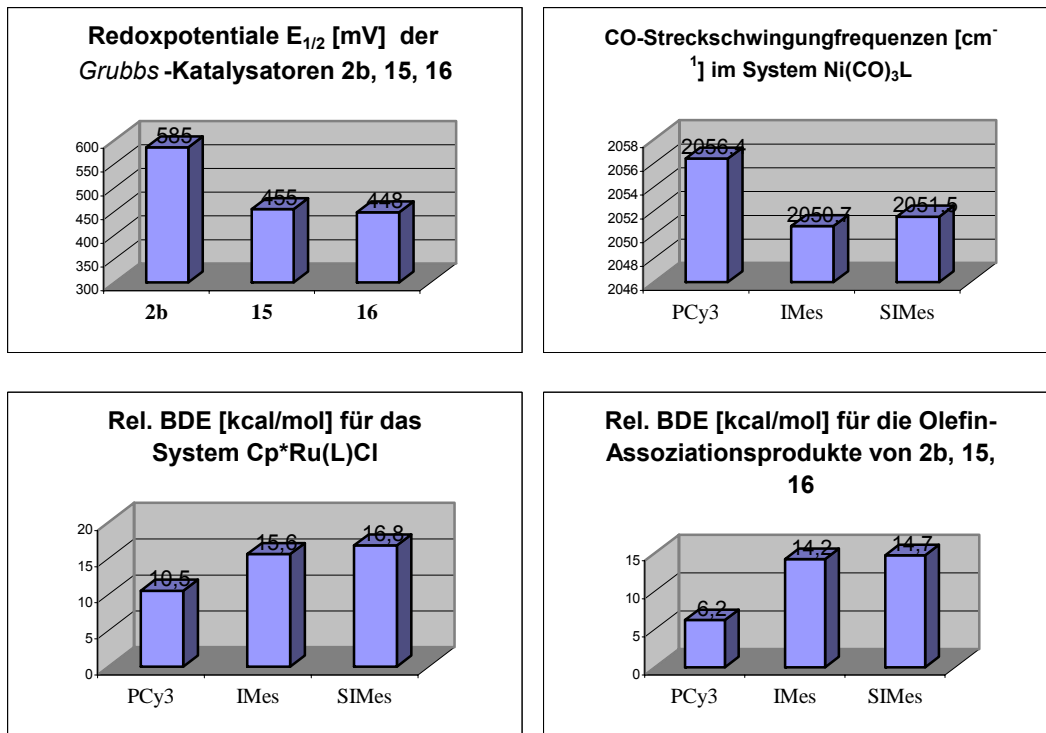
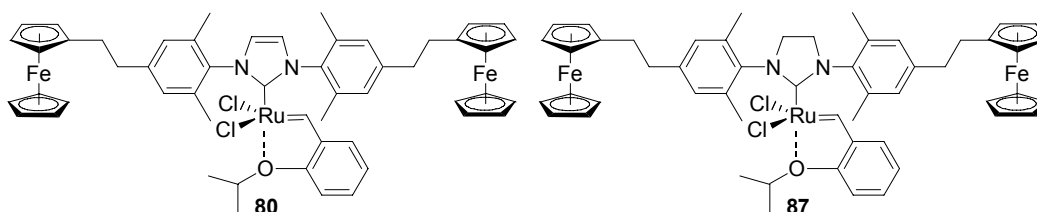
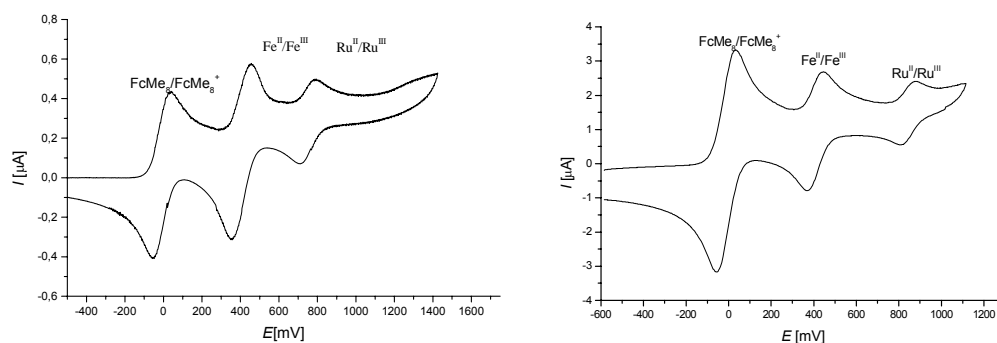


Abb. 3: Vergleichende Übersicht der Redoxpotentiale mit den Literaturdaten.<sup>[46,38c]</sup>

Vergleicht man die vier Balkendiagramme so wird deutlich, dass die aus allen untersuchten Systemen zugänglichen Daten, gleichgültig ob experimenteller oder theoretischer Natur, den gleichen Trend der  $\sigma$ -Donoreigenschaften wiedergeben. Die jeweils großen Unterschiede zwischen Phosphin und NHC-Liganden sind genauso in allen Systemen ersichtlich wie die nur marginalen, für die großen Aktivitätsunterschiede von **15** und **16** nicht maßgeblich entscheidenden Differenzen der ungesättigten- und gesättigten NHC-Liganden (IMes, SIMes) untereinander.

### 3.3 Cyclovoltammetrische Untersuchung von unterschiedlich substituierten *Hoveyda*-Präkatalysatoren

Vergleicht man noch einmal die in Kapitel 2 vorgestellten *Hoveyda*-Präkatalysatoren **80** und **87** mit ihren dazugehörigen Cyclovoltammogrammen, so wird deutlich, dass sie die einzigen bis jetzt beschriebenen Beispiele sind, in welchen ein signifikanter Unterschied zwischen den beiden Varianten der NHC-Liganden besteht,  $\sigma$ -Elektronendichte auf das Metall zu übertragen. Außerdem tritt, wie bereits erläutert, dieses Phänomen genau entgegen dem allgemein vertretenen Standpunkt auf, nach welchem die gesättigten NHC-Liganden die besseren  $\sigma$ -Donoren darstellen.<sup>[4c, 36b]</sup>



$$E_{1/2}(\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}) = 407 \text{ mV}$$

$$E_{1/2}(\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}) = 750 \text{ mV}$$

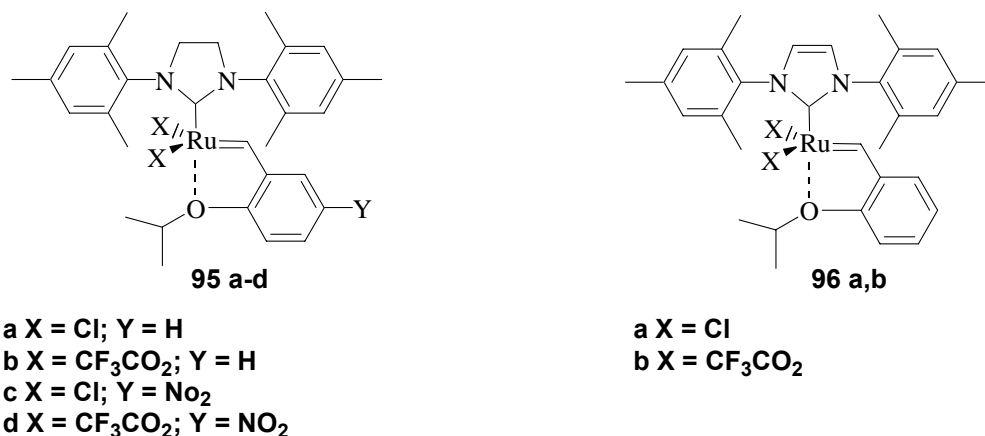
$$E_{1/2}(\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}) = 410 \text{ mV}$$

$$E_{1/2}(\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}) = 847 \text{ mV}$$

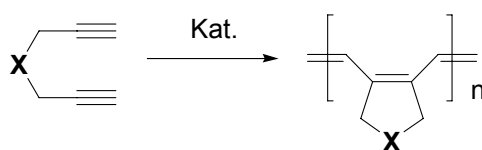
Abb. 4: Vergleich der Cyclovoltammogramme der beiden *Hoveyda*-Präkatalysatoren **80** und **87**.

Diese Erkenntnis erscheint umso interessanter, wenn man bedenkt, dass der ungesättigte NHC-Ligand in dieser Klasse von Präkatalysatoren in der Literatur nur von einem einzigen Autor<sup>[113]</sup> und dort eher beiläufig erwähnt wird. Außerdem zeigten die von *Buchmeiser* et al.<sup>[113]</sup> vorgestellten Systeme in der ihnen zgedachten Anwendung, der Cyclopolymerisation von 1,6-

Heptadienen keinerlei katalytische Aktivität. Sehr interessant hierbei ist allerdings die Intention, mit welcher diese *Hoveyda*-Präkatalysatoren (**95a-d**, **96a, b**) hergestellt wurden.



*Buchmeiser et al.*<sup>[113]</sup> testeten unterschiedliche *Hoveyda*-Präkatalysatoren in der Cyclopolymerisation von Heptadienen.



Sie fanden heraus, dass alle Metathese-Initiatoren, welche als anionische Liganden ein Chlorid trugen, keinerlei Aktivität zeigten. Diejenigen Metathese-Initiatoren jedoch, welche stark elektronenziehende, anionische Liganden wie das Trifluoressigsäurecarboxylation trugen, zeigten sehr hohe katalytische Aktivität. Der Metathese-Initiator **95b** zeigte zwar hohe katalytische Aktivität, jedoch konnte bei seinem Einsatz keine Kontrolle über die Molekulargewichtsverteilung der Produkte erhaltenen werden. Aus diesem Grund entschlossen sich *Buchmeiser et al.*, die ungesättigten Analoga **96a,b** zu synthetisieren, da sie annahmen, durch Einsatz der „elektronenärmeren ungesättigten IMes-Einheit“, einen für ihre Zwecke brauchbareren Katalysator zu erhalten. Dieser war jedoch, wie schon erwähnt, völlig inaktiv. Sie schlossen daraus, dass für einen für die Cyclopolymerisation von 1,6-Heptadienen geeigneten Metathese-Initiator die „elektronenreiche“ gesättigte NHC-Einheit notwendig wäre und dass ein

Ersatz der beiden Chloratome durch die sehr stark elektronenziehenden Carboxylationen essentiell sei. Eine Annahme, die in Anbetracht der bis jetzt erhaltenen Ergebnisse genau den gegenteiligen Effekt wie gewünscht hervorgerufen hätte.

Zur genaueren Untersuchung der  $\sigma$ -Donoreigenschaften der NHC-Liganden wurden im Folgenden drei Paare (gesättigter-, ungesättigter-NHC-Ligand) von *Hoveyda*-Präkatalysatoren synthetisiert, die sich in den Substituenten der *para*-Positionen am Aromaten der NHC-Liganden unterscheiden. Die Eigenschaften dieser Substituenten wurden dabei so gewählt, dass das Spektrum vom Elektronenakzeptor bis zum Elektronendonator abgedeckt wird. Des Weiteren wurden, um die Substituenteneffekte in den peripheren *para*-Positionen am Aromaten der NHC-Liganden zu quantifizieren, zwei weitere *Hoveyda*-Präkatalysatoren synthetisiert, so dass sich eine Reihe stetig zunehmenden Elektronenreichtums der betreffenden NHC-Liganden aufstellen lässt. In unten stehender Abbildung sind alle hergestellten *Hoveyda*-Präkatalysatoren abgebildet.

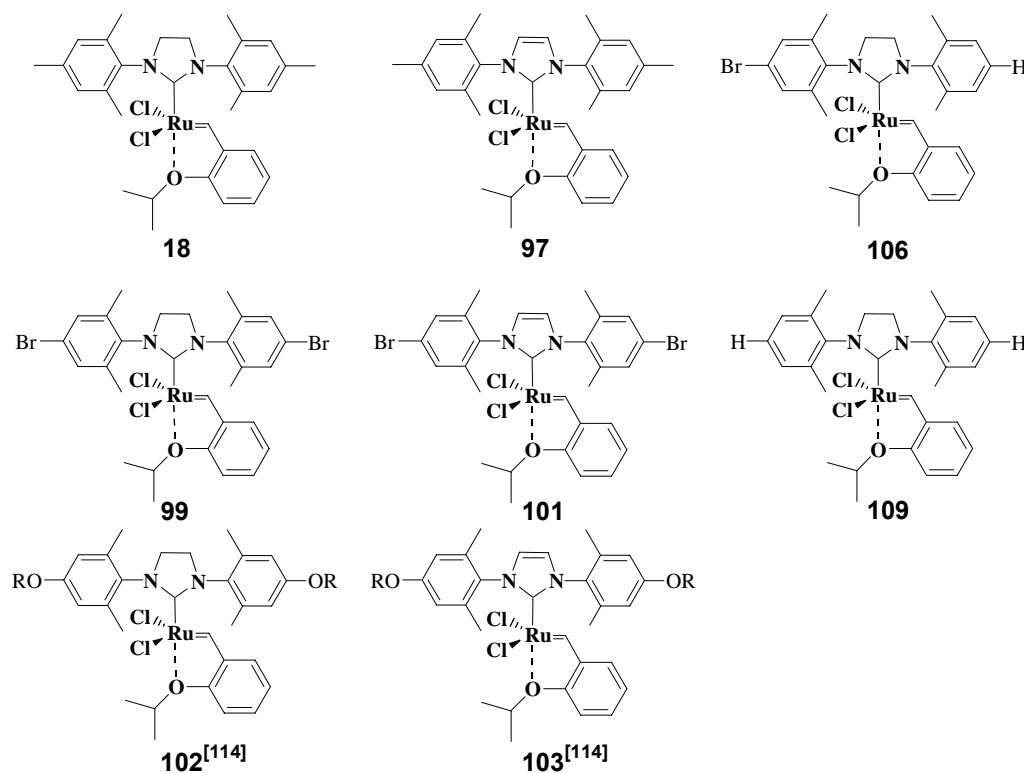


Abb. 5: Synthetisierte *Hoveyda*-Präkatalysatoren.

Die Synthese der *Hoveyda*-Präkatalysatoren erfolgte mit der bereits erfolgreich eingesetzten Eintopf-Methodik.<sup>[85, 86]</sup> Sehr interessant ist schon das sehr unterschiedliche Aussehen der jeweils mit identischen Substituenten versehenen Paare von *Hoveyda*-Präkatalysatoren. Während alle Derivate der gesättigten NHC-Variante feinkristalline hellgrüne Pulver darstellen und bei der chromatographischen Reinigung ein einheitliches schmales hellgrünes Band bilden, sind ihre ungesättigten Analoga schmutzig braun-grün gefärbt und „schmierig“ bei der chromatographischen Reinigung an Kieselgel. Des Weiteren scheinen die von den ungesättigten NHC-Liganden abgeleiteten *Hoveyda*-Präkatalysatoren, eine erheblich geringere Stabilität zu besitzen, da bei erneuter Reinigung an Kieselgel zunächst ein auf Abbauprodukte hinweisender Startfleck zu erkennen ist. Ein Fakt, der bei den gesättigten Analoga selbst nach wochenlanger Lagerung nicht auftritt.

### 3.3.1 Redoxpotentialvergleich von *Hoveyda*-Präkatalysator-Paaren mit gesättigtem und ungesättigtem NHC-Liganden

Vergleicht man die Redoxpotentiale der *Hoveyda*-Präkatalysator Paare (Abb. 6) so wird deutlich erkennbar, dass in jedem illustrierten Fall die gesättigte Variante ein signifikant anodischeres Redoxpotential aufweist, also über ein elektronenärmeres Rutheniumzentralatom verfügt. Die Differenz liegt in allen Fällen zwischen 70 und 100 mV und ist mit 73 mV für das „Br,Br-Paar“ (**99**, **101**) am kleinsten und mit 97 mV für das „Fc-ethylen-Paar“ (**80**, **87**) am größten. Diese kleine Reihe der fünf Paare von *Hoveyda*-Präkatalysatoren bestätigt die in Kapitel 2 erhaltenen Ergebnisse, so dass anscheinend in dieser Art von Komplexen die ungesättigte NHC-Variante den besseren Elektronendonator darstellt.

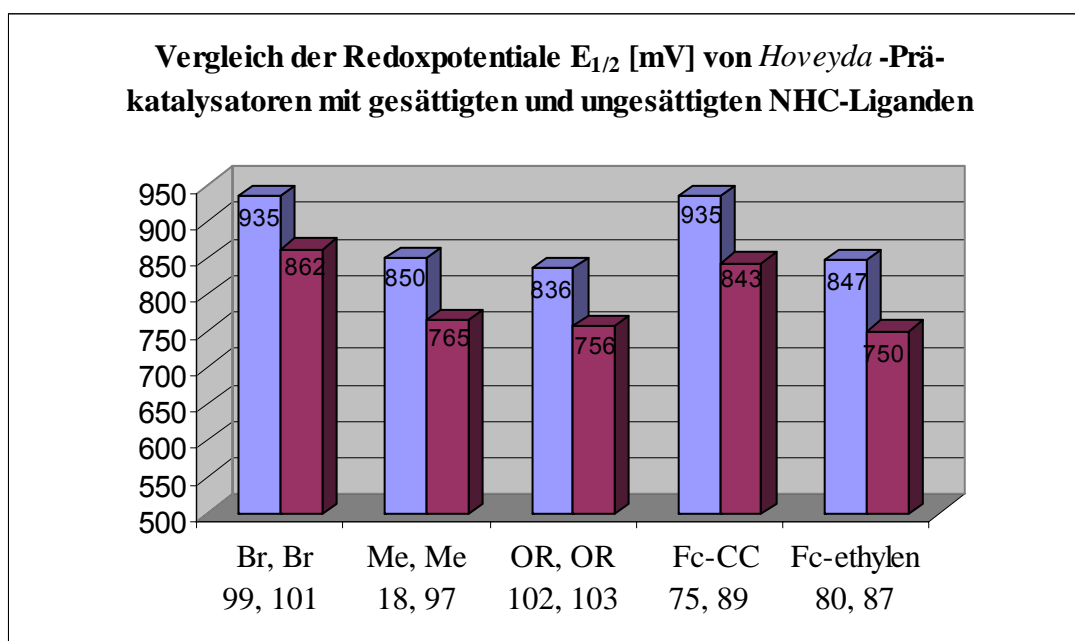
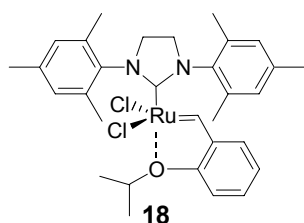


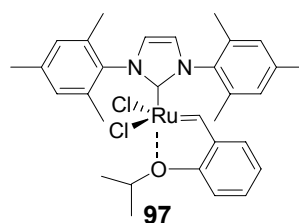
Abb. 6: Jeweils links (blau) sind *Hoveyda*-Präkatalysatoren mit gesättigtem NHC-Liganden und jeweils rechts (rot) mit ungesättigtem NHC-Liganden abgebildet.

Auch die großen Differenzen von 70-100 mV der Redoxpotentiale sind erstaunlich, wenn man berücksichtigt, dass bei allen anderen diskutierten Systemen nur marginale Unterschiede beobachtet werden.

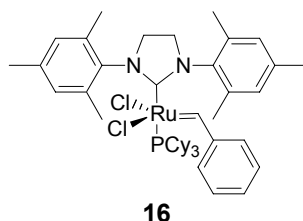
Ein Vergleich der beiden *Hoveyda*-Präkatalysatoren **18** und **97** mit den beiden *Grubbs*-Präkatalysatoren **15** und **16** verdeutlicht noch einmal das oben beschriebene Phänomen. Während, wie bereits erläutert, zwischen den Redoxpotentialen von **15** und **16** nur eine unwesentliche Differenz von 7 mV besteht, ist die Differenz zwischen **18** und **97** mit 85 mV mehr als 12-mal so groß. Die sehr große Redoxpotentialdifferenz zwischen Katalysatoren des *Grubbs*-II- und des *Hoveyda*-Typs von bis zu 400 mV kann sehr einfach durch die erheblich größeren  $\sigma$ -Donoreigenschaften von PCy<sub>3</sub>, im Vergleich mit dem Sauerstoffdonor welcher in *Hoveyda*-Präkatalysatoren transständig zum NHC-Liganden steht, erklärt werden.



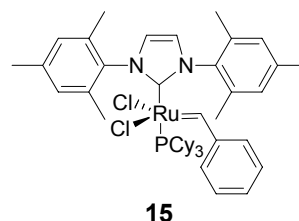
$$E_{1/2}(\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}) = 850 \text{ mV}$$



$$E_{1/2}(\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}) = 765 \text{ mV}$$



$$E_{1/2}(\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}) = 448 \text{ mV}$$



$$E_{1/2}(\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}) = 455 \text{ mV}$$

Aufgrund des schon sehr unterschiedlichen Aussehens der *Hoveyda*-Präkatalysator-Paare, die sich nur in der Art des NHC-Liganden unterscheiden, kann vermutet werden, dass die unterschiedlichen Derivate auch unterschiedliche Strukturen besitzen. So ließe sich auch der nur bei dieser Art von NHC-Metallkomplexen auftretende Unterschied  $\sigma$ -Elektronendichte zu übertragen erklären. Aus diesem Grunde wurde versucht, von den Derivaten mit ungesättigtem NHC-Ligand Kristalle zu erhalten, damit nach röntgenographischer Untersuchung ein Vergleich mit den literaturbekannten Strukturen der Derivate mit gesättigten NHC-Liganden durchgeführt werden kann. Leider wurden jedoch keine röntgentauglichen

Kristalle erhalten. Die isolierten Kristalle waren sehr stark verwachsen und selbst Bruchstücke dieser zeigten im Röntgenbeugungsexperiment polykristallines Verhalten, so dass sich die hier angestellte Vermutung nicht untermauern lässt.

### 3.3.2 Cyclovoltammetrische Untersuchung von Substituenteneinflüssen an NHC-Liganden

Auch der Einfluss der *para*-Substituenten in einer Reihe unterschiedlich substituierter, gesättigter NHC-Liganden lässt sich mit Hilfe der Cyclovoltammetrie sehr präzise untersuchen. Wie in unten stehendes Balkendiagramm veranschaulicht, lässt sich die Zunahme der Elektronendichte am jeweiligen Rutheniumzentralmetall mit den elektronischen Eigenschaften der *para*-Substituenten des betreffenden NHC-Liganden korrelieren.

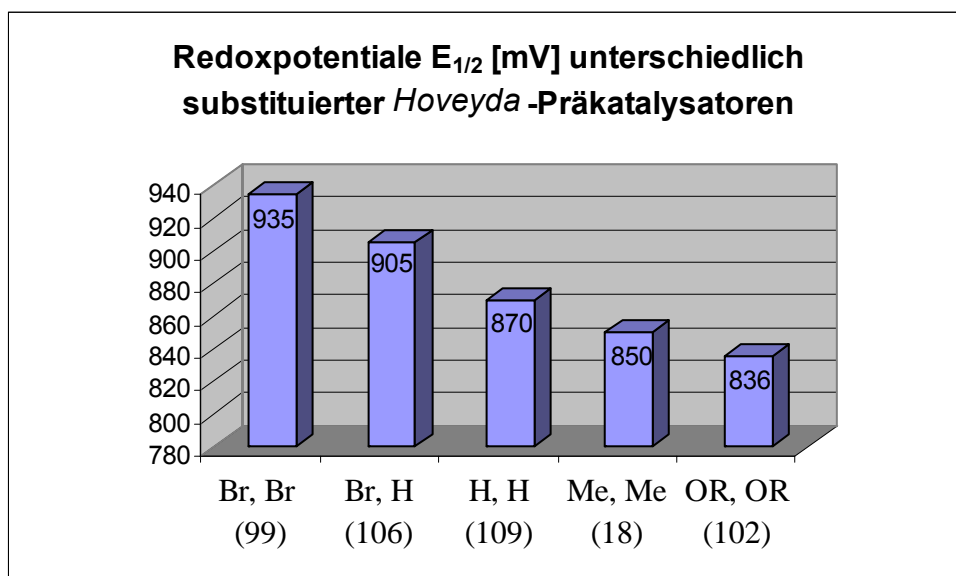
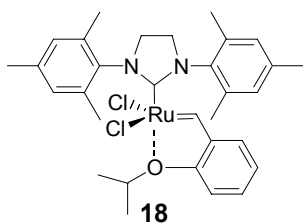


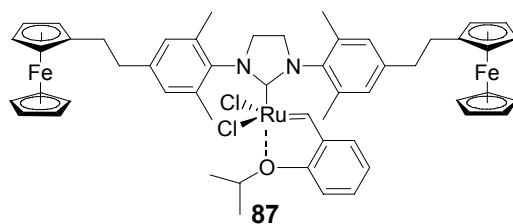
Abb. 7: Effekte der unterschiedlichen Substituenten auf das Redoxpotential der korrespondierenden *Hoveyda*-Präkatalysatoren.

Ersetzt man im *Hoveyda*-Präkatalysator **99**, welcher zwei Bromatome in den aromatischen *para*-Positionen trägt, eines durch ein Wasserstoffatom, so resultiert ein um 30 mV kathodischeres Redoxpotential. Geht man zu Präkatalysator **109** über, in welchem beide Bromatome durch Wasserstoff-

atome ersetzt sind, so erhält man wieder eine kathodische Verschiebung des Redoxpotentials, diesmal von 35 mV. Auch die Präkatalysatoren **18** und **102** zeigen diesen zu den elektronischen Eigenschaften der Substituenten passenden Trend. Einen ebenfalls interessanten Aspekt stellt die gute Übereinstimmung des Redoxpotentials des Präkatalysators **18** (850 mV) mit dem des redoxaktiv, dynamisch markierten Präkatalysators **87** (847 mV) dar.



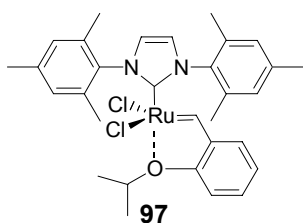
$$E_{1/2}(\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}) = 850 \text{ mV}$$



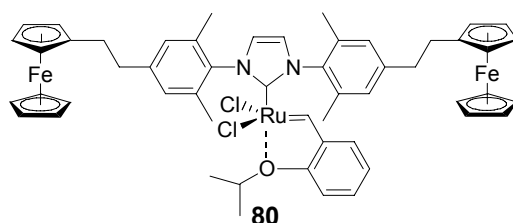
$$E_{1/2}(\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}) = 410 \text{ mV}$$

$$E_{1/2}(\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}) = 847 \text{ mV}$$

Beide (**18**, **87**) verfügen über sehr ähnliche Substituenten (-CH<sub>2</sub>-, CH<sub>3</sub>) in den aromatischen *para*-Positionen des NHC-Liganden. Ähnlich gute Übereinstimmung der Redoxpotentiale findet man auch bei deren ungesättigten Analoga **80** und **97**.



$$E_{1/2}(\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}) = 765 \text{ mV}$$

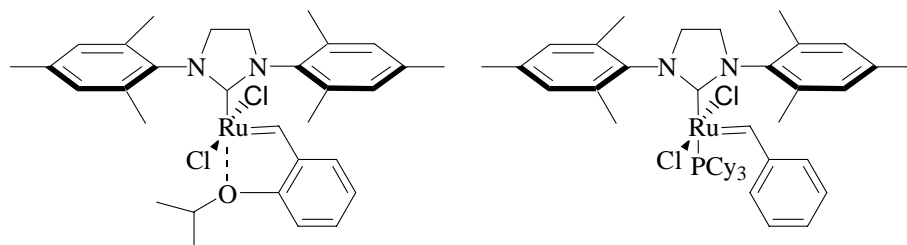


$$E_{1/2}(\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}) = 407 \text{ mV}$$

$$E_{1/2}(\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}) = 750 \text{ mV}$$

So wird erkennbar, dass die Variation der Substituenten in diesen Positionen einen erheblichen Einfluss auf die Redoxpotentiale der korrespondierenden Komplexe hat. Jedoch lässt sich dieser große Einfluss der *para*-Substituenten nicht ohne weiteres erklären. Man könnte annehmen, dass die elektronischen Eigenschaften des betreffenden *para*-Substituenten über das aromatische System an das Rutheniumzentralmetall weitergeleitet werden. Bei genauerer Betrachtung stellt man aber fest, dass sieben kovalente

Bindungen zwischen dem *para*-Substituenten und dem Ruthenium-zentralmetall liegen und außerdem der sechsgliedrige Ring des aromatischen Restes und der fünfgliedrige Ring der NHC-Einheit orthogonal zueinander stehen, so dass eine Weiterleitung der elektronischen Information auf diesem Weg als unwahrscheinlich anzusehen ist.

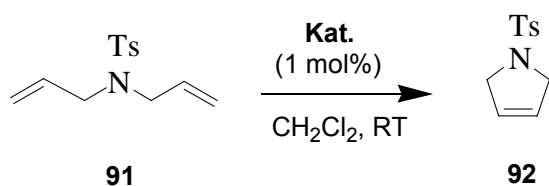


Eine mögliche Erklärung dieses Phänomens könnte, eine  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung zwischen den aromatischen Resten des NHC-Liganden und der dazu koplanaren Dichloro-Rutheniumbenzyliden-Einheit sein.<sup>[118]</sup>

Diese Messreihe eröffnet einen sehr interessanten, neuen Aspekt in der Entwicklung von Olefinmetathese-Katalysatoren. Durch cyclovoltammetrische Untersuchung des Einflusses von Substituenten und die Untersuchung der katalytischen Aktivität der korrespondierenden Katalysatoren könnte das Feintuning von Katalysatoren für die ihnen zugeordnete Aufgabe erheblich verbessert werden. Die unterschiedlichen Aktivitäten der im Verlauf dieser Arbeit vorgestellten literaturbekannten Olefinmetathese-Katalysatoren geben nämlich nur einen allgemeinen Trend wieder, der in speziellen Fällen durchaus anders aussehen kann. In einer umfassenden Vergleichsstudie von *Fürstner et al.*,<sup>[86]</sup> in welcher eine große Anzahl unterschiedlicher Olefinmetathese-Katalysatoren vom *Grubbs-II*-Typ bzgl. ihrer katalytischen Aktivität untersucht wurden, konnte festgestellt werden, dass es keinen einzelnen Katalysator gibt, der sämtliche anderen in allen möglichen Anwendungen übertrifft. Das heißt durch Erweiterung der hier vorgestellten Messreihe und Vergleich der katalytischen Aktivitäten könnte ein effizientes Instrument für die Entwicklung maßgeschneiderter Olefinmetathese-Katalysatoren und deren vielfältigen Einsatzbereiche geschaffen werden.

### 3.4 Untersuchungen zur katalytischen Aktivität der vorgestellten *Hoveyda*-Präkatalysatoren

Von besonderem Interesse war nun, ob sich die in den cyclovoltammetrischen Untersuchungen gezeigten Unterschiede des Elektronenreichtums der Rutheniumzentralatome in den vorgestellten *Hoveyda*-Präkatalysatoren auch in deren katalytischen Aktivität widerspiegeln. Hierzu wurde die katalytische Aktivität in der RCM des Standardsubstrates **91** untersucht.



In unten stehender Abbildung sind die Umsatz-Zeit Kurven für die unterschiedlichen *Hoveyda*-Präkatalysatoren illustriert.

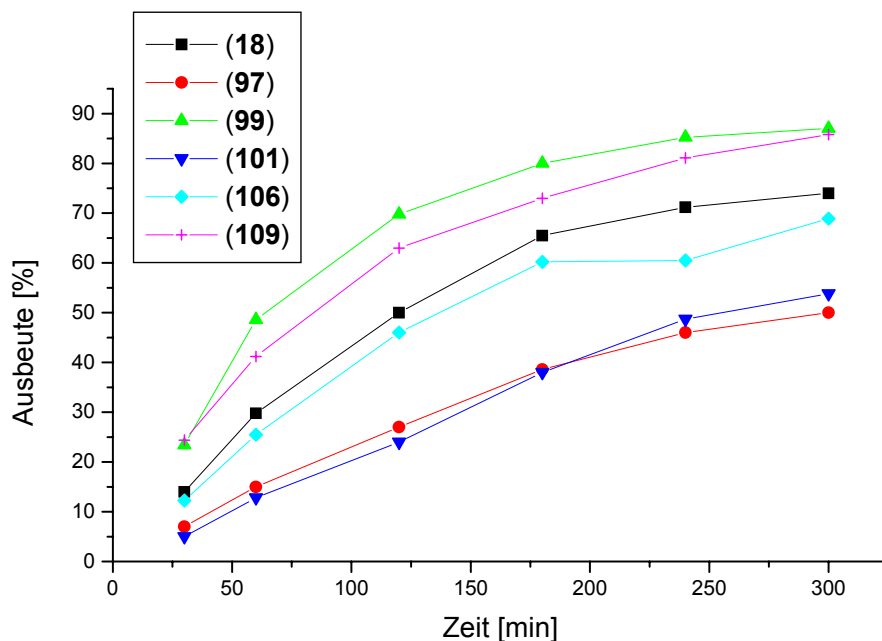


Abb. 8: Umsatz-Zeit Kurven der *Hoveyda*-Präkatalysatoren (**18**, **97**, **99**, **101**, **106**, **109**).

Eine direkte Korrelation des Elektronenreichtums der *Hoveyda*-Präkatalysatoren mit ihrer katalytischen Aktivität kann anhand der erhaltenen

Ergebnisse der RCM des Substrates **91** nicht abgeleitet werden. In der RCM von *N,N*-Diallyl-toluol-4-sulfonamid (**91**) zeigt der Präkatalysator **99**, welcher über das elektronenärmste Rutheniumzentralmetall verfügt, die höchste katalytische Aktivität. Zur genaueren Untersuchung des Einflusses des Elektronenreichtums auf die katalytische Aktivität der vorgestellten *Hoveyda*-Präkatalysatoren wären weiterführende Katalyseexperimente mit Substratmolekülen erforderlich, welche unterschiedliche elektronischen Eigenschaften besitzen.

### Fazit:

Im Verlaufe dieses Kapitels konnte gezeigt werden, dass im Falle der drei Präkatalysatoren des *Grubbs*-Typs (**2b**, **15**, **16**) die allgemeine Tendenz, wonach NHC-Liganden die besseren  $\sigma$ -Donoren im Vergleich mit Phosphinen darstellen, bestätigt werden kann. Eine signifikant bessere  $\sigma$ -Donorfähigkeit der gesättigten NHC-Variante in Präkatalysator **16** im Vergleich zu der ungesättigten NHC-Variante in Präkatalysator **15** konnte mittels der von uns angewandten Cyclovoltammetrie genauso wenig nachgewiesen werden wie von einer Reihe anderer Autoren,<sup>[45, 46]</sup> die diese beiden Arten der NHC-Liganden in vielen anderen Metallkomplexen untersucht haben. Dennoch wird die höhere Aktivität von **16** mit dieser Eigenschaft der gesättigten NHC-Variante begründet.<sup>[4c, 36b, 115]</sup>

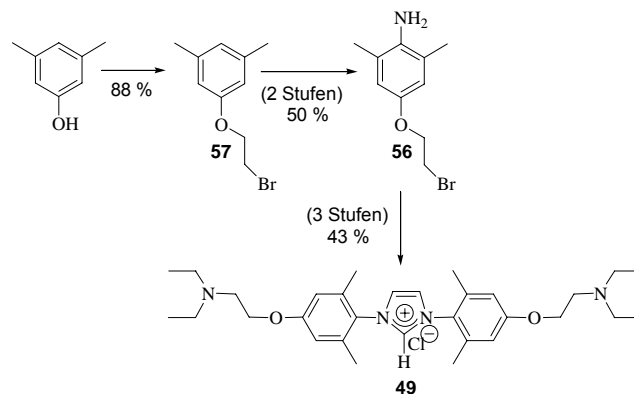
Im Falle der Präkatalysatoren des *Hoveyda*-Typs wurden zwei unterschiedliche Phänomene untersucht: Zum einen konnte anhand der Untersuchung von fünf *Hoveyda*-Präkatalysator Paaren, welche sich in der Art des NHC-Liganden unterscheiden (ungesättigt, gesättigt) nachgewiesen werden, dass anscheinend die ungesättigte Variante der NHC-Liganden in dieser Art von Komplexen den besseren  $\sigma$ -Donor darstellt. Eine Erkenntnis, die dem allgemein vertretenen Standpunkt widerspricht. Zum anderen wurde untersucht, welchen Einfluss Substituenten in den peripheren aromatischen *para*-Positionen der NHC-Liganden auf die Elektronendichte des Rutheniumzentralmetalls in den betreffenden *Hoveyda*-Präkatalysatoren ausüben. Hier konnte gezeigt werden, dass die Variation der Substituenten an den betreffenden NHC-Liganden einen erheblichen Einfluss auf deren  $\sigma$ -Donorfähigkeit hat. Eine Erkenntnis, welche für das Feintuning von NHC-

Ligand-gestützter Homogenkatalysatoren von erheblicher Bedeutung sein könnte.

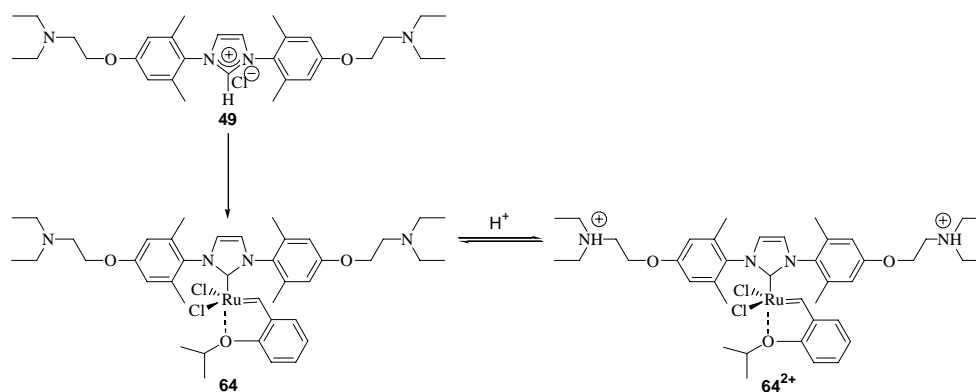
### Zusammenfassung:

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung neuartiger Konzepte für das Recycling von Olefinmetathese-Katalysatoren. Hierbei sollte, wegen des großen Vorteils der homogenen Reaktionsführung, das Konzept der selektiv fällbaren Katalysatoren Anwendung finden. Im Gegensatz zu den allgemein gebräuchlichen statischen Phasenmarkierungen, deren Löslichkeitseigenschaften unveränderbar sind, sollten in dieser Arbeit dynamische Phasenmarkierungen entwickelt werden, die sich dadurch auszeichnen, dass ihre Löslichkeitseigenschaften reversibel geschaltet werden können. Dabei wurden zwei unterschiedliche Strategien verfolgt:

1. Durch Alkylierung der phenolischen OH-Gruppe von 3,5-Dimethylphenol und nachfolgende Funktionalisierung von **57** zum Anilin **56** konnte ein effektiver Zugang zum Imidazolium Chlorid **49** mit pH-sensitiver, dynamischer Phasenmarkierung erarbeitet werden.



- Dieses Imidazolium Chlorid **49** lässt sich in hohen Ausbeuten zu einem mit pH-sensitiver, dynamischer Phasenmarkierung versehenen *Hoveyda*-Präkatalysatoren **64** umsetzen.



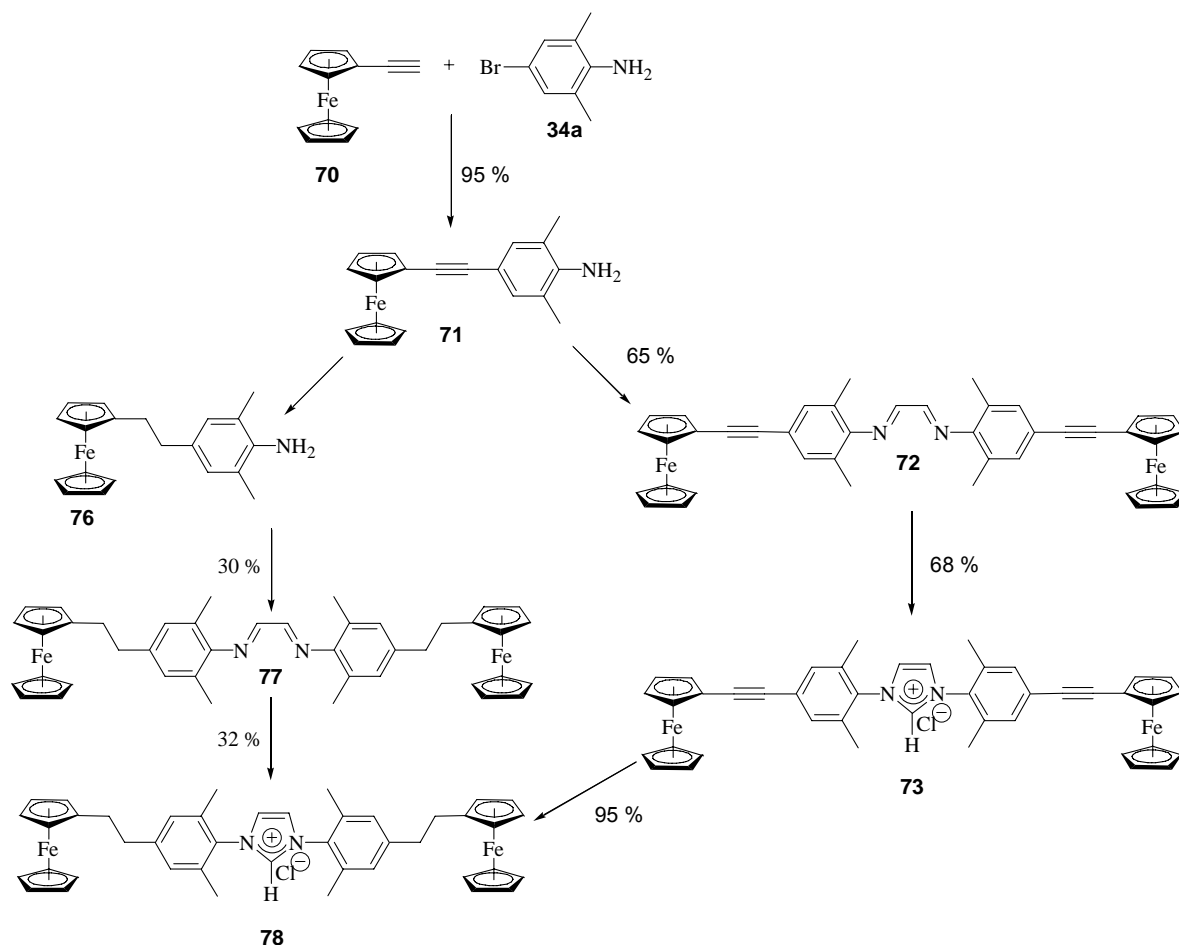
löslich in unpolaren Lösungsmitteln

löslich in polaren Lösungsmitteln

Aufreinigungsprobleme an Kieselgel vermindern jedoch die tatsächlich erhaltene Ausbeute auf ca. 10 %.

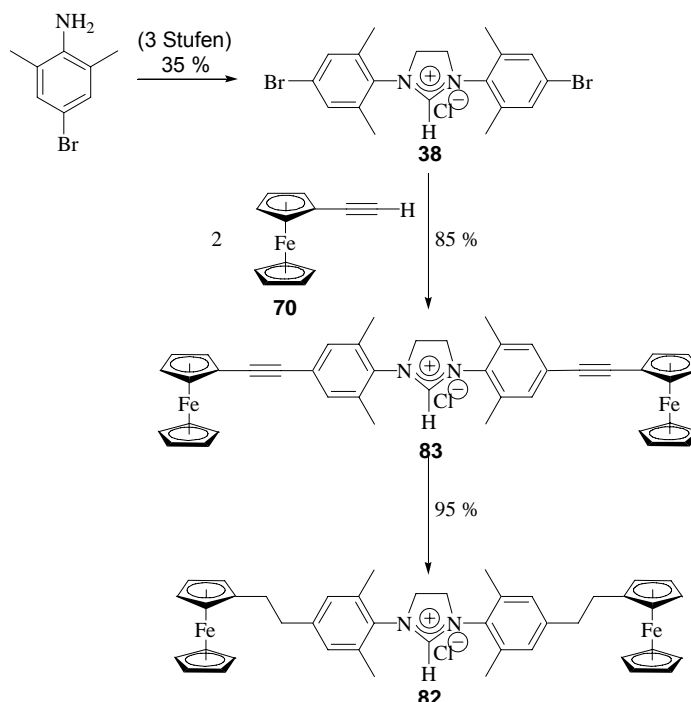
2. Für die Generierung von NHC-Liganden mit redoxaktiver, dynamischer Phasenmarkierung wurden zwei unterschiedliche Synthesestrategien erarbeitet.

- Aufbau der Imidazolium Chloride **73** und **78** über das funktionalisierte Anilin **71**.



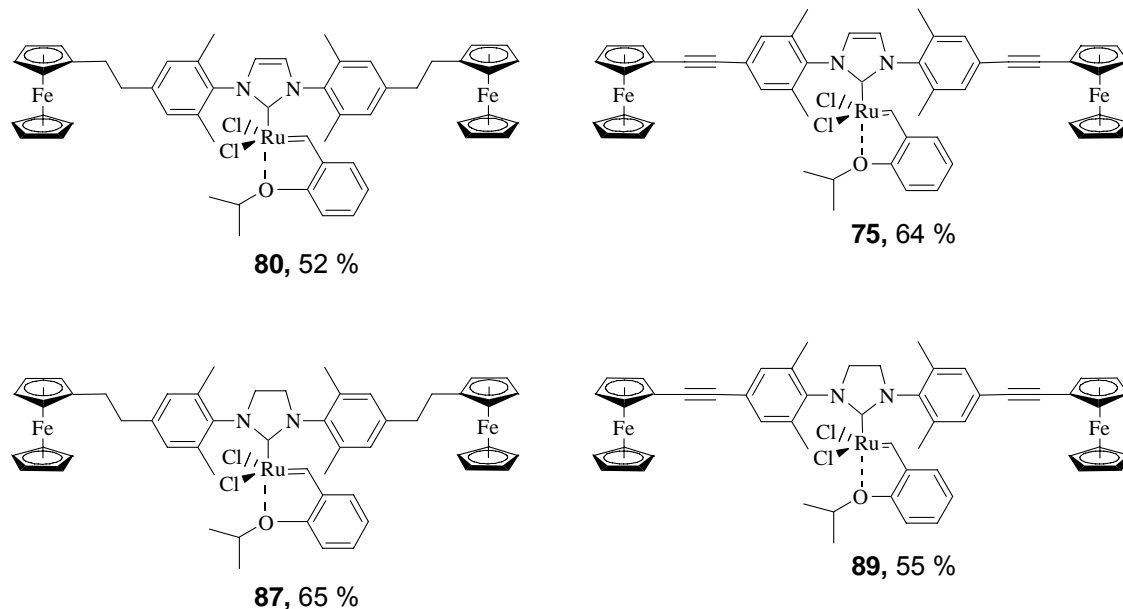
Hierbei zeigte sich, dass die Imidazolium Chloride (**73**, **78**) in akzeptablen Ausbeuten von ca. 45 % ausgehend von Anilin **71** zugänglich sind. Eine für den weiteren Verlauf der Arbeit sehr wichtige Synthesesequenz stellt dabei die direkte Hydrierung des Imidazolium Chlorids **73** zum Imidazolium Chlorid **78** dar.

- Als besonders effizient erwies sich die Methodik, nach welcher der Redox-Schalter auf der Stufe der NHC-Hydrochloride eingeführt wird. Durch diese Vorgehensweise wurden auch die gesättigten NHC-Hydrochloride (Imidazolidinium Chloride) mit redoxaktiver, dynamischer Phasenmarkierung zugänglich. Nachfolgende Hydrierung am Palladium-Kontakt liefert das Imidazolidinium Chlorid **82** mit gesättigtem Linker.



Der Vorteil dieser Synthesesequenz besteht im Aufbau der NHC-Hydrochloride aus preiswerten Ausgangsstoffen nach Standardverfahren und der erst nachfolgenden Funktionalisierung mit der redoxaktiven Phasenmarkierung in hohen Ausbeuten. Hierdurch wurde Imidazolidinium Chlorid **82** im Gramm-Maßstab zugänglich.

- Alle vier dargestellten NHC-Hydrochloride (**73**, **78**, **82**, **83**) ließen sich in guten Ausbeuten in der zweistufigen Reaktionsfolge (NHC-Hydrochlorid → *Grubbs*-II-Präkatalysator → *Hoveyda*-Präkatalysator) zu den *Hoveyda*-Präkatalysatoren (**75**, **80**, **87**, **89**) umsetzen.



- Durch Anwendung des *Hoveyda*-Präkatalysators **87** konnte das Konzept der dynamischen Phasenmarkierung eindrucksvoll demonstriert werden. Die hohe Effizienz, mit welcher das „Ein“- und „Ausschalten“ des Katalysators **87** verläuft, konnte hierbei mit unterschiedlichen Methoden nachgewiesen werden. Zum einen ließ sich der „Schaltvorgang“ durch die Aufnahme von Umsatz-Zeit-Kurven der Ringschlussmetathese (RCM) von *N,N*-Diallyl-toluol-4-sulfonamid mittels Gaschromatographie und zum anderen mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie belegen.<sup>[117]</sup>

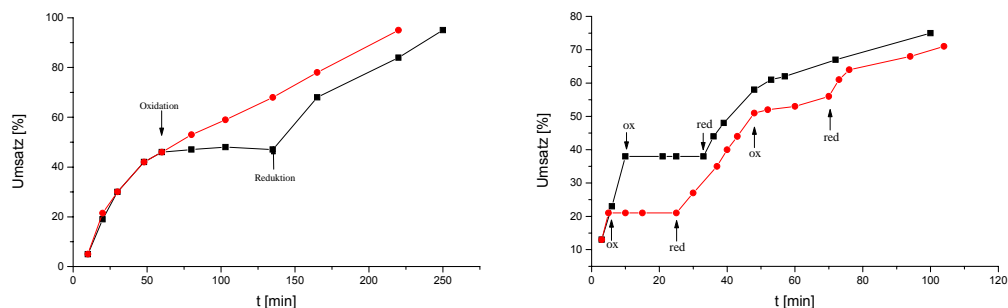


Abb. 1: Umsatz-Zeit Kurven der „Schaltexperimente“, links GC-Kontrolle, rechts  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch bestimmt.

3. In einem weiteren Teil der Arbeit wurden mittels Cyclovoltammetrie die  $\sigma$ -Donoreigenschaften unterschiedlich substituierter NHC-Liganden untersucht:

- Durch systematische Variation der Substituenten in den beiden *para*-ständigen Positionen am Aromaten der NHC-Liganden und cyclovoltammetrische Untersuchung der korrespondierenden *Hoveyda*-Präkatalysatoren konnte gezeigt werden, dass die Variation der Substituenten an den betreffenden NHC-Liganden einen signifikanten Einfluss auf deren  $\sigma$ -Donorfähigkeit hat.<sup>[118]</sup> Eine Erkenntnis, welche für das Feintuning NHC-Ligand-gestützter Homogenkatalysatoren von erheblicher Bedeutung sein könnte.

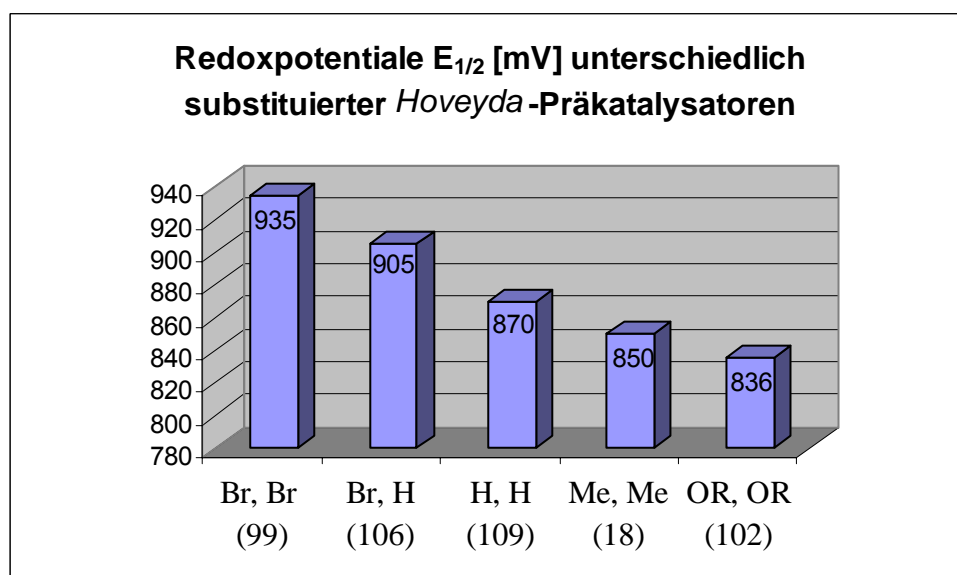
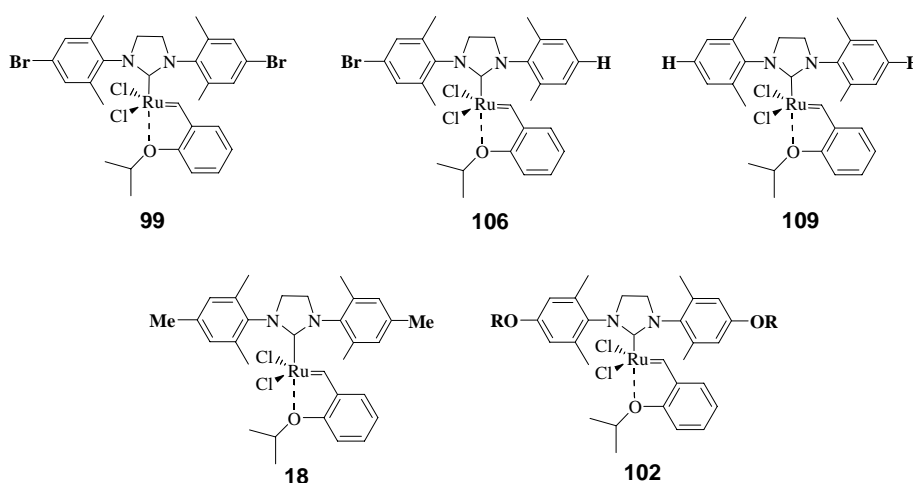


Abb. 2: Effekte unterschiedlicher Substituenten auf das Redoxpotential der korrespondierenden *Hoveyda*-Präkatalysatoren.

- Durch cyclovoltammetrische Untersuchung von *Hoveyda*-Präkatalysator-Paaren (jeweils mit ungesättigtem-, gesättigtem NHC-Ligand) konnte für diese Art von Metallkomplexen der allgemein vertretene Standpunkt widerlegt werden, nach dem die gesättigten Varianten die besseren  $\sigma$ -Donoren als ihre ungesättigten Analoga darstellen.

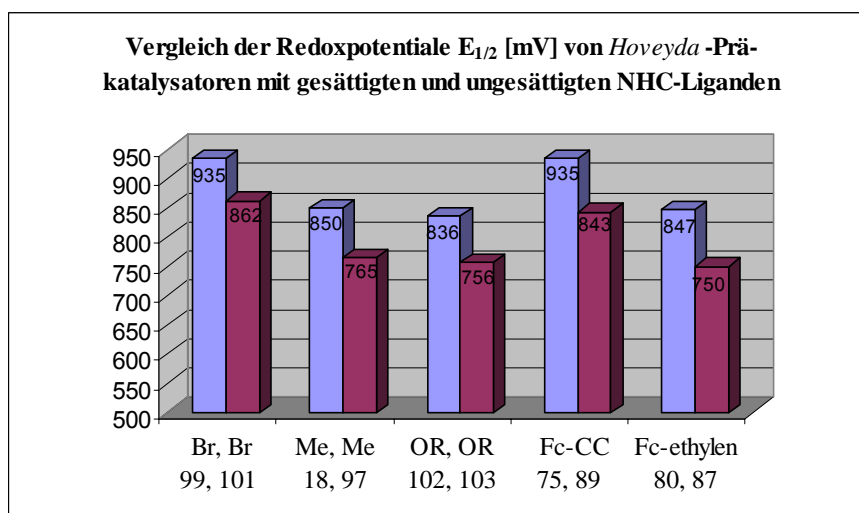
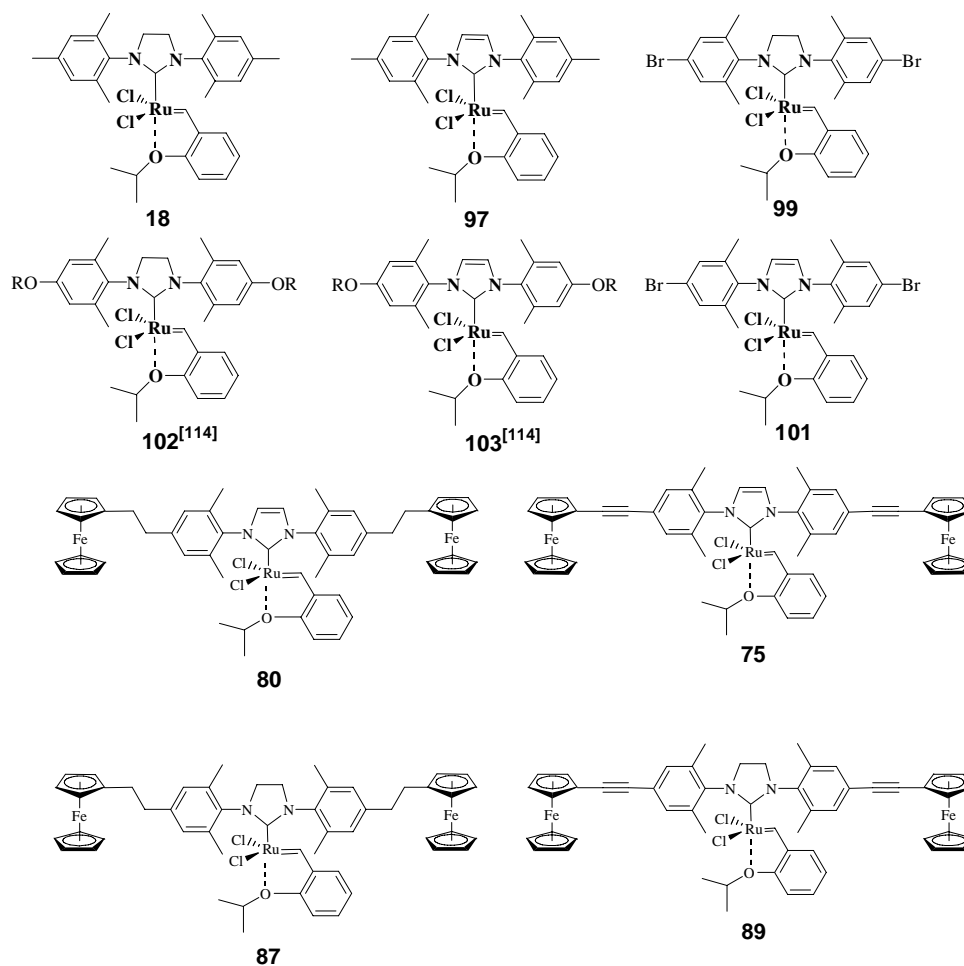


Abb. 3: Jeweils links (blau) sind *Hoveyda*-Präkatalysatoren mit gesättigtem NHC-Liganden und jeweils rechts (rot) mit ungesättigtem NHC-Liganden abgebildet.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass im Rahmen dieser Arbeit folgende Hauptziele erreicht wurden:

- Es konnte ein präparativ einfacher Zugang zu *Hoveyda*-Präkatalysatoren mit redoxaktiver, dynamischer Phasenmarkierung erarbeitet werden.
- Die Anwendung eines solchen Olefinmetathese-Katalysators (**87**) belegt die Leistungsfähigkeit des hier vorgestellten Konzeptes.
- Durch cyclovoltammetrische Untersuchungen konnten wichtige Hinweise für das Feintuning NHC-Ligand-gestützter Homogenkatalysatoren erhalten werden.

## Ausblick

1. Die Synthese von NHC-Liganden mit redoxaktiver, dynamischer Phasenmarkierung ist, wie berichtet, in guten Ausbeuten möglich. Weiterführende Arbeiten sollten sich folgenden Aufgabenstellungen widmen:
  - Anwendung des hier vorgestellten Konzeptes der dynamischen Phasenmarkierung auf andere homogenkatalysierte Transformationen.
  - Erarbeitung von Verfahren zur elektrochemischen „Schaltung“ von Homogenkatalysatoren mit redoxaktiver, dynamischer Phasenmarkierung.
2. Die durch die cyclovoltammetrischen Untersuchungen erhaltenen Erkenntnisse bzgl. der Modulierbarkeit der  $\sigma$ -Donoreigenschaften von NHC-Liganden, sollten durch Ausweitung des Substituentenpools und Untersuchung der katalytischen Aktivität der korrespondierenden Homogenkatalysatoren gezielt erweitert werden.

## Allgemeine Vorbemerkungen

Oxidations- sowie feuchtigkeitsempfindliche Reaktionen wurden unter einer Argon-Atmosphäre durchgeführt. Die hierbei verwendeten Lösungsmittel wurden über folgenden Reagenzien getrocknet, destilliert und unter Argon gelagert. THF (K), Et<sub>2</sub>O, Pentan (Na/K), Toluol (Na), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub> (P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>), Triethylamin, Diisopropylamin (KOH), DMSO (CaH<sub>2</sub>).

## Hydrierungen

Die katalytischen **Hydrierungen** wurden in einem Metall-Glas-Reaktor der Firma Büchi, Uster, Schweiz, Modell Büchiglasuster bmd 075 AG, durchgeführt. Als Hydrierkatalysator diente 10 proz. Palladium auf Aktivkohle der Firma Acros Organics, New Jersey, USA.

## Spektroskopische Methoden

<sup>1</sup>H-NMR und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren wurden mit den Spektrometern WM 300 und AC-300 bei 300 bzw. 75.5 MHz, sowie Bruker Avance bei 500 bzw. 125.75 MHz der Firma Bruker am Institut für Organische Chemie, sowie die <sup>31</sup>P-NMR-Spektren mit dem Spektrometer AM 200 bei 81.0 MHz der Firma Bruker am Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Darmstadt aufgenommen. Die Messungen wurden bei 295 K durchgeführt. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm (δ-Skala) mit Tetramethylsilan (TMS) als internem Standard angegeben. Die Angabe der Kopplungskonstanten erfolgt in Hertz (Hz).

Die Spinmultiplizitäten (s = Singulett, d = Dublett, t = Triplet, q = Quartett, m = Multiplet; Präfix: b = verbreitertes Signal bzw. als Kombination derselben), die Intensitäten und die strukturellen Zuordnungen sind in Klammern angegeben. Die Signalzuordnung der <sup>1</sup>H-breitbandenkoppelten <sup>13</sup>C-NMR-Spektren erfolgte durch DEPT sowie <sup>1</sup>H/<sup>13</sup>C-korrelierte Messungen.

## Chromatographie

**Dünnschichtchromatographie:** Die dünnschichtchromatographischen Untersuchungen zur Prüfung der Reinheit der Produkte sowie zur Kontrolle des Reaktionsverlaufes wurden an Kieselgel 60 F<sub>254</sub>-Fertigplatten der Fa. Merck, Darmstadt, durchgeführt. Zur Detektion der Substanzflecken auf den Dünnschichtchromatogrammen wurde folgende Methode verwendet:

- Fluoreszenz der Substanzen im UV-Licht (254 nm).

**Säulenchromatographie:** Die säulenchromatographischen Trennungen erfolgten an Kieselgel 60 (Korngröße 0.063-0.200 mm) der Fa. Macherey & Nagel, Düren. Angaben über die jeweiligen Elutionsmittel sind im Text vermerkt. Die Angabe der Lösungsmittelverhältnisse erfolgt in Volumenprozent. Die Lösungsmittel wurden unter reduziertem Druck bei Badtemperaturen von etwa 40 °C entfernt.

**Gaschromatographie:** Die gaschromatographischen Untersuchungen erfolgten mit dem Gaschromatographen der Firma Perkin Elmer, Modell: Auto System mit einer CP-SIL<sub>8</sub> AB Säule (l = 15 m, d<sub>i</sub> = 0.25 mm, d<sub>p</sub> = 1 µm) mit Stickstoff als Trägergas und einem Flammenionisationsdetektor.

**Cyclovoltammetrie:** Die cyclovoltammetrischen Untersuchungen wurden mit einem Potentiostaten der Firma EG&G Princeton Applied Research Model 263A durchgeführt. Die Messungen erfolgten mit einer Drei-Elektroden-Anordnung. Die Arbeitselektrode bestand aus einem in Weichglas eingelassenen Platindraht (Diameter 1 mm). Die Gegenelektrode bestand aus einem Platindraht, welcher um den Glasmantel der Arbeitselektrode gewickelt ist. Als Pseudoreferenzelektrode wurde ein Silberdraht verwendet. Alle Potentiale wurden gegen die formalen Potentiale von Octamethylferrocen (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -10 mV vs. Ag/AgCl) und Ferrocen (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 460 mV vs. Ag/AgCl) kalibriert. Alle Messungen wurden in abs. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> unter einer Argon-Atmosphäre mit NBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> als Elektrolyt durchgeführt.

**Nach Literaturvorschriften synthetisierte Chemikalien**

2,6-Dimethyl-4-bromanilin (**34**)<sup>[71]</sup>, 4-Amino-3,5-dimethyl-phenol (**42**)<sup>[79]</sup>, Ethinylferrocen (**70**)<sup>[105]</sup>, *N,N*-Diallyl-toluol-4-sulfonamid (**91**)<sup>[116]</sup>, 1,3-Bis-(2,6-dimethylphenyl)-imidazolidinium Chlorid (**107**)<sup>[70]</sup>, (PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh (**2b**)<sup>[51]</sup>, (SiMes)Cl<sub>2</sub>Ru=CH-*o*-O*Pr*C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**18**)<sup>[51]</sup>, (IMes)Cl<sub>2</sub>Ru=CH-*o*-O*Pr*C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**97**)<sup>[113]</sup>, (SiPr)Cl<sub>2</sub>Ru=CH-*o*-O*Pr*C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**67**)<sup>[51,86]</sup>, Acetylferrocenium-Tetrafluoroborat (**68**<sup>+</sup>)<sup>[100]</sup>.

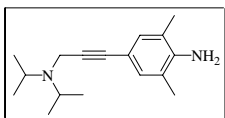
Für freundlicherweise zur Verfügung gestellte Chemikalien danke ich Herrn Dipl.-Ing. Steffen Leuthäuser; Imidazolidinium Chlorid (**104**), *Hoveyda*-Präkatalysatoren (**102**) und (**103**).

Mein **Dank** gilt insbesondere Frau J. Wendlig vom Fachgebiet Anorganische Chemie I für die Aufnahme unzähliger NMR-Spektren, sowie Herrn Dipl.-Ing. K. O. Runzheimer, Frau K. Jungk, Herrn Dr. S. Braun und Herrn Dr. R. Meusinger für die Durchführung der spektroskopischen Messungen am Institut für Organische Chemie an der Technischen Universität Darmstadt.

## Synthesen

### 1 Synthese der Aniline

#### 1.1 Anilin 40

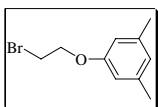


Zu einer Lösung von 4-Bromanilin-HBr **34** (1.12 g, 4.0 mmol) und Acetylen **39** (612 mg, 4.40 mmol) in Dioxan (15 mL) gibt man Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> (12 mg, 1 mol%), CuI (6 mg, 0.75 mol%), Ad<sub>2</sub>PBn-HBr (38 mg, 2 mol%) und Diisopropylamin (1.12 mL, 8 mmol). Anschließend wird die Reaktionsmischung für 48 h auf 100 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird mit CHCl<sub>3</sub> (3 × 50 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden mit Wasser (2 × 20 mL) gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und i. Vak. eingedampft. Durch Elution des verbleibenden Rückstands an Kieselgel erhält man **40** als hellgelbes Öl; Cy/EE (1:1); *R<sub>f</sub>* = 0.25; Ausbeute: (433 mg, 1.68 mmol, 42 %).

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 1.08 (d, 12H, *J* = 6.5 Hz, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH), 2.06 (s, 6H, *ortho*-CH<sub>3</sub>), 3.17 (sept., 2H, *J* = 6.5 Hz, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH), 3.57 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.58 (bs, 2H, NH<sub>2</sub>), 6.93 (s, 2H, CH<sub>meta</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (125.75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 16.4, 19.6, 33.8, 47.5, 67.4, 83.3, 111.5, 120.3, 130.4, 141.8.

#### 1.2 Phenoether 57

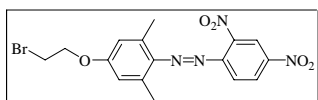


Zu einer Lösung von NaOH (9.84 g, 0.246 mol) in Wasser (70 mL) gibt man 3,5-Dimethylphenol (20.0 g, 0.164 mol). Die bräunliche Lösung wird mit 1,2-Dibromethan (70.5 mL, 0.82 mol) und so viel EtOH versetzt, bis die Reaktionsmischung unter Reflux eine einheitliche klare hellbraune Lösung bildet. Nach 2 h und nach 4 h wird nochmals NaOH (jeweils 2 g, 50 mmol) zugegeben. Nach 6 h wird die Reaktionsmischung auf Raumtemp. abgekühlt und 2 M NaOH (100 mL) und Wasser (500 mL) zugesetzt. Anschließend wird mit Et<sub>2</sub>O (3 × 150 mL) extrahiert, getrocknet (MgSO<sub>4</sub>) und i. Vak. eingedampft. Man erhält 32.8 g (0.143 mol, 88 %) von **57** in Form eines gelben Öls; Cy/EE (2:1); *R<sub>f</sub>* = 0.61.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  2.41 (s, 6H, *ortho-CH*<sub>3</sub>), 3.69 (t, 2H,  $J = 6.5$  Hz,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ), 4.32 (t, 2H,  $J = 6.3$  Hz,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 6.65 (s, 2H,  $2\text{CH}_{\text{aromat}}$ ), 6.74 (s, 1H,  $1\text{CH}_{\text{aromat}}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  21.7, 29.6, 68.0, 112.7, 123.4, 139.5, 158.4.

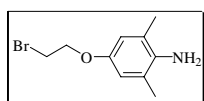
### 1.3 Azofarbstoff 61



Man suspendiert 2,4-Dinitroanilin **60** (12.0 g, 65.5 mmol) in halbkonz. Salzsäure (42 mL) und kühlt mit einer Eis-Kochsalzmischung. Nachfolgend wird eine Lösung von  $\text{NaNO}_2$  (4.52 g, 65.5 mmol) in Wasser (26 mL) langsam zugetropft, so dass die Temp. der Reaktionsmischung nicht über 5 °C steigt. Anschließend wird für weitere 30 min gerührt.

Zu einer Lösung des Phenoleters **57** (10.0 g, 43.6 mmol) in Eisessig (300 mL) tropft man langsam die Lösung des Diazoniumsalzes **60a** (65.5 mmol). Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Der entstandene rote Feststoff wird abfiltriert, in  $\text{CHCl}_3$  (300 mL) aufgenommen und die organische Phase gegen Wasser (3 × 200 mL) extrahiert. Trocknen ( $\text{MgSO}_4$ ) und Eindampfen des Lösungsmittels i. Vak. liefert 12.0 g (28.4 mmol, 65 %) **61** in Form eines roten Pulvers; Cy/EE; (2:1);  $R_f = 0.53$ .

### 1.4 Anilin 56

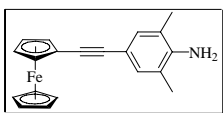


Eine Lösung des Azofarbstoffs **61** (12.0 g, 28.4 mmol) in THF (50 mL) und EtOH (100 mL) wird mit einigen Tropfen Eisessig angesäuert und über 10 proz. Palladium auf Aktivkohle (3.0 g, 2.84 mmol) hydriert. Nach 1.5 h wird über Kieselgur vom Kontakt abgesaugt, i. Vak. konzentriert und durch Elution an Kieselgel gereinigt. Man erhält 5.2 g (21.4 mmol, 76 %) von **56** in Form eines hellbraunen Feststoffs; Cy/EE (2:1);  $R_f = 0.21$ .

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  2.12 (s, 6H, *ortho-CH*<sub>3</sub>), 3.51 (t, 2H,  $J = 6.5$  Hz,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ), 4.14 (t, 2H,  $J = 6.5$  Hz,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 6.51 (s, 2H,  $2\text{CH}_{\text{aromat}}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125.75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  17.0, 28.5, 67.9, 114.4, 122.8, 153.3, 149.8.

### 1.5 Anilin 71

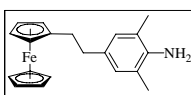


Zu einer Lösung von 4-Bromanilin-HBr (**34**) (1.12 g, 4.0 mmol) und Ethynylferrocen (**70**) (924 mg, 4.40 mmol) in Diisopropylamin (15 mL) gibt man  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  (12 mg, 1 mol%),  $\text{CuI}$  (6 mg, 0.75 mol%) und  $\text{Ad}_2\text{PBn-HBr}$  (38 mg, 2 mol%). Anschließend wird die Reaktionsmischung für 16 h auf 80 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird mit  $\text{CHCl}_3$  (3 × 50 mL) extrahiert, die vereinten organischen Phasen mit Wasser (2 × 20 mL), gewaschen, getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ), filtriert und i. Vak. eingedampft. Durch Elution des verbleibenden Rückstands an Kieselgel; [Cy/EE (4:1)  $R_f = 0.25$ ] erhält man **71** in Form eines dunkelroten Feststoffs (1.25 g, 3.80 mmol, 95 %).

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  1.72 (s, 6H, *ortho-CH*<sub>3</sub>), 2.94 (bs, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 3.95 ("t",  $J = 1.9$  Hz, 2H,  $\text{FcH}$ ), 4.10 (s, 5H,  $\text{FcH}$ ), 4.50 ("t",  $J = 1.9$  Hz, 2H,  $\text{FcH}$ ), 7.25 (s, 2H,  $\text{CH}_{\text{meta}}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125.75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  17.2, 67.5, 68.8, 70.2, 71.5, 85.7, 87.8, 113.2, 121.3, 132.0, 143.3.

### 1.6 Anilin 76



Eine Lösung von Anilin **71** (950 mg, 2.88 mmol) wird über 10 proz. Palladium auf Aktivkohle (305 mg, 10 mol%) in THF (60 mL) bei Raumtemp. bei 5 bar hydriert. Nach 5 h wird über Kieselgur vom Kontakt abgesaugt, i. Vak. konzentriert und durch Elution an Kieselgel gereinigt; [Cy/EE (4:1);  $R_f = 0.28$ ]. Man erhält 912 mg (2.74 mmol, 95 %) von **76** in Form eines hellgelben Pulvers.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  1.94 (s, 6H, *ortho-CH*<sub>3</sub>), 2.59-2.63 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.75-2.78 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.81 (bs, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 3.95 ("t",  $J = 1.8$  Hz, 2H,  $\text{FcH}$ ), 4.00 (m, 7H,  $\text{FcH}$ ), 6.79 (s, 2H,  $\text{CH}_{\text{meta}}$ ).

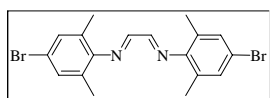
$^{13}\text{C-NMR}$  (125.75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  17.6, 32.9, 37.5, 67.5, 68.5, 68.8, 89.3, 121.4, 128.6, 131.6, 141.0.

## 2 Synthese der *N,N'*-Diarylethylendiimine

### 2.1 Allgemeine Vorschrift für die Synthese von *N,N'*-Diarylethylendiimininen

Es werden 2 eq des entsprechenden Anilins in EtOH (15 mL) gelöst. Die Lösung wird mit 1 eq Glyoxal (40 proz. wässrige Lösung) versetzt und mit einem Tropfen Ameisensäure angesäuert. Nach wenigen min. beginnt ein gelber Feststoff auszufallen. Nach 18 h Rühren bei Raumtemp. wird mit Eis gekühlt und der entstandene Feststoff abfiltriert. Waschen mit kaltem MeOH (0 °C) und Trocknen (i. Vak.) liefert die entsprechenden *N,N'*-Diarylethylendiimine in analysenreiner Form.

#### 2.1.1 *N,N'*-Diarylethylendiimin 35

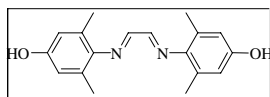


Ansatz: Anilin **34a** (5.00 g, 25.00 mmol), Glyoxal (1.43 mL, 12.50 mmol, 40 proz. wässrige Lösung), ein Tropfen Ameisensäure. Ausbeute: (4.33 g, 10.25 mmol, 82 %), gelbes Pulver.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  2.15 (s, 12H, *ortho-CH*<sub>3</sub>), 7.16 (s, 4H, *CH*<sub>meta</sub>), 8.07 (s, 2H, *CH=N*).

$^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $[\text{D}_6]\text{-DMSO}$ ):  $\delta$  18.2, 117.9, 128.8, 131.1, 148.8, 163.7.

#### 2.1.2 *N,N'*-Diarylethylendiimin 43

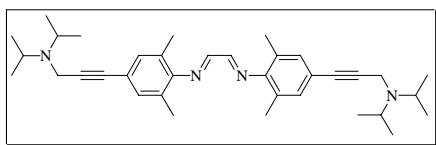


Ansatz: Anilin **42** (5.00 g, 36.49 mmol), Glyoxal (2.08 mL, 18.25 mmol, 40 proz. wässrige Lösung), ein Tropfen Ameisensäure. Ausbeute: (4.21 g, 14.22 mmol, 78 %), gelbes Pulver.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $[\text{D}_6]\text{-DMSO}$ ):  $\delta$  2.09 (s, 12H, *ortho-CH*<sub>3</sub>), 6.53 (s, 4H, *CH*<sub>meta</sub>), 8.06 (s, 2H, *CH=N*), 9.18 (bs, 1H, *OH*).

$^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $[\text{D}_6]\text{-DMSO}$ ):  $\delta$  18.2, 114.8, 128.1, 141.4, 154.2, 162.8.

### 2.1.3 *N,N'*-Diarylethylendiimin 41

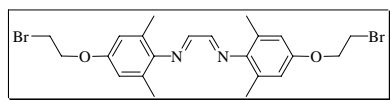


Ansatz: Anilin **40** (387 mg, 1.50 mmol), Glyoxal (0.09 mL, 0.75 mmol, 40 proz. wässrige Lösung), ein Tropfen Ameisensäure. Chromatographie: Cy/EE (1:1);  $R_f = 0.43$ . Ausbeute: (43 mg, 0.08 mmol, 11 %), gelber Sirup.

Verunreinigt mit **40**, 2 Signalsätze;

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.08 (d, 12H,  $J = 6.5$  Hz,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ), 1.14 (d, 12H,  $J = 6.5$  Hz,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ), 2.11 (s, 6H, *ortho*- $\text{CH}_3$ ), 3.24 (sept., 2H,  $J = 6.5$  Hz,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ), 3.60 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.63 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.58 (bs, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 6.99 (s, 2H,  $\text{CH}_{meta}$ ), 7.12 (s, 2H,  $\text{CH}_{meta}$ ), 8.04 (s, 2H,  $\text{CH}=\text{N}$ ).

### 2.1.4 *N,N'*-Diarylethylendiimin 53



Ansatz: Anilin **56** (1.15 g, 4.71 mmol), Glyoxal (0.270 mL, 2.36 mmol, 40 proz. wässrige Lösung), ein Tropfen Ameisensäure. Chromatographie: Cy/EE (2:1);  $R_f = 0.5$ . Ausbeute: (0.84 g, 1.65 mmol, 70 %), gelbes Pulver.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  2.17 (s, 12H, *ortho*- $\text{CH}_3$ ), 3.62 (t,  $J = 6.4$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ), 4.26 (t,  $J = 6.4$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 6.65 (s, 4H,  $\text{CH}_{meta}$ ), 8.07 (s, 2H,  $\text{CH}=\text{N}$ ).

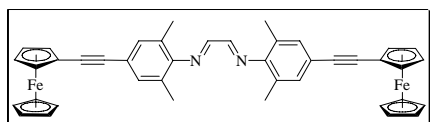
$^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  18.8, 29.4, 68.1, 114.7, 128.8, 144.0, 155.2, 163.6.

## 2.2 Synthese Ferrocenyl-funktionalisierter *N,N'*-Diarylethylendiimine

Zu einer Lösung des entsprechenden Anilins (2 mmol) und Glyoxal (1 mmol, 40 proz. wässrige Lösung) in Toluol (50 mL) gibt man eine Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäure und erhitzt für 16 h bei 50 °C. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird mit EE versetzt (50 mL) und mit 0.1 M NaOH (2 × 20 mL) und Wasser (2 × 20 mL) gewaschen. Trocknen ( $\text{MgSO}_4$ ) und Eindampfen

des Lösungsmittels i. Vak. liefert einen sirupösen Rückstand, welcher durch Elution an Kieselgel gereinigt wird.

### 2.2.1 *N,N'*-Diarylethylendiimin 72



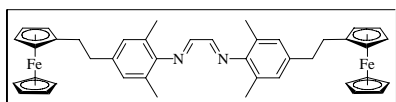
Ansatz: Anilin **71** (932 mg, 2.83 mmol), Glyoxal (0.160 mL, 1.40 mmol, 40 proz. wässrige Lösung), Spatelspitze *p*-

Toluolsulfonsäure. Chromatographie: Cy/EE (4:1);  $R_f = 0.55$ . Ausbeute: (619 mg, 0.91 mmol, 65 %), dunkelroter Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  1.94 (s, 12H, *ortho*- $\text{CH}_3$ ), 3.97 ("t",  $J = 1.8$  Hz, 4H, *FcH*), 4.12 (s, 10H, *FcH*), 4.54 ("t",  $J = 1.8$  Hz, 4H, *FcH*), 7.33 (s, 4H,  $\text{CH}_{meta}$ ), 7.77 (s, 2H,  $\text{CH}=\text{N}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  18.1, 66.5, 69.2, 70.3, 71.8, 86.5, 89.5, 120.9, 127.2, 131.8, 150.5, 163.4.

### 2.2.2 *N,N'*-Diarylethylendiimin 77



Ansatz: Anilin **76** (1.05 g, 3.15 mmol), Glyoxal (0.180 mL, 1.57 mmol, 40 proz. wässrige

Lösung), Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäure. Chromatographie: Cy/EE (4:1);  $R_f = 0.57$ . Ausbeute: (324 mg, 0.47 mmol, 30 %), senfgelber Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  2.16 (s, 12H, *ortho*- $\text{CH}_3$ ), 2.60-2.65 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 2.73-2.78 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3.98 (m, 4H, *FcH*), 4.00-4.03 (m, 14H, *FcH*), 6.87 (s, 4H,  $\text{CH}_{meta}$ ), 8.09 (s, 2H,  $\text{CH}=\text{N}$ ).

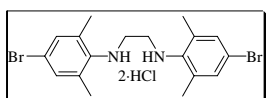
$^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  17.1, 31.0, 36.3, 66.3, 67.1, 67.5, 87.5, 125.5, 127.5, 137.5, 147.3, 162.3.

### 3 Synthese der *N,N'*-Diarylethylendiamine

#### 3.1 Allgemeine Vorschrift für die Synthese von *N,N'*-Diarylethylendiamin-Dihydrochloriden

Zu einer Lösung des entsprechenden *N,N'* Diarylethylendiimins (10 mmol) in THF (50 mL) gibt man bei 0 °C LiAlH<sub>4</sub>-Tabletten (20 mmol) und rührt über Nacht bei Raumtemp. Anschließend wird die Lösung mit Eis (50 g) versetzt und solange 3 M wässrige Salzsäure hinzugefügt bis sich ein pH-Wert von ca. 4 einstellt. Der ausgefallene farblose Feststoff wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen (2 x 25 mL) und i. Vak. getrocknet.

##### 3.1.1 *N,N'*-Diarylethylendiamin Dihydrochlorid 37

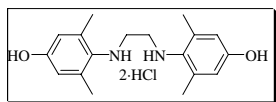


Ansatz: *N,N'*-Diarylethylendiimin **35** (4.22 g, 10 mmol), LiAlH<sub>4</sub> (760 mg, 20 mmol). Ausbeute: (2.84 g, 5.70 mmol, 57 %), farbloses Pulver.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, [D<sub>6</sub>]-DMSO): δ 2.37 (s, 12H, *ortho*-CH<sub>3</sub>), 3.52 (s, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 7.23 (s, 4H, CH<sub>meta</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, [D<sub>6</sub>]-DMSO): δ 18.1, 46.3, 118.6, 129.9, 132.1, 137.1.

##### 3.1.2 *N,N'*-Diarylethylendiamin Dihydrochlorid 45



Ansatz: *N,N'* Diarylethylendiimin **43** (2.96 g, 10 mmol). LiAlH<sub>4</sub> (760 mg, 20 mmol). Ausbeute: (1.90 g, 5.10 mmol, 51 %), graues Pulver.

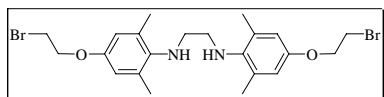
<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, [D<sub>6</sub>]-DMSO): δ 2.29 (s, 12H, *ortho*-CH<sub>3</sub>), 3.28 (s, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 3.36 (bs, 2H, 2 NH), 6.48 (s, 4H, CH<sub>meta</sub>), 9.34 (bs, 2H, OH).

<sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, [D<sub>6</sub>]-DMSO): δ 18.1, 46.3, 118.6, 129.9, 132.1, 137.1.

### 3.2 Durch katalytische Hydrierung von *N,N'*-Diarylethylendiimin

Eine Lösung des entsprechenden *N,N'*-Diarylethylendiimins wird über 10 proz. Palladium auf Aktivkohle in THF (ca. 20 mL / 1 mmol) bei Raumtemp. bei 5 bar hydriert. Nach 5 h wird über Kieselgur vom Kontakt abgesaugt, i. Vak. konzentriert und durch Elution an Kieselgel gereinigt.

#### 3.2.1 *N,N'*-Diarylethylendiamin 54



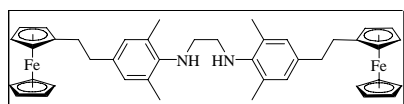
Ansatz: *N,N'*-Diarylethylendiimin **53** (5,0 g, 9.8 mmol), Pd/C (2.1 g, 20 mol%), Lösungsmittel; THF. Chromatographie; Cy/EE; (2:1);  $R_f = 0.29$ .

Ausbeute: (4.83 g, 9.39 mmol, 95 %), hellbrauner Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  2.21 (s, 12H, *ortho-CH*<sub>3</sub>), 3.00 (s, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.50 (t,  $J = 6.3$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ), 4.12 (t,  $J = 6.3$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 6.51 (s, 4H,  $\text{CH}_{\text{meta}}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  18.8, 29.7, 49.5, 68.3, 115.1, 132.1, 140.0, 153.4.

#### 3.2.2 *N,N'*-Diarylethylendiamin 81



Ansatz: *N,N'*-Diarylethylendiimin **72** (800 mg, 1.18 mmol), Pd/C (250 mg, 20 mol%), Lösungsmittel; THF. Chromatographie:

Cy/EE (4:1);  $R_f = 0.45$ . Ausbeute: (773 mg, 1.13 mmol, 95 %), hellgelbes Pulver.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  2.24 (s, 12H, *ortho-CH*<sub>3</sub>), 2.60-2.63 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 2.76-2.79 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 2.96 (s, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.96 (s, 4H,  $\text{FcH}$ ), 4.01 (s, 14H,  $\text{FcH}$ ), 6.88 (s, 4H,  $\text{CH}_{\text{meta}}$ ).

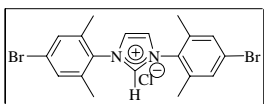
$^{13}\text{C-NMR}$  (125.75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  17.3, 31.2, 36.2, 48.0, 66.2, 67.1, 67.5, 87.5, 127.9, 128.6, 134.7, 143.5.

## 4 Synthese der Imidazolium Chloride

### 4.1 Allgemeine Vorschrift für die Synthese von Imidazolium Chloriden

1.25 eq Paraformaldehyd werden zu 1.5 eq einer 4 M Lösung von HCl in Dioxan gegeben. Die Mischung wird gerührt und evtl. leicht erwärmt, bis der Feststoff komplett in Lösung gegangen ist. In einem weiteren Kolben wird das entsprechende *N,N'*-Diarylethylendiimin (1 eq) langsam in THF erwärmt bis eine klare Lösung entsteht. Die Lösung wird in Eiswasser auf 0 °C gekühlt. Anschließend wird die saure Paraformaldehyd-Lösung innerhalb von 10 min zugetropft. Es bildet sich sofort ein farbloser Niederschlag. Die Reaktionsmischung wird 4 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird der Feststoff abfiltriert, dreimal mit EE gewaschen und i. Vak. getrocknet.

#### 4.1.1 Imidazolium Chlorid 36

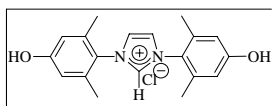


Ansatz: *N,N'*-Diarylethylendiimin **35** (3.00 g, 7.11 mmol), Paraformaldehyd (267 mg, 8.88 mmol), HCl in Dioxan (2.67 mL, 4 M Lösung), THF (80 mL). Ausbeute: (2.64 g, 5.62 mmol, 79 %), farbloses Pulver.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $[\text{D}_6]$ -DMSO):  $\delta$  2.16 (s, 12H, *ortho-CH*<sub>3</sub>), 7.69 (s, 4H, *CH*<sub>meta</sub>), 8.34 (s, 2H, im-*H*<sup>4,5</sup>), 9.79 (s, 1H, im-*H*<sup>2</sup>).

$^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $[\text{D}_6]$ -DMSO):  $\delta$  16.7, 123.8, 124.6, 131.4, 132.7, 137.3, 138.6.

#### 4.1.2 Imidazolium Chlorid 44

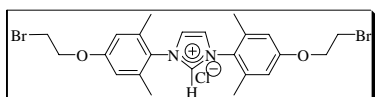


Ansatz: *N,N'*-Diarylethylendiimin **43** (1.50 g, 5.06 mmol), Paraformaldehyd (190 mg, 6.33 mmol), HCl in Dioxan (1.90 mL, 4 M Lösung), THF (80 mL). Ausbeute: (1.28 g, 3.72 mmol, 74 %), farbloses Pulver.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $[\text{D}_6]$ -DMSO):  $\delta$  2.03 (s, 12H, *ortho-CH*<sub>3</sub>), 6.75 (s, 4H, *CH*<sub>meta</sub>), 8.19 (s, 2H, im-*H*<sup>4,5</sup>), 9.58 (s, 1H, im-*H*<sup>2</sup>), 10.21 (bs, 1H, OH).

$^{13}\text{C}$ -NMR (75.5 MHz,  $[\text{D}_6]$ -DMSO):  $\delta$  18.3, 114.2, 128.6, 137.9, 141.8, 154.2, 162.8.

#### 4.1.3 Imidazolium Chlorid 51

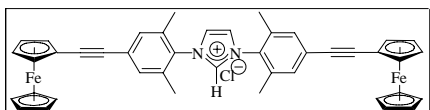


Ansatz: *N,N'*-Diarylethylendiimin **53** (2.0 g, 3.92 mmol), Paraformaldehyd (147 mg, 4.90 mmol) HCl in Dioxan (1.47 mL 4 M Lösung), THF (40 mL). Ausbeute: (1.58 g, 2.82 mmol, 72 %), farbloser Feststoffs.

$^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  2.09 (s, 12H, *ortho*- $\text{CH}_3$ ), 3.58 (t,  $J = 6.0$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ), 4.23 (t,  $J = 6.0$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 6.66 (s, 4H,  $\text{CH}_{\text{meta}}$ ), 7.58 (s, 2H,  $\text{CH}=\text{N}$ ), 10.95 (s, 1H, im- $\text{H}^2$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  18.2, 29.0, 68.1, 115.1, 124.7, 126.6, 136.3, 140.5, 159.4.

#### 4.1.4 Imidazolium Chlorid 73



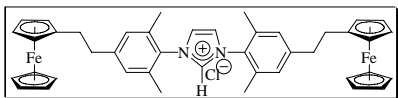
Ansatz: *N,N'*-Diarylethylendiimin **72** (750 mg, 1.11 mmol), Paraformaldehyd (42 mg, 1.38 mmol), HCl in Dioxan (0.416 mL, 4 M Lösung), THF (40 mL). Chromatographie:  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$  (4:1);  $R_f = 0.32$ . Ausbeute: (547 mg, 0.75 mmol, 68 %), orange-farbenes Pulver.

$^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $[\text{D}_6]$ -DMSO):  $\delta$  2.20 (s, 12H, *ortho*- $\text{CH}_3$ ), 4.30 (s, 10H, FcH), 4.41 (s, 4H, FcH), 4.62 (s, 4H, FcH), 7.55 (s, 4H,  $\text{CH}_{\text{meta}}$ ), 8.38 (s, 2H, im- $\text{H}^{4,5}$ ), 9.86 (s, 1H, im- $\text{H}^2$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR (75.5 MHz,  $[\text{D}_6]$ -DMSO):  $\delta$  16.7, 63.5, 69.3, 69.8, 71.3, 84.2, 90.8, 124.6, 125.5, 131.0, 132.7, 135.4, 138.5.

### 4.1.5 Imidazolium Chlorid 78

#### 1. Nach der allgemeinen Vorschrift zur Imidazolium Salz Synthese



Ansatz: *N,N'*-Diarylethylendiimin **77** (290 mg, 0.42 mmol), Paraformaldehyd (16 mg, 0.53 mmol), HCl in Dioxan (0.158 mL, 4 M Lösung), Et<sub>2</sub>O/THF [(2:1), 25 mL]. Chromatographie: CHCl<sub>3</sub>/MeOH (4:1); *R<sub>f</sub>* = 0.38. Ausbeute: (99 mg, 0.135 mmol, 32 %), gelbes Pulver.

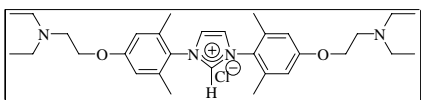
#### 2. Durch katalytische Hydrierung

Eine Lösung von Imidazolium Chlorid **73** (365 mg, 0.50 mmol) wird über 10 proz. Palladium auf Aktivkohle (53 mg, 10 mol%) in MeOH (40 mL) bei Raumtemp. bei 5 bar hydriert. Nach 5 h wird über Kieselgur vom Kontakt abgesaugt, i. Vak. konzentriert und durch Elution an Kieselgel gereinigt; [CHCl<sub>3</sub>/MeOH (4:1); *R<sub>f</sub>* = 0.38]. Man erhält 350 mg (0.48 mmol, 95 %) von **78** in Form eines gelbes Pulvers.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, [D<sub>6</sub>]-DMSO): δ 2.13 (s, 12H, *ortho*-CH<sub>3</sub>), 2.59-2.63 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.82-2.85 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.06 (m, 4H, FcH), 4.14 (m, 14H, FcH), 7.27 (s, 4H, CH<sub>meta</sub>), 8.29 (s, 2H, im-H<sup>4,5</sup>), 9.69 (s, 1H, im-H<sup>2</sup>).

<sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, [D<sub>6</sub>]-DMSO): δ 17.3, 31.2, 36.5, 67.3, 68.1, 68.7, 88.5, 125.2, 129.0, 131.6, 134.7, 138.9, 145.3.

### 4.2 Imidazolium Chlorid 49



Zu einer Lösung von Imidazolium Chlorid **51** (1.58 g, 2.83 mmol) in DMSO (15 mL) gibt man Diethylamin (2.80 mL, 28.0 mmol) und erhitzt auf 80 °C für 24 h. Anschließend wird Wasser (20 mL) zugesetzt, mit CHCl<sub>3</sub> (3 × 30 mL) extrahiert, getrocknet (MgSO<sub>4</sub>) und i. Vak. bis zur Trockne eingedampft. Der verbleibende Rückstand wird in CHCl<sub>3</sub> aufgenommen und mit einer 4 M Lösung von HCl (2 eq.) in Dioxan versetzt. Der entstandene farblose Feststoff wird durch Abdekantieren von der überstehenden Flüssigkeit getrennt, mit Et<sub>2</sub>O gewaschen und in 2 M NaOH (15 mL) suspendiert. Anschließend wird mit CHCl<sub>3</sub> extrahiert (3 × 30

mL), die organische Phase getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ) und i. Vak. eingedampft. Man erhält 1,30 g (2,40 mmol, 85 %) von **49** in Form farbloser Kristalle.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.00 (t,  $J = 7.1$  Hz, 12H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.05 (s, 12H, *ortho-CH*<sub>3</sub>), 2.56 (q,  $J = 7.1$  Hz, 8H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.80 (t,  $J = 6.1$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2\text{NEt}_2$ ), 3.96 (t,  $J = 6.1$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 6.61 (s, 4H,  $\text{CH}_{meta}$ ), 7.67 (s, 2H,  $\text{CH}=\text{N}$ ), 10.25 (s, 1H, im- $\text{H}^2$ ).

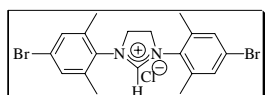
$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  11.8, 18.0, 47.8, 51.6, 66.8, 114.8, 125.3, 126.0, 135.8, 139.3, 160.0.

## 5 Synthese der Imidazolidinium Chloride

### 5.1 Allgemeine Vorschrift für die Synthese von Imidazolidinium Chloriden

Zur Suspension des entsprechenden *N,N'*-Diarylethylendiamin-Dihydrochlorides (5 mmol) in 25 mL Triethylameisensäuretriethylester gibt man zwei Tropfen Ameisensäure und erhitzt bei 130 °C für 2 d. Anschließend wird auf 0 °C gekühlt, der Feststoff abgesaugt und mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (3 × 15 mL) gewaschen.

#### 5.1.1 Imidazolidinium Chlorid **38**

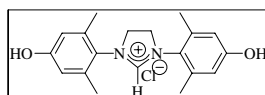


Ansatz: *N,N'* Diarylethylendiamin Dihydrochlorid **37** (2.50 g, 5.00 mmol). Ausbeute: (1.75 g, 3.70 mmol, 74 %), farbloses Pulver.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $[\text{D}_6]\text{-DMSO}$ ):  $\delta$  2.41 (s, 12H, *ortho-CH*<sub>3</sub>), 4.50 (s, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 7.56 (s, 4H,  $\text{CH}_{meta}$ ), 9.25 (s, 1H, im- $\text{H}^2$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $[\text{D}_6]\text{-DMSO}$ ):  $\delta$  17.1, 50.7, 122.8, 131.3, 132.7, 138.5, 160.3.

#### 5.1.2 Imidazolidinium Chlorid **46**



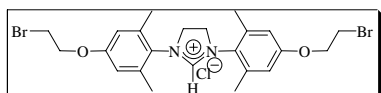
Ansatz: *N,N'* Diarylethylendiamin-Dihydrochlorid **45** (2.50 g, 6.70 mmol), Ausbeute: (1.63 g, 4.69 mmol, 70 %)

%), graues Pulver.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $[\text{D}_6]\text{-DMSO}$ ):  $\delta$  2.29 (s, 12H, *ortho-CH*<sub>3</sub>), 4.39 (s, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 6.67 (s, 4H,  $\text{CH}_{\text{meta}}$ ), 8.94 (s, 1H, *im-H*<sup>2</sup>), 10.1 (bs, 1H, OH).

$^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $[\text{D}_6]\text{-DMSO}$ ):  $\delta$  17.3, 51.0, 115.2, 124.6, 136.8, 137.4, 158.3.

## 5.2 Imidazolidinium Chlorid 52



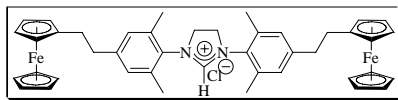
Zu einer Lösung des *N,N'*-Diarylethylendiamins **54** (3.30 g, 6.40 mmol) in Triethylameisensäure-triethylester (20 mL) gibt man einem Tropfen

Ameisensäure. Die Reaktionsmischung wird 3 h bei 110 °C erhitzt. Anschließend wird auf Raumtemp. abgekühlt und die überstehende dunkle Flüssigkeit abdekantiert. Der entstandene farblose Feststoff wird mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (3 × 15 mL) gewaschen und 15 min mit 4 M Chlorwasserstoff-Dioxan-Lösung (3.20 mL, 12.80 mmol) und  $\text{Et}_2\text{O}$  (15 mL) gerührt. Anschließend wird die überstehende Flüssigkeit durch Abdekantieren entfernt, der farblose Feststoff mit  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen und i. Vak. getrocknet. Man erhält 1.80 g (3.21 mmol, 50%) eines farblosen Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  2.30 (s, 12H, *ortho-CH*<sub>3</sub>), 3.64 (t,  $J = 5.3$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ), 4.25 (t,  $J = 5.3$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.32 (s, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 6.72 (s, 4H,  $\text{CH}_{\text{meta}}$ ), 8.56 (s, 1H, *im-H*<sup>2</sup>).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  17.0, 29.8, 51.1, 67.8, 114.3, 126.0, 137.4, 158.6, 160.0.

### 5.3 Imidazolidinium Chlorid **82**



Eine Lösung des Imidazolidinium Chlorids **83** (500 mg, 0.68 mmol) wird über 10 proz. Palladium auf Aktivkohle (75 mg, 10 mol%) in

MeOH (40 mL) bei Raumtemp. bei 5 bar hydriert. Nach 5 h wird über Kieselgur vom Kontakt abgesaugt, i. Vak. konzentriert und durch Elution an Kieselgel gereinigt; [CHCl<sub>3</sub>/MeOH (4:1); *R<sub>f</sub>* = 0.55].. Man erhält 480 mg (0.65 mmol, 95 %) von **82** in Form eines gelben Pulvers.

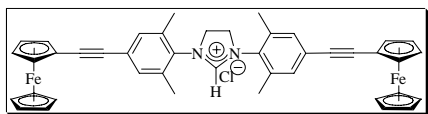
<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 2.42 (s, 12H, *ortho*-CH<sub>3</sub>), 2.58-2.62 (m, 4H, 2CH<sub>2</sub>), 2.73-2.77 (m, 4H, 2CH<sub>2</sub>), 4.04-4.06 (m, 8H, FcH), 4.10 (s, 10H, FcH), 4.66 (s, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 6.97 (s, 4H, CH<sub>meta</sub>), 8.72 (s, 1H, im-H<sup>2</sup>).

<sup>13</sup>C-NMR (125.75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 18.6, 31.8, 37.6, 52.6, 68.5, 68.9, 69.7, 88.4, 129.9, 130.8, 135.5, 145.3, 159.3.

### 6 Allgemeine Vorschrift für die *Sonogashira* Kupplung von Imidazolium- und Imidazolidinium Chloriden mit Ethinylferrocen **70**

Zu einer Lösung des entsprechenden NHC-Hydrochlorides (1 mmol) und Ethinylferrocen (**70**) (2.2 mmol) in DMSO (15 mL) gibt man Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> (2 mol%), CuI (1.5 mol%), Ad<sub>2</sub>PBn·HBr (4 mol%) und Diisopropylamin (3 mmol). Anschließend wird die Reaktionsmischung für 24 h auf 80 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird mit CHCl<sub>3</sub> extrahiert (3 × 50 mL), die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen (2 × 20 mL), getrocknet (MgSO<sub>4</sub>) und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Chromatographische Aufarbeitung des Rückstandes an Kieselgel liefert die entsprechend funktionalisierten NHC-Hydrochloride in Form roter Pulver.

### 6.1 Imidazolidinium Chlorid 83

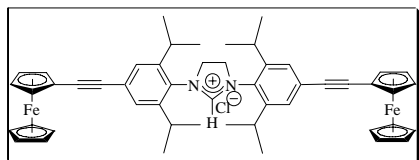


Ansatz: Imidazolidinium Chlorid **38** (472.5 mg, 1.0 mmol), Ethinylferrocen **70** (462 mg, 2.20 mmol),  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  (6 mg, 2 mol%),  $\text{CuI}$  (3 mg, 1.5 mol%),  $\text{Ad}_2\text{PBn}\cdot\text{HBr}$  (19 mg, 4 mol%), Diisopropylamin (0.42 mL, 3.0 mmol). Chromatographie:  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$  (4:1);  $R_f = 0.39$ . Ausbeute: (621 mg, 0.85 mmol, 85 %), rot-braunes Pulver.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  2.40 (s, 12H, *ortho-CH*<sub>3</sub>), 4.23 (s, 10H, *FcH*), 4.25 ("t",  $J = 1.9$  Hz, 4H, *FcH*), 4.49 ("t",  $J = 1.9$  Hz, 4H, *FcH*), 4.59 (s, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 7.22 (s, 4H,  $\text{CH}_{\text{meta}}$ ), 9.43 (s, 1H, *im-H*<sup>2</sup>).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125.75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  18.7, 52.5, 64.8, 69.5, 70.5, 72.0, 84.9, 91.3, 126.7, 132.2, 132.3, 136.0, 159.8.

### 6.2 Imidazolidinium Chlorid 85



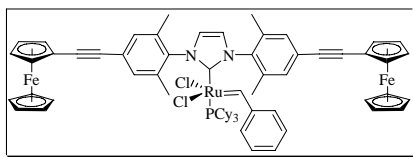
Ansatz: Imidazolidinium Chlorid **84** (584.5 mg, 1.0 mmol), Ethinylferrocen **70** (462 mg, 2.20 mmol),  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  (6 mg, 2 mol%),  $\text{CuI}$  (3 mg, 1.5 mol%),  $\text{Ad}_2\text{PBn}\cdot\text{HBr}$  (19 mg, 4 mol%), Diisopropylamin (0.42 mL, 3.0 mmol). Chromatographie:  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$  (4:1);  $R_f = 0.45$ . Ausbeute: (658 mg, 0.78 mmol, 78 %), rot-braunes Pulver.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $[\text{D}_6]-\text{DMSO}$ ):  $\delta$  1.22 (d,  $J = 6.5$  Hz, 12H, 2  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ), 1.38 (d,  $J = 6.5$  Hz, 12H, 2  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ), 3.09 (sept.,  $J = 6.6$  Hz, 4H, 4  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ), 4.30 (s, 10H, *FcH*), 4.39 (s, 4H, *FcH*), 4.56 (s, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 4.61 (s, 4H, *FcH*), 7.49 (s, 4H,  $\text{CH}_{\text{meta}}$ ), 9.53 (s, 1H, *im-H*<sup>2</sup>).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125.75 MHz,  $[\text{D}_6]-\text{DMSO}$ ):  $\delta$  22.0, 23.6, 27.1, 52.5, 62.6, 68.1, 68.7, 70.1, 83.6, 89.4, 124.9, 126.1, 128.2, 145.7, 158.9.



### 7.2 Grubbs-II-Präkatalysator 74



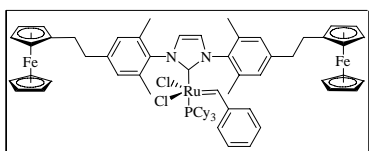
Ansatz: Imidazolium Chlorid **73** (232 mg, 0.32 mmol), Komplex **2b** (214 mg, 0.26 mmol), KO<sup>t</sup>Bu (40 mg, 0.35 mmol).

Chromatographie: Cy/EE (8:1);  $R_f = 0.55$ . Ausbeute: (240 mg, 0.20 mmol, 75%), orange-roter mikrokristalliner Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  1.18-2.58 (m, 45H), 3.99 ("t",  $J = 1.7$  Hz, 4H, FcH), 4.18 (m, 10H, FcH), 4.54 (m, 4H, FcH), 6.05 (s, 2H, NCHCHN), 7.25-7.47 (m, 9H), 19.98 (s, 1H, RuCHAR).

$^{31}\text{P-NMR}$  (81.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  31.8.

### 7.3 Grubbs-II-Präkatalysator 79



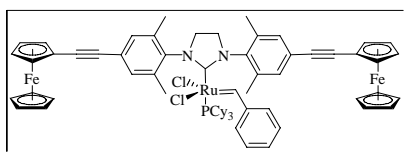
Ausbeute: Imidazolium Chlorid **78** (160 mg, 0.217 mmol), Komplex **2b** (148 mg, 0.18 mmol), KO<sup>t</sup>Bu (27.0 mg, 0.24 mmol). Chromatographie: Cy/EE

(8:1);  $R_f = 0.65$ . Ausbeute: (149 mg, 0.12 mmol, 67 %), orange-farbener mikrokristalliner Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  1.14-2.95 (m, 53H), 4.00-4.11 (m, 18H, FcH), 6.06 (s, 2H, NCHCHN), 6.98-7.07 (m, 9H), 19.97 (s, 1H, RuCHAR).

$^{31}\text{P-NMR}$  (81.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  31.3.

### 7.4 Grubbs-II-Präkatalysator 88



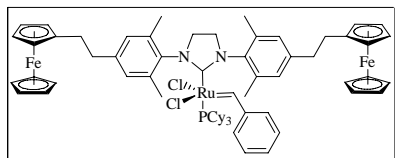
Ansatz: Imidazolidinium Chlorid **83** (100 mg, 0.137 mmol), Komplex **2b** (94 mg, 0.114 mmol), KO<sup>t</sup>Bu (17 mg, 0.15 mmol).

Chromatographie: Cy/EE (8:1);  $R_f = 0.45$ . Ausbeute: (99 mg, 0.08 mmol, 68 %), orange-roter mikrokristalliner Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  1.18-1.97 (m, 30H), 2.58-3.41 (m, 19H), 3.99 ("t",  $J = 1.7$  Hz, 4H, FcH), 4.18 (m, 10H, FcH), 4.54 (m, 4H, FcH), 7.25-7.47 (m, 9H), 19.16 (s, 1H, RuCHAR).

$^{31}\text{P-NMR}$  (81.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  29.65

### 7.5 Grubbs-II-Präkatalysator 86

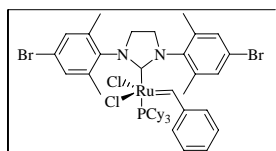


Ansatz: Imidazolidinium Chlorid **82** (415 mg, 0.56 mmol), Komplex **2b** (386 mg, 0.47 mmol),  $\text{KO}^t\text{Bu}$  (70 mg, 0.62 mmol). Chromatographie: Cy/EE (8:1);  $R_f = 0.55$ . Ausbeute: (450 mg, 0.36 mmol, 77%), roter mikrokristalliner Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  1.19-1.97 (m, 30H), 2.53 (bs, 12H, *ortho-CH*<sub>3</sub>), 2.68-3.41 (m, 15H), 4.07-4.15 (m, 18H, FcH), 7.06-7.21 (m, 9H), 19.67 (s, 1H, RuCHAR).

$^{31}\text{P-NMR}$  (81.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  29.7.

### 7.6 Grubbs-II-Präkatalysator 98

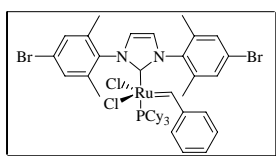


Ansatz: Imidazolidinium Chlorid **38** (100 mg, 0.211 mmol), Komplex **2b** (145 mg, 0.176 mmol),  $\text{KO}^t\text{Bu}$  (26 mg, 0.23 mmol). Chromatographie: Cy/EE (6:1);  $R_f = 0.47$ . Ausbeute: (120 mg, 0.12 mmol, 70%), roter mikrokristalliner Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  1.11-3.09 (m, 49H) 7.05-7.36 (s, 9H), 19.54 (s, 1H, RuCHAR).

$^{31}\text{P-NMR}$  (81.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  30.2.

### 7.7 Grubbs-II-Präkatalysator 100



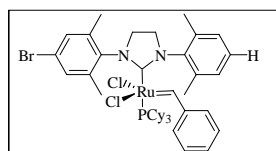
Ansatz: Imidazolium Chlorid **36** (100 mg, 0.212 mmol), Komplex **2b** (146 mg, 0.177 mmol), KO<sup>t</sup>Bu (26 mg, 0.23 mmol). Chromatographie: Cy/EE (6:1);  $R_f = 0.57$ .

Ausbeute: (128 mg, 0.13 mmol, 74%), roter mikrokristalliner Feststoff.

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  1.12-2.44 (m, 45H), 5.95 (s, 2H, NCHCHN), 7.01-7.36 (m, 9H), 19.83 (s, 1H, RuCHAR).

<sup>31</sup>P-NMR (81.0 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  32.0.

### 7.8 Grubbs-II-Präkatalysator 105



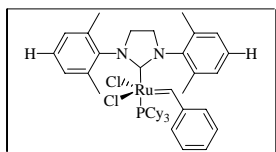
Ansatz: Imidazolidinium Chlorid **104** (100 mg, 0.254 mmol), Komplex **2b** (174 mg, 0.211 mmol), KO<sup>t</sup>Bu (31 mg, 0.279 mmol). Chromatographie: Cy/EE (6:1);  $R_f =$

0.40. Ausbeute: (142 mg, 0.158 mmol, 75%), roter mikrokristalliner Feststoff.

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  1.08-3.30 (m, 49H) 7.00-7.15 (m, 10H), 19.68 (s, 1H, RuCHAR).

<sup>31</sup>P-NMR (81.0 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  29.2.

### 7.9 Grubbs-II-Präkatalysator 108



Ansatz: Imidazolidinium Chlorid **107** (80 mg, 0.254 mmol), Komplex **2b** (174 mg, 0.211 mmol), KO<sup>t</sup>Bu (31 mg, 0.279 mmol). Chromatographie: Cy/EE (6:1);  $R_f =$

0.40. Ausbeute: (125 mg, 0.152 mmol, 72%), roter mikrokristalliner Feststoff.

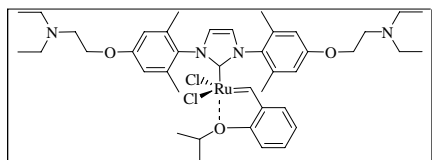
<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  1.08-3.30 (m, 49H) 7.00-7.15 (m, 11H), 19.66 (s, 1H, RuCHAR).

<sup>31</sup>P-NMR (81.0 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  29.1.

## 8 Allgemeine Vorschrift für die Synthese von *Hoveyda-Prä-katalysatoren*

Zu einer Lösung des entsprechenden *Grubbs-II-Präkatalysators* (1 eq) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL) gibt man  $\text{CuCl}$  (1 eq) und eine Lösung von 2-Isopropoxystyrol (1 eq) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (4 mL) und erhitzt für 1 h bei 40 °C. Nach Eindampfen des Lösungsmittels i. Vak. wird durch Elution an Kieselgel gereinigt. Unlösliche Kupfer-Phosphin-Komplexe können die Chromatographie erschweren und müssen deshalb vor Elution durch Filtration über einen Baumwollpfropfen in einer Pasteurpipette entfernt werden. Eindampfen der Eluate i. Vak. und waschen des Rückstandes mit Pentan liefert die *Hoveyda-Präkatalysatoren* als mikrokristalline Pulver.

### 8.1 *Hoveyda-Präkatalysator 64*



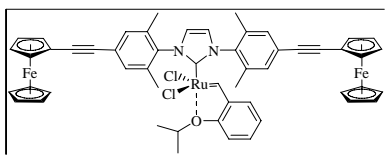
Ansatz: *Grubbs-II-Präkatalysator 63* (126 mg, 0.12 mmol),  $\text{CuCl}$  (12 mg, 0.12 mmol), 2-Isopropoxystyrol (19.5 mg, 0.12 mmol).  
Chromatographie:  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$  (4:1);  $R_f =$

0.65. Ausbeute: (20.20 mg, 0.024 mmol, 20%), grüner Feststoff.

Verunreinigte Probe;

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  2.21 (s, 12H, *ortho-CH*<sub>3</sub>), 4.91 (m, 1H,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOAr}$ ), 6.65-6.86 (m, 7H,  $\text{CH}_{\text{meta}}$ ,  $\text{CH}_{\text{aromat}}$ ) 7.03 (s, 2H,  $\text{NCHCHN}$ ), 7.43 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{aromat}}$ ), 16.12 (s, 1H,  $\text{RuCHAr}$ ).

### 8.2 *Hoveyda-Präkatalysator 75*



Ansatz: *Grubbs-II-Präkatalysator 74* (222 mg, 0.18 mmol),  $\text{CuCl}$  (18 mg, 0.18 mmol), 2-Isopropoxystyrol (30 mg, 0.18 mmol).

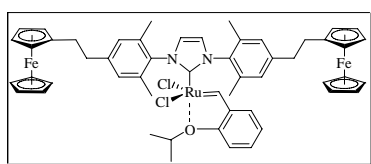
Chromatographie:  $\text{Cy}/\text{EE}$  (4:1);  $R_f = 0.50$  Ausbeute: (156 mg, 0.15 mmol, 85%), grün-brauner Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  1.36 (d,  $J = 6.9$  Hz, 6H,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOAr}$ ), 2.30 (s, 12H, *ortho-CH*<sub>3</sub>), 4.00 ("t", 4H,  $J = 1.9$  Hz,  $\text{FcH}$ ), 4.18 (s, 10H,  $\text{FcH}$ ), 4.43 (sept., 1H,  $J = 6.5$  Hz,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOAr}$ ), 4.58 ("t", 4H,  $J = 1.8$  Hz,  $\text{FcH}$ ), 6.13 (s,

2H, NCHCHN), 6.25 (d, 1H,  $J = 8.4$  Hz, arom-CH), 6.62 (t, 1H,  $J = 7.5$  Hz, arom-CH), 7.04 (m, 1H, arom CH), 7.36 (dd, 1H,  $J = 7.5, 1.6$  Hz, arom-CH), 7.45 (s, 4H,  $CH_{meta}$ ), 16.82 (s, 1H, RuCHAr).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125.75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  17.9, 20.2, 64.4, 68.1, 69.1, 70.6, 74.1, 84.8, 88.8, 111.9, 120.7, 121.14, 123.0, 124.5, 127.2, 130.3, 137.8, 144.6, 151.5, 288.0.

### 8.3 Hoveyda-Präkatalysator 80



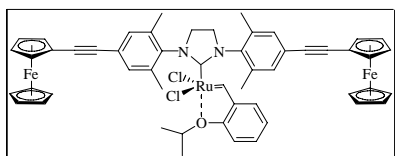
Ansatz: Grubbs-II-Präkatalysator **79** (210 mg, 0.17 mmol), CuCl (17 mg, 0.17 mmol), 2-Isopropoxystyrol (28 mg, 0.17 mmol).  
Chromatographie: Cy/EE (6:1);  $R_f = 0.40$ .

Ausbeute: (135 mg, 0.13 mmol, 78 %), grün-brauner Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  1.44 (d,  $J = 6.1$  Hz, 6H,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOAr}$ ), 2.45 (s, 12H, *ortho*- $\text{CH}_3$ ), 2.74 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 2.87 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 4.04 ("t", 4H,  $J = 1.8$  Hz, FcH), 4.10 (s, 10H, FcH), 4.13 ("t", 4H,  $J = 1.8$  Hz, FcH), 4.53 (sept., 1H,  $J = 6.1$  Hz,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOAr}$ ), 6.31 (s, 2H, NCHCHN), 6.36 (d, 1H,  $J = 8.0$  Hz, arom-CH), 6.77 (m, 1H, arom-CH), 7.03 (s, 4H,  $CH_{meta}$ ), 7.26 (dd, 1H,  $J = 7.6, 1.5$  Hz, arom-CH), 16.87 (s, 1H, RuCHAr).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125.75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  19.5, 21.6, 32.7, 38.0, 67.8, 68.5, 68.9, 75.0, 88.8, 113.4, 122.0, 122.3, 124.6, 127.5, 128.7, 138.6, 144.0, 146.0, 203.6, 289.5.

### 8.4 Hoveyda-Präkatalysator 89



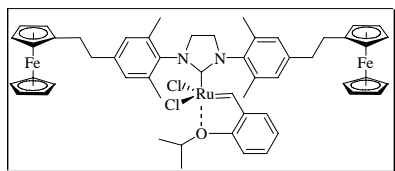
Ansatz: Grubbs-II-Präkatalysator **88** (124 mg, 0.10 mmol), CuCl (10 mg, 0.1 mmol), 2-Isopropoxystyrol (16 mg, 0.1 mmol).  
Chromatographie: Cy/EE (4:1);  $R_f = 0.40$ .

Ausbeute: (82 mg, 0.08 mmol, 80 %), gelbes mikrokristallines Pulver.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  1.32 (d, 6H,  $J = 6.1$  Hz,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOAr}$ ), 2.47 (bs, 12H, *ortho*- $\text{CH}_3$ ), 3.32 (s, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.99 ("t", 4H,  $J = 1.9$  Hz,  $\text{FcH}$ ), 4.17 (s, 10H,  $\text{FcH}$ ), 4.45 (m, 1H,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOAr}$ ), 4.57 ("t", 4H,  $J = 1.8$  Hz,  $\text{FcH}$ ), 6.23 (d, 1H,  $J = 8.4$  Hz, *aromat-CH*), 6.55 (t,  $J = 7.5$  Hz, 1H, *aromat-CH*), 7.26 (dd, 1H,  $J = 7.6, 1.5$  Hz, *aromat-CH*), 7.47 (s, 4H,  $\text{CH}_{\text{meta}}$ ), 16.69 (s, 1H,  $\text{RuCHAr}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125.75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  17.5, 20.1, 50.0, 64.8, 68.0, 69.0, 70.6, 74.0, 85.0, 88.2, 111.8, 121.0, 121.2, 123.8, 128.5, 130.6, 133.1, 133.2, 138.5, 204.5, 297.1.

### 8.5 Hoveyda-Präkatalysator 87



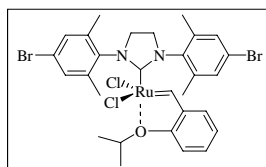
Ansatz: *Grubbs-II-Präkatalysator 86* (212 mg, 0.17 mmol),  $\text{CuCl}$  (17 mg, 0.17 mmol), 2-Isopropoxystyrol (28 mg, 0.17 mmol). Chromatographie: Cy/EE (4:1);  $R_f = 0.55$ .

Ausbeute: (148 mg, 0.14 mmol, 85%), grünes, mikrokristallines Pulver.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  1.37 (d, 6H,  $J = 6.0$  Hz,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOAr}$ ), 2.61 (bs, 12H, *ortho-CH*<sub>3</sub>), 2.73 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 2.86 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3.47 (s, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 4.03 ("t", 4H,  $J = 1.8$  Hz,  $\text{FcH}$ ), 4.09 (s, 10H,  $\text{FcH}$ ), 4.12 ("t", 4H,  $J = 1.8$  Hz,  $\text{FcH}$ ), 4.52 (sept., 1H,  $J = 6.2$  Hz,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOAr}$ ), 6.35 (d, 1H,  $J = 8.3$  Hz, *aromat-CH*), 6.73 (t, 1H,  $J = 7.4$  Hz, *aromat-CH*), 7.05 (s, 4H,  $\text{CH}_{\text{meta}}$ ), 7.10 (m, 1H, *aromat-CH*), 7.20 (dd, 1H,  $J = 7.6, 1.6$  Hz, *aromat-CH*), 16.74 (s, 1H,  $\text{RuCHAr}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125.75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  19.5, 20.2, 29.5, 36.6, 50.0, 66.4, 67.1, 67.6, 73.7, 87.5, 111.9, 120.7, 121.1, 123.2, 127.7, 142.0, 144.5, 151.3, 211.6, 293.5.

### 8.6 Hoveyda-Präkatalysator 99



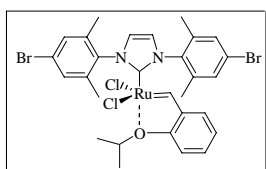
Ansatz: *Grubbs-II-Präkatalysator 98* (120 mg, 0.12 mmol),  $\text{CuCl}$  (12 mg, 0.12 mmol), 2-Isopropoxystyrol (20 mg, 0.12 mmol). Chromatographie: Cy/EE (4:1);  $R_f$

= 0.55. Ausbeute: (77 mg, 0.10 mmol, 85%), grünes, mikrokristallines Pulver.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  1.27 (d, 6H,  $J = 6.1$  Hz,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOAr}$ ), 2.32 (bs, 12H, *ortho-CH*<sub>3</sub>), 3.21 (s, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 4.42 (sept., 1H,  $J = 6.1$  Hz,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOAr}$ ), 6.23 (d, 1H,  $J = 8.3$  Hz, aromat.-CH), 6.58 (t, 1H,  $J = 7.4$  Hz, aromat.-CH), 7.02 (m, 1H, aromat.-CH), 7.19 (d, 1H,  $J = 7.6$  Hz, aromat.-CH), 7.25 (s, 4H,  $\text{CH}_{\text{meta}}$ ), 16.47 (s, 1H, RuCHAR).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125.75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  18.1, 19.9, 49.5, 74.1, 111.9, 121.0, 121.2, 128.2, 130.5, 140.8, 144.3, 151.4, 212.7, 295.0.

### 8.7 Hoveyda-Präkatalysator 101

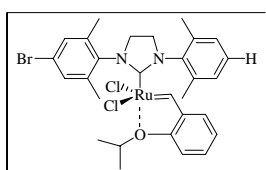


Ansatz: *Grubbs-II-Präkatalysator 100* (128 mg, 0.13 mmol), CuCl (13 mg, 0.13 mmol), 2-Isopropoxystyrol (21 mg, 0.13 mmol). Chromatographie: Cy/EE (4:1);  $R_f = 0.55$ . Ausbeute: (85 mg, 0.11 mmol, 85 %), grünes, mikrokristallines Pulver.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  1.34 (d, 6H,  $J = 6.1$  Hz,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOAr}$ ), 2.15 (s, 12H, *ortho-CH*<sub>3</sub>), 4.43 (sept., 1H,  $J = 6.2$  Hz,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOAr}$ ), 6.05 (s, 2H,  $\text{NCHCHN}$ ), 6.25 (d, 1H,  $J = 8.3$  Hz, aromat.-CH), 6.63 (d, 1H,  $J = 7.5$  Hz, aromat.-CH), 7.05 (m, 1H, aromat.-CH), 7.24 (s, 4H,  $\text{CH}_{\text{meta}}$ ), 7.28 (d, 1H,  $J = 7.6$  Hz, aromat.-CH), 16.60 (s, 1H, RuCHAR).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125.75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  19.2, 21.4, 75.6, 113.3, 122.1, 122.5, 123.7, 124.2, 130.3, 131.6, 137.8, 141.1, 145.9, 152.9, 179.2, 287.5.

### 8.8 Hoveyda-Präkatalysator 106

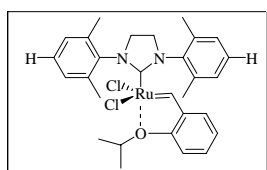


Ansatz: *Grubbs-II-Präkatalysator 105* (142 mg, 0.16 mmol), CuCl (16 mg, 0.16 mmol), 2-Isopropoxystyrol (26 mg, 0.16 mmol). Chromatographie: Cy/EE (4:1);  $R_f = 0.55$ . Ausbeute: (90 mg, 0.13 mmol, 83 %), grünes, mikrokristallines Pulver.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  1.28 (d, 6H,  $J = 6.1$  Hz,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOAr}$ ), 2.41 (bs, 6H, *ortho*- $\text{CH}_3$ ), 2.45 (bs, 6H, *ortho*- $\text{CH}_3$ ), 3.26 (m, 2H,  $\text{NCH}_2$ ), 3.33 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 4.43 (sept., 1H,  $J = 6.1$  Hz,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOAr}$ ), 6.26 (d, 1H,  $J = 8.5$  Hz, aromat.-CH), 6.58 (t, 1H,  $J = 7.6$  Hz, aromat.-CH), 7.04-7.15 (m, 6H,  $\text{CH}_{\text{meta}}$ ,  $\text{CH}_{\text{para}}$ , aromat.-CH), 7.19 (m, 1H, aromat.-CH), 16.48 (s, 1H,  $\text{RuCHAr}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125.75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  19.3, 20.0, 21.3, 50.7, 51.35, 72.3, 113.2, 122.2, 122.5, 123.0, 129.24, 131.77, 139.4, 142.6, 145.7, 152.7, 213.5, 291.7.

### 8.9 Hoveyda-Präkatalysator 109



Ansatz: Grubbs-II-Präkatalysator **108** (125 mg, 0.15 mmol),  $\text{CuCl}$  (15 mg, 0.15 mmol), 2-Isopropoxystyrol (25 mg, 0.15 mmol). Chromatographie: Cy/EE (4:1);  $R_f = 0.55$ . Ausbeute: (80 mg, 0.13 mmol, 89%), grünes, mikrokristallines Pulver.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  1.30 (d, 6H,  $J = 6.0$  Hz,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOAr}$ ), 2.56 (bs, 12H, *ortho*- $\text{CH}_3$ ), 3.39 (s, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 4.52 (sept., 1H,  $J = 6.2$  Hz,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOAr}$ ), 6.31 (d, 1H,  $J = 7.9$  Hz, aromat.-CH), 6.60 (t, 1H,  $J = 7.4$  Hz, aromat.-CH), 7.06-7.10 (m, 7H,  $\text{CH}_{\text{meta}}$ ,  $\text{CH}_{\text{para}}$ , aromat.-CH), 7.17 (d, 1H,  $J = 8.0$  Hz, aromat.-CH), 16.50 (s, 1H,  $\text{RuCHAr}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125.75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  19.7, 21.4, 51.2, 73.1, 113.2, 122.1, 122.5, 129.0, 139.5, 145.7, 152.7, 213.0, 291.8.

## 9 Katalytische Untersuchungen

### 9.1 Untersuchung der katalytischen Aktivität der Hoveyda-Präkatalysatoren 64, 75 und 80

Diallylmalonsäurediethylester (**65**) (0.2 mmol, 48.06 mg) und 2 mol% des entsprechenden Präkatalysators werden in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 mL) gelöst und für 1 h bei 40 °C gerührt. Anschließend wird i. Vak. eingengt und der Umsatz  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmt.

## 9.2 Schaltexperimente

### 1. Bestimmung des Umsatzes mittels Gaschromatographie

*N,N*-Diallyl-toluol-4-sulfonamid (**91**) (0.2 mmol, 50.26 mg) und Präkatalysator **87** (1 mol%, 2 mg) werden in 20 mL Toluol gelöst und bei Raumtemp. gerührt. Redoxreagenzien: Acetylferrocenium-Tetrafluoroborat (**68<sup>+</sup>**) (0.004 mmol; 0.4 mL; 0.01 M Lösung; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); Octamethylferrocen (**90**) (0.004 mmol; 0.4 mL; 0.01 M Lösung; Toluol). Zur Bestimmung des Umsatzes werden aus der Reaktionslösung Proben (1 mL) entnommen, mit Ethylvinylether (0.2 mL) versetzt und gaschromatographisch untersucht.

### 2. Bestimmung des Umsatzes mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie

In einem NMR-Röhrchen wird *N,N*-Diallyl-toluol-4-sulfonamid (**91**) (0.02 mmol, 5.0 mg) in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (1 mL) gelöst und anschließend mit einer Lösung des Präkatalysators **87** (0.2 mol%, 0.1 mL; 4·10<sup>-4</sup> M Lösung; C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) versetzt. Redoxreagenzien: Acetylferrocenium-Tetrafluoroborat (**68<sup>+</sup>**) (0.1 mL; 8·10<sup>-4</sup> M; CDCl<sub>3</sub>); Octamethylferrocen (**90**) (0.1 mL; 8·10<sup>-4</sup> M; C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>). Zur Bestimmung des Umsatzes werden von der Reaktionslösung im Abstand von wenigen Minuten <sup>1</sup>H-NMR-Spektren aufgenommen.

## 10.3 Vergleich der katalytischen Aktivität unterschiedlich substituierter Hoveyda-Präkatalysatoren

*N,N*-Diallyl-toluol-4-sulfonamid (**91**) (0.2 mmol, 50.26 mg) und 1 mol% des entsprechenden Präkatalysators werden in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 mL) gelöst und bei Raumtemp. gerührt. Zur Bestimmung des Umsatzes werden aus der Reaktionslösung Proben (1 mL) entnommen, mit Ethylvinylether (0.2 mL) versetzt und gaschromatographisch untersucht.

- [1] Nobel-Vorträge: a) K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2126; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 2024; b) R. Noyori, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2108; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 2008; c) W. S. Knowles, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2096; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 1998.
- [2] a) R. F. Heck, *Palladium Reagents in Organic Synthesis*, Academic Press London, **1985**; b) J. Tsuji, *Palladium Reagents and Catalysts: Innovation in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **1997**; c) A. F. Littke, G. C. Fu, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4350.
- [3] J. F. Hartwig, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2154; b) S. L. Buchwald, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 125.
- [4] Übersichtsartikel zur Metathese: a) A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3140; b) A. Fürstner, *Top. Catal.* **1997**, *4*, 285; c) T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18; d) R. H. Grubbs, S. Chang, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 4413; e) M. Schuster, S. Blechert, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2124; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2036; f) S. J. Connon, S. Blechert, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1944; g) R. H. Grubbs, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 7117; h) R. H. Grubbs, S. J. Miller, G. C. Fu, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 446; i) K. J. Ivin, *J. Mol. Catal. A*, **1998**, *133*, 1; j) M. L. Randall, M. L. Snapper, *J. Mol. Catal. A*, **1998**, *133*, 29; k) H.-G. Schmalz, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1981; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1833.
- [5] Etymologisch der griechischen Sprache zuzuordnen (metathemi: dazwischen bringen); der Name wurde von Calderon eingeführt: N. Calderon, *Chem. Eng. News* **1967**, *45* (41), 51.
- [6] T. Katz, T. Sivavec, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *109*, 737; b) T. Katz, M. Chiang, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 5895; c) M. Mori, S. Watanuki, N. Ochi Fuji, *Organometallics* **1994**, *13*, 4129.
- [7] B. Trost, M. Yanai, H. Hoogsten, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5294; b) S. Murai, T. Muto, T. Morimoto, N. Chatani, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6049; c) A. Padwa, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 4285.
- [8] A.W. Anderson, N.G. Merckling, *U. S. Patent 2.721.189*, **1955** [*Chem. Abstr.* **1955**, *50*, 3008i].

- [9] a) R. L. Banks, G. C. Bailey, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1964**, *3*, 170; b) W. L. Truett, D. R. Johnson, I. M. Robinson, B. A. Montague, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 2337; c) G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti, G. Montroni, *Makromol. Chem.* **1963**, *69*, 163; d) G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 765; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 723; e) G. Natta, G. Dall'Asta, I. W. Bassi, G. Carella, *Makromol. Chem.* **1966**, *91*, 87.
- [10] a) R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 98-104; b) J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, **1987**.
- [11] a) R. R. Schrock, J. S. Murdzek, G. C. Bazan, J. Robbins, M. Di Mare, M. O'Regan, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3875; b) J. H. Oskam, H. H. Fox, K. B. Yap, D. H. McConville, R. O'Dell; B. J. Lichtenstein, R. R. Schrock, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459*, 185; c) J. Feldman, J. S. Murdzek, W. M. Davis, R. R. Schrock, *Organometallics* **1989**, *8*, 2260.
- [12] S. T. Nguyen, L. K. Johnson, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3974; b) S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9858; c) P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2179; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2039; d) Z. Wu, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5503; e) P. Schwab, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 100.
- [13] F. Lefebvre, M. Leconte, S. Pagano, A. Mutch, J.-M. Basset, *Polyhedron* **1995**, *14*, 3209.
- [14] J. Kress, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6346.
- [15] K. C. Wallace, A. H. Liu, J. C. Dewan, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4964.
- [16] J.-L. Hérrison, Y. Chauvin, *Makromol. Chem.* **1970**, *141*, 161.
- [17] S. K. Armstrong, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.1* **1998**, 371.

- [18] a) S. F. Martin, Y. Liao, Y. Wong, T. Rein, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 691; b) B. C. Borer, S. Deerenberg, H. Bierängel, U.K. Pandit, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 3191; c) B. C. Borer, S. Deerenberg, H. Bierängel, U.K. Pandit, *Pure Appl. Chem.* **1994**, 66, 2131; d) J. D. Winkler, J. E. Stelmach, J. Axten, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 4317; e) E. Magnier, Y. Langlois, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 837; f) J. E. Baldwin, T. D. W. Claridge, A. J. Culshaw, F. A. Heupel, V. Lee, D. R. Spring, R. C. Whitehead, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 3154.
- [19] R. M. Garbaccio, S. J. Stachel, D. K. Baeschlin, S. J. Danishefsky, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 10903.
- [20] a) L. M. Martin Cabrejas, S. Rohrbach, D. Wagner, J. Kallen, G. Zenke, J. Wagner, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2595; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, 38, 2443; b) J. Wagner, L. M. Martin Cabrejas, C. E. Grossmith, C. Papageorgiou, F. Senia, D. Wagner, J. France, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 9255.
- [21] a) B. M. Novak, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 960; b) W. Tumas, R. H. Grubbs, *Science* **1989**, 243, 907; c) S. T. Nguyen, L. K. Johnson, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3974; d) Z. Wu, A. D. Benedictino, R. H. Grubbs, *Macromolecules* **1993**, 26, 4975; e) L. Delaude, A. Demonceau, A. F. Noels, *Macromolecules* **1999**, 32, 2091; f) D. A. Robson, V. C. Gibson, R. G. Davies, M. North, *Macromolecules* **1999**, 32, 6371; g) A. Barret, S. M. Cramp, R. S. Roberts, *Org. Lett.* **1999**, 1, 1083; h) R. R. Schrock in *Ring-Opening Metathesis Polymerization: Mechanism, Catalysis, Structure, Utility*, D. J. Brunelle (Hrsg.), Hanser, München, **1993**, 129; i) R. R. Schrock, *Pure Appl. Chem.* **1994**, 66, 1447; j) K. J. Ivin, J. C. Mol, *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerisation*, Academic Press, New York, **1997**, 397.
- [22] a) V. G. Zaikin, *J. Mol. Catal.* **1994**, 90, 21; b) M. L. Randall, J. A. Tallarico, M. L. Snapper, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 115, 9610; c) M. F. Schneider, S. Blechert, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 479; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 410; d) M. F. Schneider, N. Lucas, J. Velder, S. Blechert, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 257; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 257; e) R. Stragies, S. Blechert, *Synlett*, **1998**, 169; f) M. L. Snapper, J. Limanto, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 8071.

- [23] V. Dragutan, R. Streck, *Catalytic Polymerisation of Cycloolefins*, Elsevier Science B. V., Amsterdam, **2000**.
- [24] J. C. Mol, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 213, 39.
- [25] a) R. F. Ohm, *Chemtech* **1980**, 198; b) A. Marbach, R. Hupp, *Rubber World*, June **1989**, 30.
- [26] K. M. Diedrich, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, fifth ed.*, vol. A23, VCH, Weinheim, **1993**, 302.
- [27] a) M. Lindmark-Hamberg, K. B. Wagener, *Macromolecules*, **1987**, 20, 2951; b) K. B. Wagener, D. W. Smith, Jr., *Macromolecules* **1991**, 24, 6073; c) J. T. Patton, J. M. Boncella, K. B. Wagener, *Macromolecules* **1992**, 25, 3892; d) D. W. Smith, Jr., K. B. Wagener, *Macromolecules* **1993**, 26, 1633; e) D. Tao, K. B. Wagener, *Macromolecules* **1994**, 27, 1281; f) J. E. Schwendeman, A. Cameron Church, K. B. Wagener, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, 344, 597.
- [28] Philips Petroleum Company, *Hydrocarbon Process* **1967**, 46, 232.
- [29] a) E. R. Freitas, C. R. Gum, *Chem. Eng. Proc.* **1979**, 75, 73; b) Shell International Chemical Company, *SHOP-Linear Alpha Olefins* (Firmenschrift), **1982**.
- [30] a) A. B. Smith III, S. A. Kozmin, C. M. Adams, D. V. Paone, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 4984; b) A. B. Smith III, C. M. Adams, S. A. Kozmin, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 990; c) A. B. Smith III, C. M. Adams, S. A. Kozmin, D. V. Paone, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 5925.
- [31] a) J. Kress, J. A. Osborn, V. Amir-Ebrahimi, K. J. Ivin, J. J. Rooney, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1164; b) K. J. Ivin, J. Kress, J. A. Osborn, *J. Mol. Catal.* **1988**, 46, 351; c) J. Kress, J. A. Osborn, K. J. Ivin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1234; d) C. J. Schaverien, J. C. Dewan, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 2771; e) R. R. Schrock, J. Feldman, L. F. Cannizzo, R. H. Grubbs, *Macromolecules* **1987**, 20, 1172; g) R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 123.
- [32] R. G. Pearson, *Survey Prog. Chem.* **1969**, 5, 1.
- [33] a) F. N. Tebbe, G. W. Parshall, G. S. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3611; b) F. N. Tebbe, G. W. Parshall, D. W. Ovenall, *J. Am. Chem. Soc.*

- 1979, 101, 5074; c) K. A. Brown-Wensley, S. L. Buchwald, L. Cannizzo, L. Clawson, S. Ho, D. Meinhardt, J. R. Stille, D. Straus, R. H. Grubbs, *Pure Appl. Chem.* **1983**, 55, 1733; d) K. C. Ott, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 5922; e) J. B. Lee, K. C. Ott, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 7491.
- [34] a) B. Mohr, D. M. Lynn, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1996**, 15, 4317; b) T. A. Kirkland, D. M. Lynn, R. H. Grubbs, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 9904.
- [35] a) C. Adlhart, M. A. O. Volland, P. Hofmann, P. Chen, *Helv. Chim. Acta.* **2000**, 83, 3306; b) C. Adlhart, P. Chen, *Helv. Chim. Acta.* **2000**, 83, 2192; c) C. Adlhart, P. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 3496.
- [36] a) M. S. Sanford, M. Ulman, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 749; b) M. S. Sanford, J. A. Love, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6543; c) E. L. Dias, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 3887; d) M. Ulman, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1998**, 17, 2484.
- [37] a) C. Hinderling, C. Adlhart, P. Chen, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2831; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, 37, 2685; b) C. Adlhart, C. Hinderling, H. Baumann, P. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 8204.
- [38] a) O. M. Aagaard, R. J. Meier, F. Buda, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 7174; b) R. J. Meier, O. M. Aagaard, F. Buda, *J. Mol. Catal. A*, **2000**, 160, 189; c) L. Cavallo, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 8965.
- [39] a) J. A. Tallarico, P. J. Bonitatebus, M. L. Snapper, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 7157; b) J. A. Tallarico, M. L. Randall, M. L. Snapper, *Tetrahedron* **1997**, 53, 16511.
- [40] a) T. Weskamp, W. C. Schattenmann, M. Spiegler, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2631; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, 37, 2490; b) W. A. Herrmann et al., Corrigenda, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 277; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, 38, 262; c) T. Weskamp, V. P. W. Böhm, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 600, 12.
- [41] M. Scholl, T. M. Trnka, J. P. Morgan, R. H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 2247.
- [42] a) T. Weskamp, F. J. Kohl, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 582, 362; b) T. Weskamp, F. J. Kohl, W. Hieringer, D. Gleich, W. A.

- Herrmann, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 2416.
- [43] J. Huang, E. D. Stevens, S. P. Nolan, J. L. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2674.
- [44] M. Scholl, S. Ding, W. C. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953.
- [45] Übersichtsartikel über NHC-Liganden a) V. P. W. Böhm, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4200; b) D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbai, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39; c) A. J. Arduengo, III, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 913; d) A. J. Arduengo, III, R. Krafczyk, *Chem. Unserer Zeit* **1998**, *32*, 6; e) W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2256; f) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1342; g) M. Regitz, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 791; g) R. Schmutzler, R. Kraftczyk, A. J. Arduengo, III, *Tetrahedron*, **1999**, *55*, 14523; h) M. Kline, R. L. Harlow, H. V. Rasika Dias, A. J. Arduengo, III, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5530; i) W. J. Marshall, J. R. Goerlich, A. J. Arduengo, III, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11027.
- [46] a) J. Huang, H.-J. Schanz, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **1999**, *18*, 2370; b) L. Jafarpour, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *606*, 49; c) A. C. Hillier, W. J. Sommer, B. S. Yong, J. L. Peterson, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics*, **2003**, *22*, 4322; d) L. Jafarpour, S. P. Nolan, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617-618, 17; e) R. Dorta, E. D. Stevens, N. M. Scott, C. Costabile, L. Cavallo, C. D. Hoff, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2485.
- [47] C. Köcher, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *532*, 261.
- [48] S. H. Hong, M. W. Day, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7414.
- [49] P. E. Romero, W. E. Piers, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5032.
- [50] a) C. W. Bielawski, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3025; b) M. P. Schramm, D. S. Reddy, S. A. Kozmin, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4404.
- [51] a) J. S. Kingsbury, J. P. A. Harrity, P. J. Bonitatebus, Jr., A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 791; b) S. B. Garber, J. S. Kingsbury, B. L. Gray, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8168; c) A. H. Hoveyda, D. G. Gillingham, J. J. Van Veldhuizen, O. Kataoka, S. B. Garber, J. S. Kingsbury, J. P. A. Harrity, *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 8.

- [52] a) H. Wakamatsu, S. Blechert, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2509; b) N. Buschmann, H. Wakamatsu, S. Blechert, *Synlett*, **2004**, 667; c) H. Wakamatsu, S. Blechert, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 832.
- [53] a) A. Michrowska, S. Harutyunyan, K. Grela, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4210; b) M. Kim, K. Grela, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 963.
- [54] P. E. Romero, R. McDonald, W. E. Piers, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6287.
- [55] Einen Überblick bietet: M. R. Buchmeiser, *New. J. Chem.* **2004**, *28*, 549.
- [56] a) C. E. Garrett, K. Prasad, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 889; b) K. Königsberger, G.-P. Chen, R. R. Wu, M. J. Girgis, K. Prasad, O. Repic, T. J. Blacklock, *Org. Proc. Res. Dev.* **2003**, *7*, 733.
- [57] a) Y. M. Ahn, K.-L. Yang, G. I. Georg, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1411; b) L. A. Paquette, J. D. Schloss, I. Efremov, F. Fabris, F. Gallou, F. Méndez-Andino, J. Yang, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1259.
- [58] J.H. Cho, B.M. Kim, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 531.
- [59] S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *497*, 195.
- [60] M. Ahmed, A. G. M. Barrett, D. C. Braddock, S. M. Cramp, P. A. Procopiou, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 8657.
- [61] M. Ahmed, T. Arnauld, A. G. M. Barrett, D. C. Braddock, P. A. Procopiou, *Synlett*, **2000**, 1007.
- [62] S. C. Schürer, S. Gessler, N. Buschmann, S. Blechert, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4062; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 3898.
- [63] J. Dowden, J. Savović, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2001**, 37.
- [64] S. J. Connon, S. Blechert, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2002**, *12*, 1873.
- [65] Q. Yao, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4060; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 3896.
- [66] D. J. Gravert, K. D. Janda, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 489.
- [67] S. J. Connon, A. M. Dunne, S. Blechert, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3989; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 3835.
- [68] Q. Yao, Y. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 3395.
- [69] N. Audic, H. Clavier, M. Mauduit, J. C. Guillemin, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9248.
- [70] L. Delaude, M. Szypa, A. Demonceau, A. F. Noels, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 749.
- [71] Z. Lu, A. Mayr, K. K. Cheung, *Inorg. Chim. Acta*, **1999**, *284*, 205.

- [72] H. Nakamura, T. Kamakura, M. Ishikura, J.-F. Biellmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5958.
- [73] R. W. Alder, P. R. Allen, S. J. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1267.
- [74] Y.-J. Kim, A. Streitwieser, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5757.
- [75] A. M. Magill, K. J. Cavell, B. F. Yates, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8717.
- [76] C. Yang, S. P. Nolan, *Org. Lett.* **2002**, *21*, 1020.
- [77] *Organikum*, Dt. Verl. der Wiss., **1993**, *19. Aufl.*, 146.
- [78] M. Helldörfer, *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, *351*, 34.
- [79] C. R. Fernando, I. C. Calder, K. N. Ham, *J. Med. Chem.*, **1980**, *23*, 1153.
- [80] *Organikum*, Dt. Verl. der Wiss., **1993**, *19. Aufl.*, 220.
- [81] *Organikum*, Dt. Verl. der Wiss., **1993**, *19. Aufl.*, 210.
- [82] *Organikum*, Dt. Verl. der Wiss., **1993**, *19. Aufl.*, 569.
- [83] A. Tsuge, T. Moriguchi, S. Mataka, M. Tashiro, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, **1993**, 2211.
- [84] H. T. Dieck, U. Verfürth, K. Diblitz, J. Ehlers, G. Fendesak, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 129.
- [85] L. Jafarpour, S. P. Nolan, *Organometalics*, **2000**, *19*, 2055.
- [86] A. Fürstner, L. Ackermann, B. Gabor, R. Goddard, C. W. Lehmann, R. Mynott, F. Stelzer, O. R. Thiel, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3236.
- [87] P. D. Beer, *Chem. Soc. Rev.* **1989**, *21*, 409.
- [88] S. P. Gaubin, *Pure Appl. Chem.* **1970**, *23*, 463.
- [89] C. K. Barnes, *Nonaqueous Electrochemistry*, Marcel Dekker, New York, **1970**.
- [90] M. D. Morris, A. J. Bard, *Electroanalytical Chemistry*, *7*, Marcel Dekker, New York, **1974**.
- [91] L. I. Denisovich, S. P. Gaubin, *Russ. Chem. Rev.* **1977**, *46*, 27.
- [92] D. W. Macomber, W. P. Hart, M. D. Rausch, *Adv. Organomet. Chem.* **1982**, *21*, 1.
- [93] P. Jutzi, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 983.
- [94] C. Janiak, H. Schumann, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, *33*, 291.
- [95] W. E. Watts, *Organomet. Chem. Rev.* **1967**, *2*, 213.
- [96] M. Rosenblum, *Chemistry of Iron Group Metallocenes*, Wiley, New York, **1965**.

- [97] J. Okuda, *Top. Curr. Chem.* **1991**, 160, 97.
- [98] R. Haltermann, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 965.
- [99] N. J. Coville, K. E. DuPlooy, W. Pickl, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, 116, 1.
- [100] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 877.
- [101] D. K. Gosser, *Cyclic Voltammetry*, VCH Publishers, **1993**.
- [102] R. S. Nicholson, *Anal. Chem.* **1965**, 37, 1351.
- [103] U. Siemeling, B. Neumann, H.-G. Stammeler, O. Kuhnert, *Polyhedron*, **1999**, 18, 1815.
- [104] A. Köllhofer, T. Pullmann, H. Plenio, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 1086.
- [105] J. Polin, H. Schottenberger, *Org. Synt.* **1996**, 73, 262.
- [106] J. M. Hermann, *Dissertation*, Albert-Ludwigs-Universität, Freiburg, **2000**.
- [107] R. M. Woodward et al., *J. Med. Chem.* **2000**, 43, 984.
- [108] T. H. Barr, W. E. Watts, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 15, 177.
- [109] R. F. Winter, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 570, 201.
- [110] N. M. Scott, S. P. Nolan, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1815.
- [111] H. D. Hansen, J. H. Nelson, *Organometallics*, **2000**, 19, 4740.
- [112] a) M. M. Rahman, H.-Y. Liu, K. Eriks, A. Prock, W. P. Giering, *Organometallics*, **1989**, 8, 1; b) C. A. Streuli, *Anal. Chem.* **1960**, 32, 985.
- [113] a) J. O. Krause, O. Nuyken, M. R. Buchmeiser, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 2029; b) J. O. Krause, M. T. Zarka, U. Anders, R. Weberskirch, O. Nuyken, M. R. Buchmeiser, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, 42, 5965; c) J. O. Krause, O. Nuyken, K. Wurst, M. R. Buchmeiser, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 777.
- [114] Freundlicherweise zur Verfügung gestellt von Dipl.-Ing. S. Leuthäuser; Arbeitskreis Prof. Dr. H. Plenio, TU-Darmstadt.
- [115] 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.
- [116] S. Cerezo, J. Cortes, M. Moreno-Manas, R. Pleixats, A. Roglans, *Tetrahedron*, **1998**, 54, 14869.
- [117] M. Süßner, H. Plenio, *Angew. Chem.* **2005**, im Druck.
- [118] M. Süßner, H. Plenio; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2005**, im Druck.

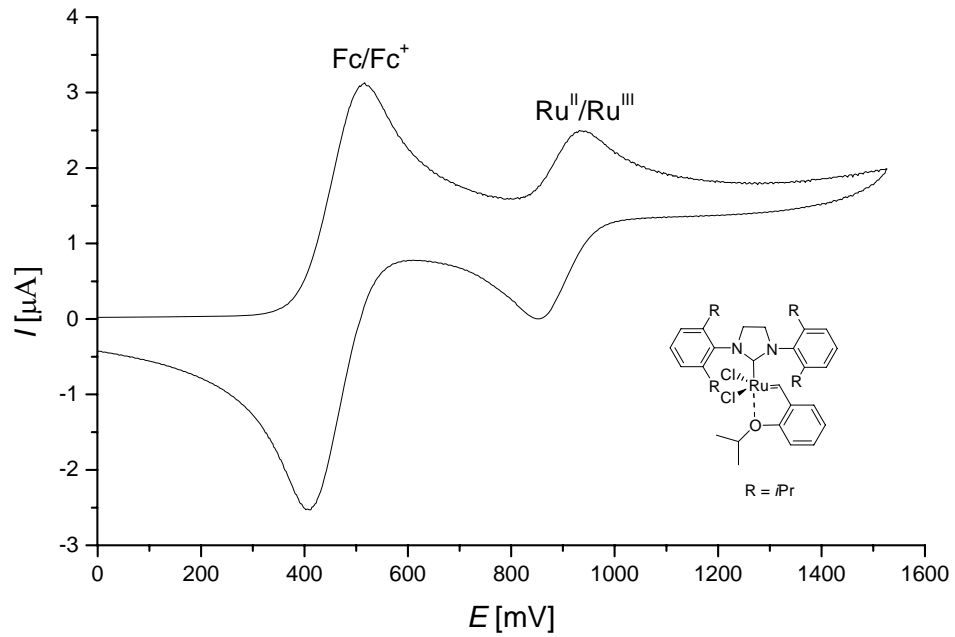


Abb. 1: Hoveyda-Präkatalysator **67**;  $E_{1/2}(\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}) = 895 \text{ mV}$  (76 mV), Referenz Fc (460 mV),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

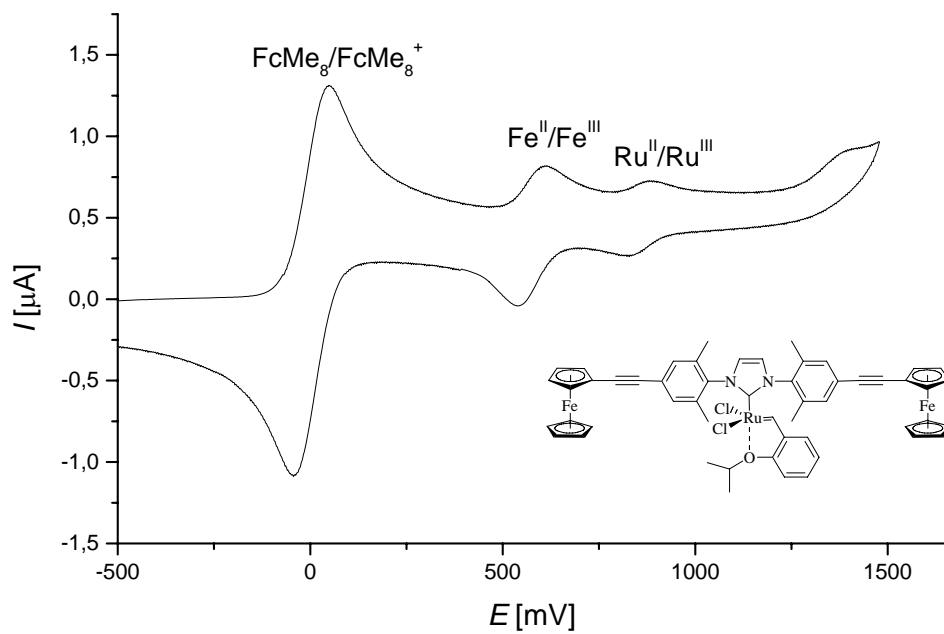


Abb. 2: Hoveyda-Präkatalysator **75**;  $E_{1/2}(\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}) = 565 \text{ mV}$  (72 mV);  $E_{1/2}(\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}) = 843 \text{ mV}$  (60 mV), Referenz  $\text{FcMe}_8$  (-10 mV),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

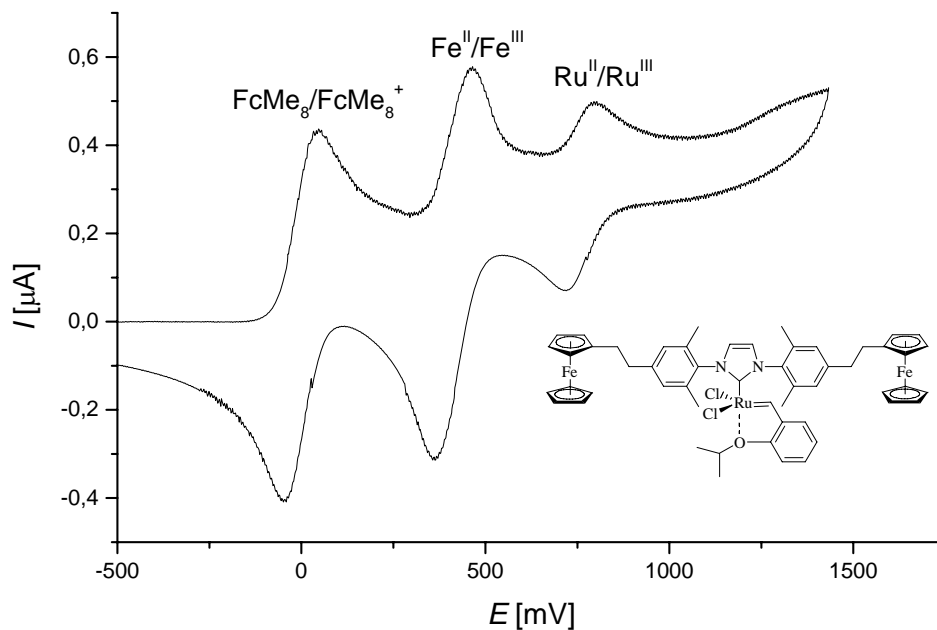


Abb. 3: *Hoveyda*-Präkatalysator **80**;  $E_{1/2}(\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}) = 407 \text{ mV}$  (91 mV);  $E_{1/2}(\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}) = 750 \text{ mV}$  (75 mV), Referenz  $\text{FcMe}_8$  (-10 mV),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

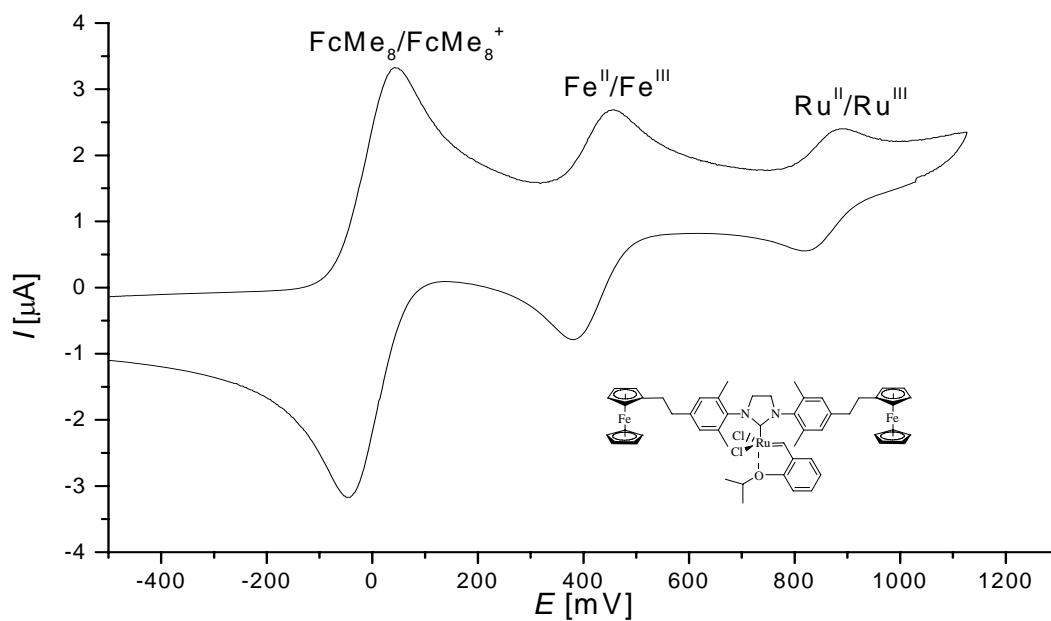


Abb. 4: *Hoveyda*-Präkatalysator **87**;  $E_{1/2}(\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}) = 410 \text{ mV}$  (70 mV);  $E_{1/2}(\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}) = 847 \text{ mV}$  (60 mV), Referenz  $\text{FcMe}_8$  (-10 mV),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

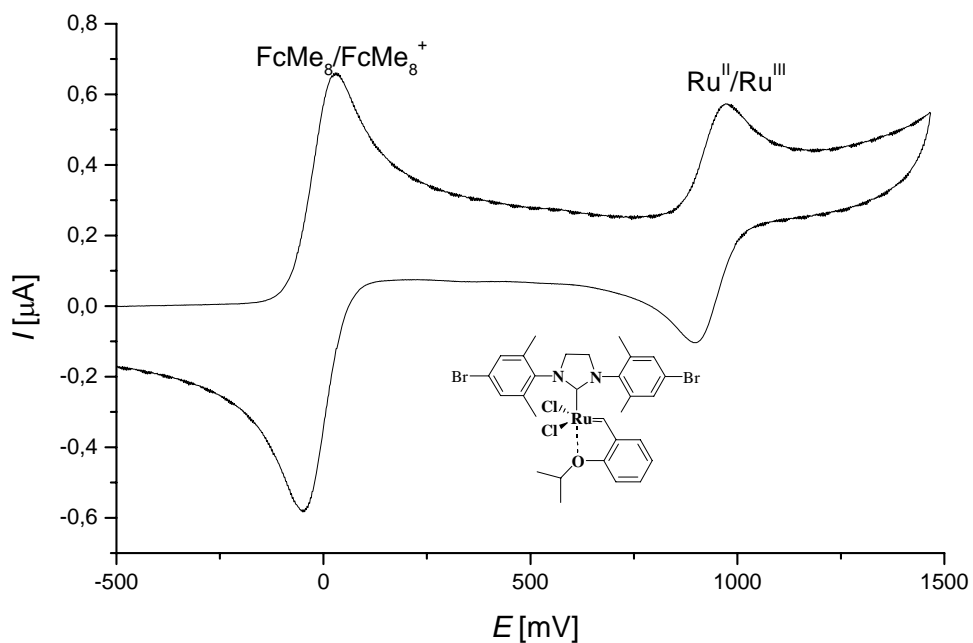


Abb. 5: Hoveyda-Präkatalysator **99**;  $E_{1/2}(\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}) = 935 \text{ mV}$  (74 mV), Referenz  $\text{FcMe}_8$  (-10 mV),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

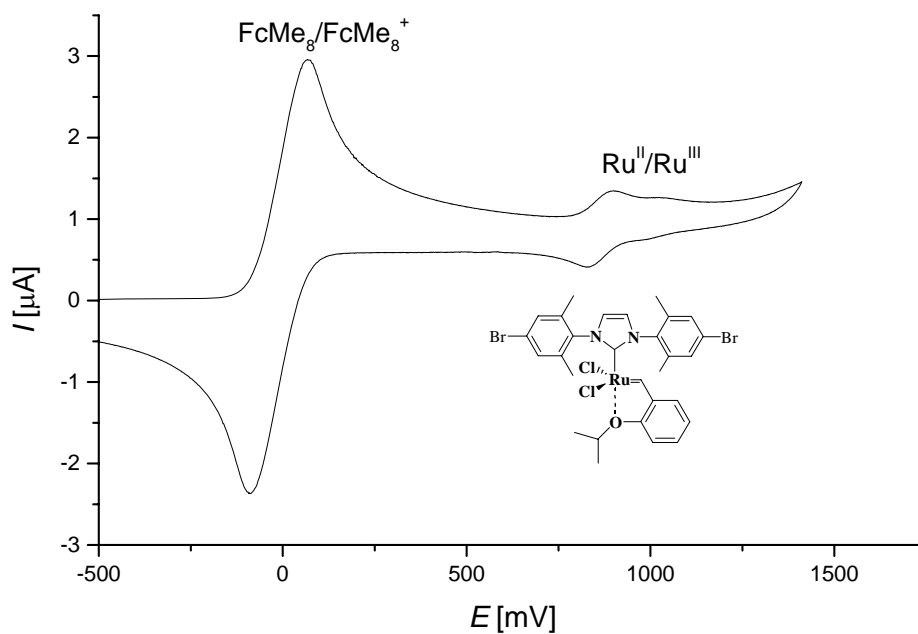


Abb. 6: Hoveyda-Präkatalysator **101**;  $E_{1/2}(\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}) = 862 \text{ mV}$  (70 mV), Referenz  $\text{FcMe}_8$  (-10 mV),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

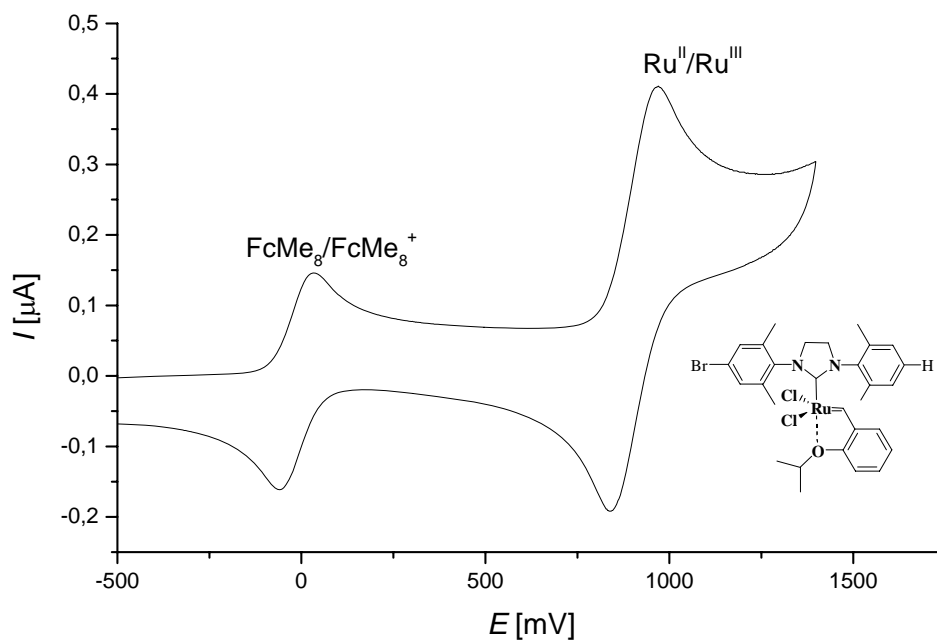


Abb. 7: Hoveyda-Präkatalysator **106**;  $E_{1/2}(\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}) = 905 \text{ mV}$  (123 mV), Referenz  $\text{FcMe}_8$  (-10 mV),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

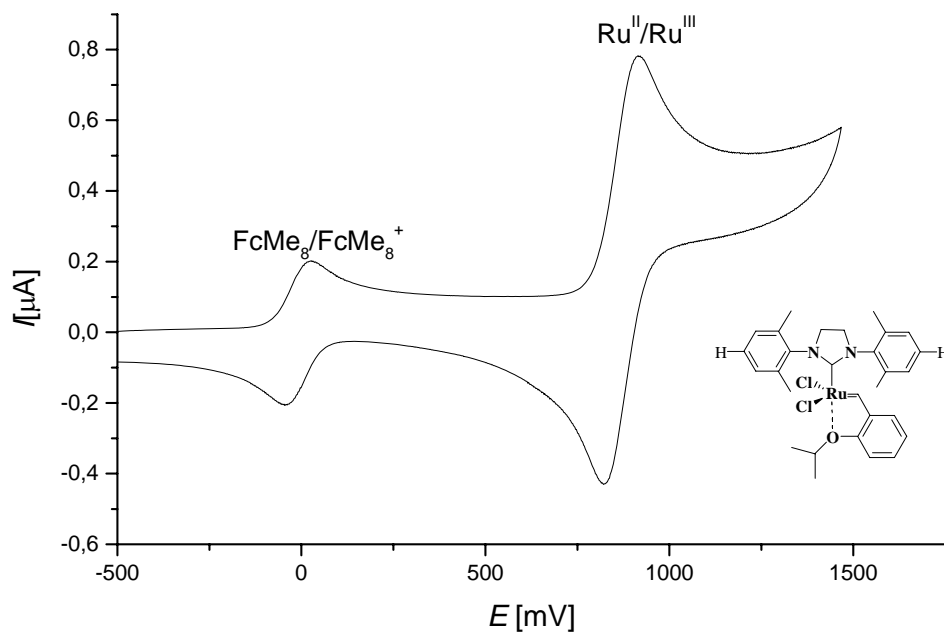


Abb. 8: Hoveyda-Präkatalysator **109**;  $E_{1/2}(\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}) = 870 \text{ mV}$  (90 mV), Referenz  $\text{FcMe}_8$  (-10 mV),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

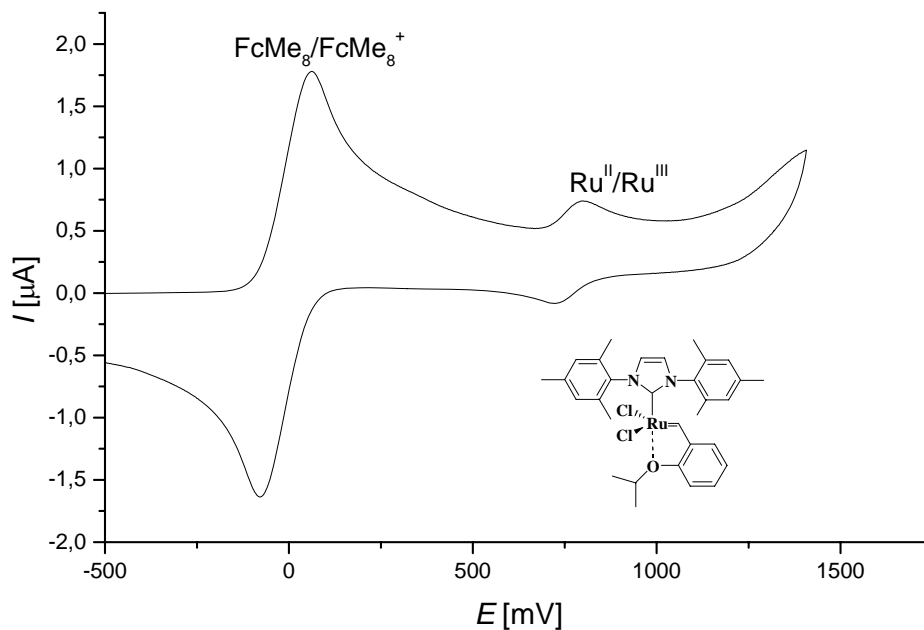


Abb. 9: *Hoveyda*-Präkatalysator **97**;  $E_{1/2}(\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}) = 765 \text{ mV}$  (75 mV), Referenz  $\text{FcMe}_8$  (-10 mV),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

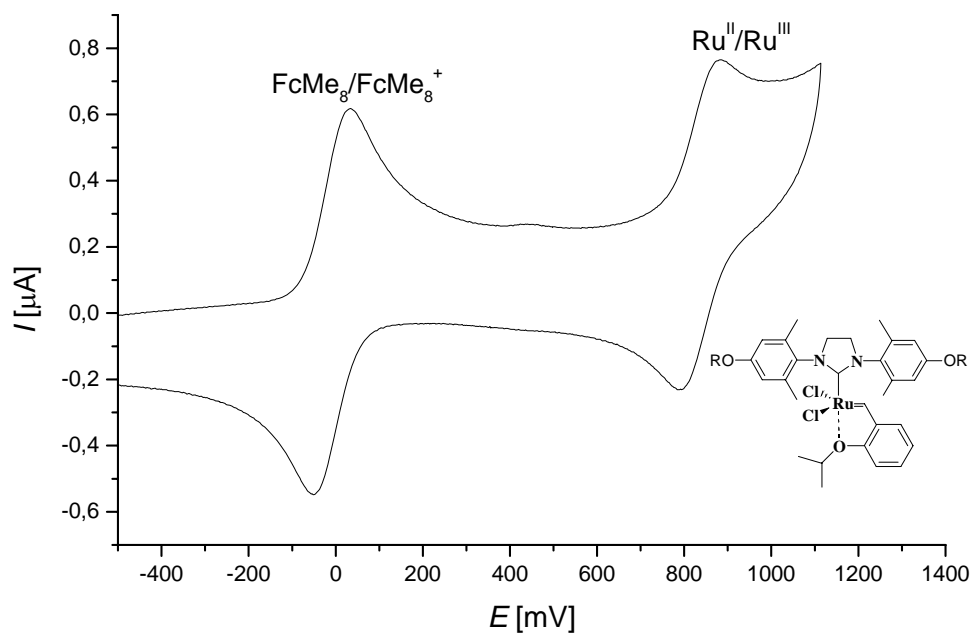


Abb. 10: *Hoveyda*-Präkatalysator **102**,<sup>[114]</sup>  $E_{1/2}(\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}) = 836 \text{ mV}$  (87 mV), Referenz  $\text{FcMe}_8$  (-10 mV),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

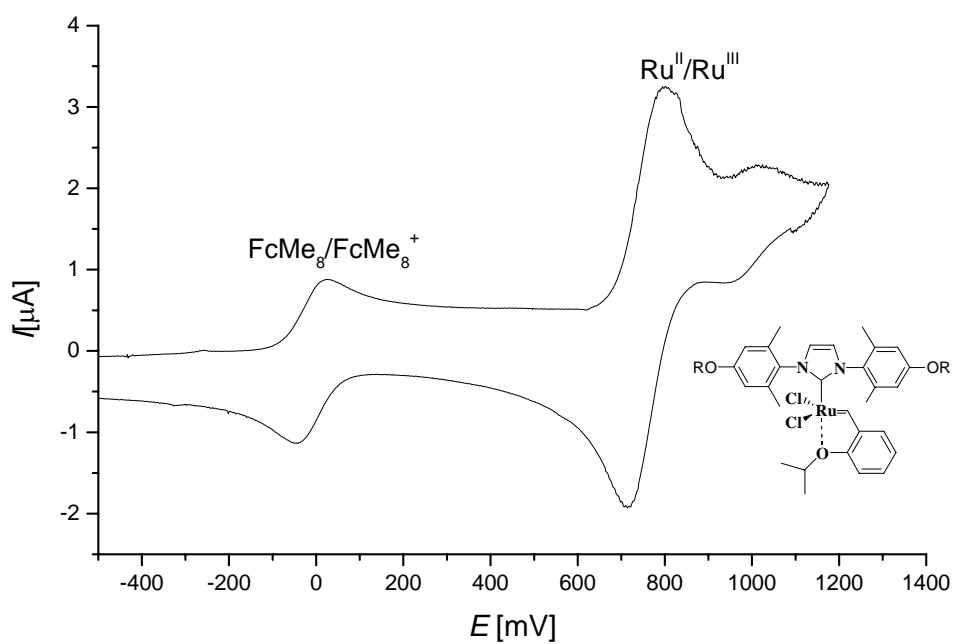


Abb. 11: *Hoveyda*-Präkatalysator **103**,<sup>[114]</sup>  $E_{1/2}(\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}) = 756 \text{ mV}$  (84 mV), Referenz  $\text{FcMe}_8$  (-10 mV),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

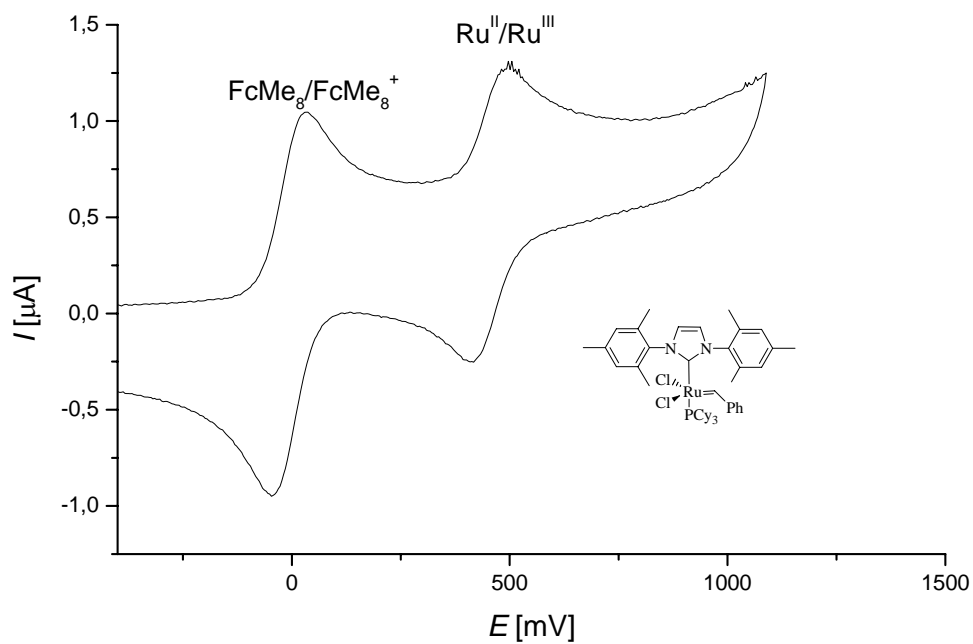


Abb. 12: *Grubbs*-Präkatalysator **15**;  $E_{1/2}(\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}) = 455 \text{ mV}$  (82 mV), Referenz  $\text{FcMe}_8$  (-10 mV),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

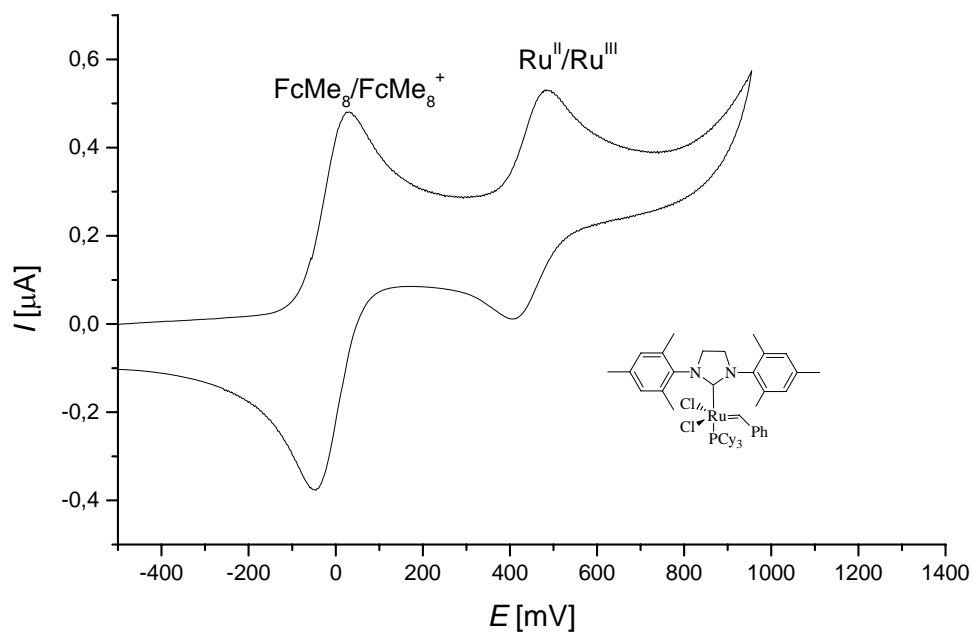


Abb. 13: Grubbs-Präkatalysator **16**;  $E_{1/2}(\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}) = 448 \text{ mV}$  (77 mV), Referenz  $\text{FcMe}_8$  (-10 mV),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

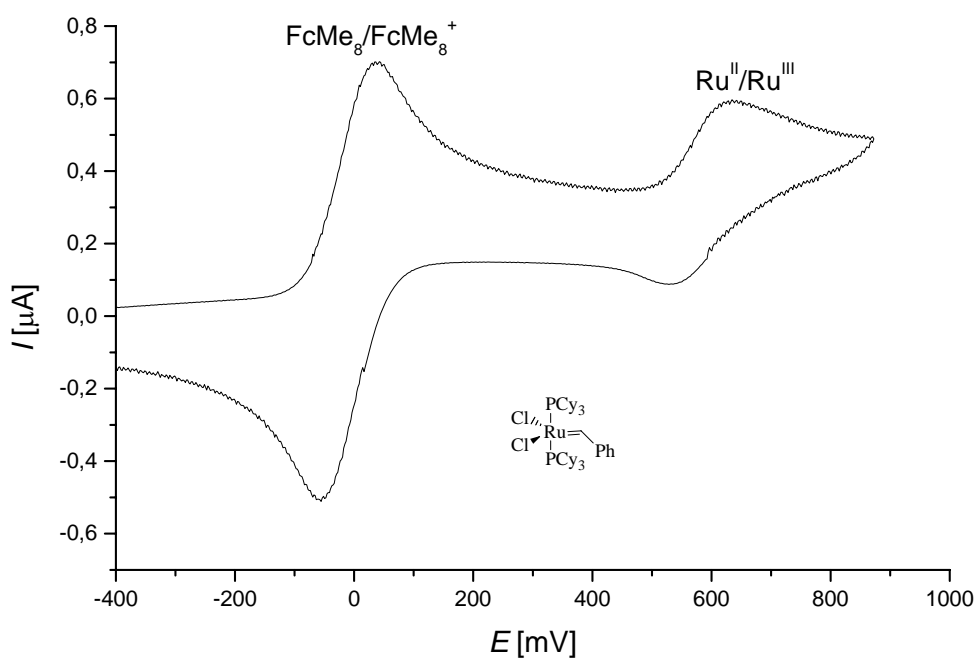


Abb. 14: Grubbs-Präkatalysator **2b**;  $E_{1/2}(\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}) = 585 \text{ mV}$  (87 mV), Referenz  $\text{FcMe}_8$  (-10 mV),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Dipl.-Ing. Marcus Süßner  
Alte Viernheimerstr. 30a  
68623 Lampertheim

Lampertheim den 23. Okt. 2005

### **Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Marcus Süßner

Dipl.-Ing. Marcus Süßner  
Alte Viernheimerstr. 30a  
68623 Lampertheim

Lampertheim den 23. Okt. 2005

### **Erklärung über weiteren Promotionsversuch**

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Marcus Süßner

## Lebenslauf

Name: Marcus Süßner  
Geburtstag: 15. Mai 1974  
Geburtsort: Lampertheim  
Eltern: Reinhard Süßner  
Lieselotte Süßner, geb. Delp

### *Bildungsgang*

1980-1984 Grundschule; Pestalozzischule Lampertheim  
1984-1990 Gesamtschule des Kreises Bergstrasse, Lampertheim;  
Mittlere Reife  
1990-1993 Lessing Gymnasium Lampertheim;  
Allgemeine Hochschulreife  
Okt. 1993 Beginn des Chemiestudiums an der Technischen Hochschule  
Darmstadt  
März 1997 Diplom-Vorexamen  
Jan. 2000 Diplom-Hauptexamen  
Okt. 2000 Abschluss der Diplomarbeit unter der Anleitung von Prof.  
Dr. Dr. h.c. F.W. Lichtenthaler; „Zur Überführung von D  
Fructose und Isomaltulose in Chinoxaline, Flavazole und  
Aza-Analogen mit hydrophilen Seitenketten“  
Nov. 2000 Beginn der Dissertation unter Anleitung von Prof. Dr.  
H. Plenio  
Nov. 2000 Wissenschaftlicher Assistent im Anorganisch-Chemischen  
Fortgeschrittenen-Praktikum der TU Darmstadt  
Juni 2005 Angestellter der Firma CAL (Chemisch-Analytisches  
Laboratorium), Darmstadt, Arheiligen



