
Beiträge zur enantioselektiven Olefinmetathese – Asymmetrische En-In-Ringumlagerungsmetathese und Heterogenisierung eines chiralen Ruthenium-Katalysators

Christian Kuhn

Zusammenfassung

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wurden Studien zur asymmetrischen En-In-RRM (aEn-In-RRM) durchgeführt. Hierbei gelang es eine flexible und effiziente Syntheseroute zur Darstellung unterschiedlicher, prochiraler Substrate zu entwickeln. Mit diesen wurden Untersuchungen in aEn-In-RRM mit unterschiedlichen Kreuzpartnern sowie asymmetrischen Ruthenium-Katalysatoren durchgeführt, wobei selektiv das *exo*-Produkt mit Enantiomerenüberschüssen bis zu 94%*ee* in guten Ausbeuten gebildet wurde. Aufbauend auf der aEn-In-RRM wurde ein Konzept entwickelt, in dem die aEn-In-RRM mit einem weiteren RCM-Schritt kombiniert wurde. Hierfür wurden prochirale *meso*-Cyclopentenderivate mit einer weiteren exocyclischen Doppelbindung dargestellt, die in unterschiedlichen aDien-In-RRM-RCM-Kaskadenreaktionen zum Aufbau enantiomerenangereicherter, cyclischer *Spiro*-Produkte eingesetzt wurden.

Im zweiten Teil der Arbeit gelang es ausgehend von L-Valin einen chiralen, leicht perfluorgetaggten Ruthenium-basierenden Katalysator **Ru-38** über das Konzept der Click-Chemie darzustellen. Hierbei musste die Funktionalisierung über den NHC-Liganden mit darauffolgender Katalysatorgenerierung verlaufen, da eine direkt am Katalysator **Ru-27** durchgeführte Funktionalisierung aufgrund der erhöhten Reaktivität und somit Instabilität durch die freie Dreifachbindung, die mit der reaktiven Ruthenium-Carbenspezies selbst reagieren konnte, nicht realisierbar war. Es wurden Untersuchungen zur Synthese eines mit dendritischem Polyglycerolazid heterogenisierten Katalysators als auch zur Darstellung eines wasserlöslichen Katalysators mit PEG-Einheiten durchgeführt. Diese konnten jedoch nicht erfolgreich durchgeführt werden aufgrund einer Konkurrenzdeprotonierung des Triazol-Protons im NHC-Liganden. **Ru-38** zeigt erhöhte Löslichkeit in fluorierten Lösungsmitteln. Die Verwendung fluorierter Lösungsmittel anstelle nichtfluorierter, organischer Lösungsmittel in AROCM hatte jedoch keinen förderlichen Effekt bezüglich Enantioselektivität als auch *E/Z*-Selektivität. **Ru-38** konnte erfolgreich in einer AROCM in *sc*CO₂ eingesetzt werden, welches die erste asymmetrische Variante einer Olefinmetathese in superkritischem CO₂ darstellt.