

Mit dem Wolfram-Isonitril-Komplex **G** ist es gelungen, einen hoch effizienten und selektiven Katalysator für Distannylierungen zu entwickeln, wobei Zinnhydrid als Zinnquelle verwendet werden kann. Untersuchungen zum Mechanismus dieser außergewöhnlichen Reaktion sind derzeit im Gange.

Experimentelles

Herstellung des Katalysators **G**: 790 mg (5.40 mmol) *p*-Nitrophenylisocyanid wurden in 10 mL wasserfreiem Toluol gelöst und tropfenweise bei 100°C zu einer Suspension von 400 mg (1.70 mmol) $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und 605 mg (1.70 mmol) $[\text{W}(\text{CO})_6]$ in 10 mL wasserfreiem Toluol gegeben. Die Mischung wurde 7 h unter Rückfluss erhitzt und die gebildete schwarze Suspension im Vakuum eingengt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch über Kieselgel ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$ 1:1) gereinigt. Ausbeute: 189 mg (0.40 mmol, 24%) eines gelben Feststoffs. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.55$ (d, $^3J = 9.1$ Hz; (CH)C–NC), 8.32 ppm (d, $^3J = 9.1$ Hz; (CH)C–NO₂); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 125.9$ (d; (CH)C–NO₂), 128.0 (d; (CH)C–NC), 141.8 (s; C–NC), 147.7 (s; C–NO₂), 194.1 (s; *cis*-CO), 195.7 ppm (s; *trans*-CO), (Isonitril-C nicht detektierbar); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2135$ (s), 2049 (s), 1972, 1925 (vs), 1524 (m), 1344 cm^{-1} (s); FAB⁺-HRMS [*m/z*, (%): C₁₂H₄N₂O₇¹⁸⁶W: ber.: 473.9562; gef.: 473.9548 (50.3); C₁₂H₄N₂O₇¹⁸⁴W: ber.: 471.9528; gef.: 471.9497 (56.1); C₁₂H₄N₂O₇¹⁸³W: ber.: 470.9521; gef.: 470.9500 (35.7); C₁₂H₄N₂O₇¹⁸²W: ber.: 469.9501; gef.: 469.9464 (48.0). Elementaranalyse (%): ber.: C 30.15, H 2.11, N 5.86; gef.: C 30.17, H 1.42, N 5.64.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für Distannylierungen: 1 mmol des Alkins, 3 mg (0.6 Mol-%) Katalysator **G** und eine Spatelspitze Hydrochinon wurden in 2 mL wasserfreiem Toluol gelöst und 15 min auf 60°C erwärmt. Nach Zugabe von 1 mL (4 mmol) Tributylzinnhydrid wurde weitere 12 h auf 60°C erwärmt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch über Kieselgel gereinigt. Nicht umgesetztes Zinnhydrid sowie eventuell durch Zersetzung entstandenes Hexabutylidstannan wurden zuerst mit Hexan eluiert, bevor das Produkt mit Hexan/Ethylacetat (+1% Triethylamin; Hexananteil: 90–98%) erhalten wurde.

Eingegangen am 15. August 2002 [Z19974]

- [1] a) J. K. Stille, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 504–519; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 508–523; b) J. E. Baldwin, R. M. Adlington, S. H. Ramcharitar, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 940–942; c) A. G. Davies, *Organotin Chemistry*, VCH, Weinheim, **1997**.
- [2] Review: N. D. Smith, J. Manusco, M. Lautens, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3257–3282.
- [3] E. Shirakawa, K. Yamasaki, H. Yoshida, T. Hiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10221–10222.
- [4] a) T. N. Mitchell, H. Killing, R. Dicke, R. Wickenkamp, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 354–355; b) B. L. Chenard, E. D. Laganis, F. Davidson, T. V. RajanBabu, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 3666–3667; c) B. L. Chenard, C. M. Van Zyl, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3561–3566; d) T. N. Mitchell, A. Amamria, R. Dicke, R. Wickenkamp, U. Schneider, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4868–4874; e) J.-P. Quintard, I. Beaudet, J.-L. Parrain, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 6333–6336; e) M. Lautens, J. Manusco, *Synlett* **2002**, 394–398.
- [5] T. N. Mitchell, A. Amaria, H. Killing, D. Rutschow, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *304*, 257–265.
- [6] T. N. Mitchell, K. Kwetkat, D. Rutschow, U. Schneider, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 969–978.

- [7] E. Piers, R. T. Skerlj, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 626–627.
- [8] a) U. Kazmaier, D. Schauß, M. Pohlman, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1017–1019; b) U. Kazmaier, D. Schauß, M. Pohlman, S. Raddatz, *Synthesis* **2000**, 914–917; c) U. Kazmaier, M. Pohlman, D. Schauß, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 2761–2766; d) U. Kazmaier, D. Schauß, S. Raddatz, M. Pohlman, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 456–464.
- [9] N. J. Coville, M. O. Albers, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *199*, 55–62.
- [10] U. Kazmaier, S. Braune, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *641*, 26–29.
- [11] K.-R. Pörschke, *Main Group Met. Chem.* **2002**, *25*, 45–53.
- [12] a) E. E. Isaacs, W. A. G. Graham, *Can. J. Chem.* **1975**, *53*, 467–473; b) J. E. Ellis, J. T. Lin, G. P. Hagen, *Organometallics* **1983**, *2*, 1145–1150.
- [13] V. K. Bel'skii, A. N. Protskii, B. M. Bulychev, G. L. Soloveichik, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1986**, *287*, 857–861; *Proc. Acad. Sci. USSR Chem. Sect.* **1986**, *286/291*, 76–80.
- [14] T. L. Brown, R. W. Wegman, *Organometallics* **1982**, *1*, 47–52.
- [15] U. Schubert, H. Piana, U. Kirchgäßner, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 743–751.
- [16] M. A. Mironov, V. S. Mokrushin, *Russ. J. Org. Chem.* **1999**, *35*, 719–723.
- [17] Im Unterschied zu den elektronenreichen Isonitrilen, die unter den in Lit. [9] angegebenen Bedingungen hauptsächlich den Tris(isonitrilo)-Komplex lieferten, ergaben die elektronenarmen Isonitrile nur die di- und monosubstituierten Komplexe, die sich chromatographisch problemlos trennen ließen.

Effiziente Synthesestrategie

Ein katalytischer Zugang zu (R)-(+)-Muscovyridin mit integrierter Selbstreinigung**

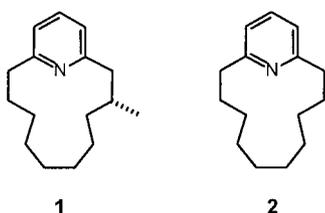
Alois Fürstner* und Andreas Leitner

Die Tatsache, dass heute selbst Moleküle von höchster Komplexität durch Synthese zugänglich sind,^[1] darf nicht darüber hinwegtäuschen, dass die Praktikabilität vieler derartiger Synthesen nach wie vor gering ist. Dies geht vor allem auf den „arithmetischen Dämon“ zurück, der jeder linearen Synthesesequenz innewohnt. Um ihm entgegenzuwirken, bedarf es der Entwicklung einer verbesserten retrosynthetischen Logik sowie neuer Methoden, die es erlauben, mehr als eine Bindung pro Reaktionsschritt aufzubauen.^[2] Die hier vorgestellten Zugänge zum Alkaloid (R)-(+)-Muscovyridin (**1**), einem Moschusriechstoff, der dem Tierreich entstammt, und seinem ebenfalls natürlich vorkommenden Nor-Analoga **2** greifen diese Thematik auf und zeigen, wie mit einem

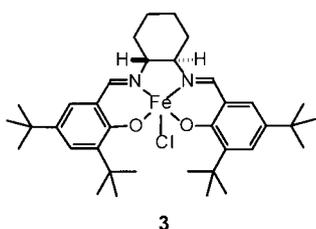
* Prof. A. Fürstner, Dipl.-Ing. A. Leitner
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
45470 Mülheim an der Ruhr (Deutschland)
Fax: (+49) 208-306-2994
E-mail: fuerstner@mpi-muelheim.mpg.de

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Programm) sowie vom Fonds der Chemischen Industrie finanziell unterstützt.

sorgfältig orchestrierten und katalytischen Verfahren einer wünschenswerten „Ökonomie der Stufen“^[3] Rechnung getragen werden kann. Das von Ruzicka und Prelog erstmals isolierte *meta*-Pyridinophan **1**^[4] war schon mehrmals das Ziel präparativer Arbeiten.^[5–7] Trotz seiner relativ einfachen Struktur vermag aber keine der beschriebenen Synthesen wirklich zu überzeugen, da entweder die Synthesesequenzen unangemessen lang und/oder die Gesamtausbeuten unzureichend waren.^[8]

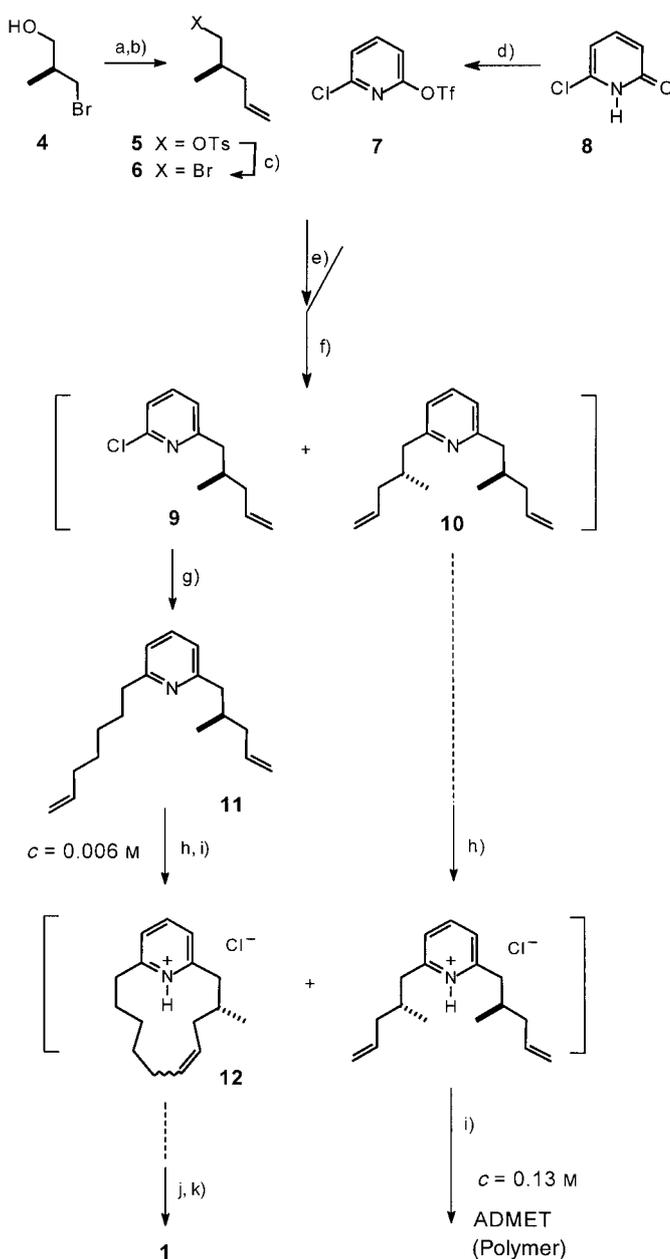


Unser Zugang zum makrocyclischen Alkaloid **1** nutzt die Vorteile einer kürzlich in unserem Laboratorium entwickelten, eisenkatalysierten Alkyl-Aryl-Kreuzkupplung, die eine bemerkenswerte Alternative zur etablierten Organopalladiumchemie darstellt; im vorliegenden Fall kam der Eisen-Salen-Komplex **3** zum Einsatz.^[9,10] Die Methode erlaubt es



nicht nur, teure Edelmetallkatalysatoren durch billige Eisen-salze zu ersetzen, sondern zeichnet sich zudem durch unerreicht hohe Reaktionsgeschwindigkeiten bei Raumtemperatur oder sogar bei niedrigeren Temperaturen aus. Sowohl Arylchloride als auch -sulfonate eignen sich als Substrate, wobei letztere allerdings deutlich reaktiver sind. Diese Chemo-selektivität bildet eine der Grundlagen für den in Schema 1 gezeigten Syntheseweg.

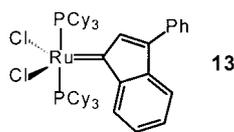
Zunächst wird der kommerziell erhältliche Bromalkohol **4** mit Vinylmagnesiumbromid in Gegenwart katalytischer Mengen an CuI zum entsprechenden, recht flüchtigen Alken^[11] umgesetzt, das ohne weitere Reinigung in das Tosylat **5** überführt wird, um die Verluste bei der Aufarbeitung gering zu halten (65% über beide Stufen). Anschließend Reaktion mit LiBr in Aceton liefert das gewünschte Bromid **6**. Das daraus hergestellte enantiomerenreine Grignard-Reagens gibt man bei 0°C zu einer Lösung des bifunktionellen Pyridinderivats **7** und des Eisen-Salen-Komplexes **3** (5 Mol-%) in THF/NMP. Reaktionskontrolle mit DC zeigt bereits nach 20 min vollständigen Umsatz des Substrats an; neben geringen Mengen des Dialkylierungsproduktes **10** liegt die aus einer selektiven Kreuzkupplung an der Triflatgruppe hervorgegangene Verbindung **9** als Hauptprodukt in Lösung vor. Statt jedoch eine umständliche Aufarbeitung und Tren-



Scheme 1. Synthese von (*R*)-(+)-Muscopyridin (**1**): a) $\text{H}_2\text{C}=\text{CHMgBr}$, CuI (5 Mol-%), THF, 0°C; b) Tosylchlorid, Pyridin, CH_2Cl_2 , 65% über zwei Stufen; c) LiBr, Aceton, Rückfluss, 81%; d) Trifluormethansulfonsäureanhydrid, Pyridin, 97%; e) Mg, THF, **6**; f) **3** (5 Mol-%), THF/NMP, 0°C; g) 6-Heptenylmagnesiumbromid, **3** (5 Mol-%), 80% (Gesamtausbeute, **11**:**10** ≈ 4:1); h) HCl, Et_2O ; i) **13** (10 Mol-%), CH_2Cl_2 , Rückfluss, $c=0.006\text{ M}$, 14 h; danach $c=0.13\text{ M}$, 12 h; j) H_2 (50 atm), 70°C; k) ges. wässr. NaHCO_3 , 57% über die Stufen h)–k). (NMP = *N*-Methylpyrrolidin.)

nung dieser Komponenten durchzuführen, werden dem Gemisch eine Lösung von 6-Heptenylmagnesiumbromid und weiterer Präkatalysator **3** zugesetzt; anschließend wird 30 min bei 0°C gerührt. Auf diese Weise entsteht das gewünschte Dien **11**, das allerdings die im ersten Schritt gebildete Verbindung **10** als Verunreinigung enthält (80% Gesamtausbeute, **11**:**10** ≈ 4:1). Wieder wird auf eine Trennung dieser dünn-schichtchromatographisch nicht unter-

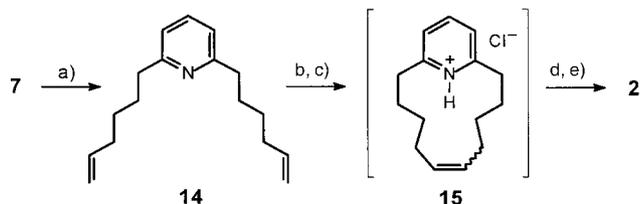
scheidbaren Verbindungen verzichtet, da sich das eingesetzte Produktgemisch in der anschließenden Metathese-Kaskade auf chemische Weise reinigen lässt.



Nach Überführung von **11** und **10** in die entsprechenden Hydrochloride^[12] setzt man der Lösung den gut verfügbaren Ruthenium-Indenyliden-Komplex **13**^[13,14] (10 Mol-%) zu. Wird dabei unter hoher Verdünnung gearbeitet, so cyclisiert ausschließlich das Dien **11** zum entsprechenden *meta*-Pyridinophan **12** (*E:Z* ≈ 1.8:1), während das Hydrochlorid von **10** nicht reagiert. Dieses Ergebnis spiegelt die leichtere Bildung des 13-gliedrigen Ringes im Vergleich zum sowohl kinetisch als auch thermodynamisch benachteiligten 11-Ring wider, der durch Ringschlussmetathese (ring-closing metathesis, RCM) aus **10** entstünde.^[15,16] Durch Einengen der Reaktionslösung zwingt man das verbliebene Dien **10** jedoch zur Polymerisation durch acyclische Dienmetathese (acyclic diene metathesis, ADMET),^[17] wonach es im Gaschromatogramm nicht mehr nachgewiesen werden kann. Offenbar ist der Indenylidenkatalysator **13** nicht in der Lage, das einmal gebildete Produkt **12** anzugreifen, obwohl die Ringschlussmetathese im Prinzip ein reversibler Prozess ist.^[18] Dies illustriert somit die durch geeignete Wahl des Katalysators erzielbare Selektivität, die es erlaubt, zwischen terminalen und disubstituierten Doppelbindungen zu unterscheiden.

Vor der Aufarbeitung nutzt man noch eine weitere Facette des Komplexes **13**. Dazu wird das Reaktionsgemisch, das neben dem cyclischen Monomer **12** auch das durch ADMET gebildete Polymer und den noch intakten Metathesekatalysator enthält, in einen Stahlautoklaven überführt und über Nacht unter H₂ (50 atm) gerührt. Dadurch wird der Carbenkomplex zu einer Rutheniumhydrid-Spezies umgesetzt, die als effektiver Hydrierkatalysator fungiert.^[19] Filtriert man anschließend das Gemisch durch ein kurzes Kieselgelpolster, so kann lediglich das gewünschte, analytisch reine (*R*)-(+)-Muscopyridin (57%) passieren, während das polymere Nebenprodukt auf der Säule zurückbleibt. Dieser optimierte Zugang zu enantiomerenreinem **1** übertrifft alle bislang bekannten Synthesen dieses natürlichen Moschusriechstoffs, nicht zuletzt dank der einfachen und in das Verfahren integrierten Reinigung des Rohprodukts.

Die Übertragung dieses Konzeptes auf die Synthese des achiralen Nor-Analogons **2** ist denkbar einfach (Schema 2). Dazu muss das bifunktionelle Pyridinderivat **7** lediglich mit einem Überschuss an 5-Hexenylmagnesiumbromid^[20] in Gegenwart katalytischer Mengen des Eisenkomplexes **3** umge-



Schema 2. Synthese von Normuscopyridin **2**: a) 5-Hexenylmagnesiumbromid, **3** (10 Mol-%), THF/NMP, 0°C, 75%; b) HCl, Et₂O; c) **13** (10 Mol-%), CH₂Cl₂, Rückfluss, 14 h; d) H₂ (50 atm), 70°C; e) ges. wässr. NaHCO₃, 68% über die Stufen b)–e).

setzt werden, was das gewünschte Dialkylierungsprodukt **14** in 75% Ausbeute nach nur 20 min Reaktionszeit liefert. Durch Umsetzung des daraus gebildeten Hydrochlorids mit dem Ruthenium-Indenyliden-Komplex **13** in verdünnter CH₂Cl₂-Lösung erhält man das Cycloalken **15**. Anschließende Hydrierung (50 atm H₂) des Rohprodukts führt zum gewünschten 10-[2,6]-Pyridinophan **2** in 68% Gesamtausbeute.

Mehrere Aspekte dieser Synthesen sind bemerkenswert: Zum einen wird an ihnen die außerordentliche Leistungsfähigkeit der erst kürzlich beschriebenen eisenkatalysierten Alkyl-Aryl-Kreuzkupplungsreaktion deutlich, die den Aufbau polyfunktionalisierter Arene durch serielle „Dreikomponentenkupplungen“ in einem einzigen Reaktionsschritt erlaubt. Überdies zeigen die Synthesen von **1** und **2** einmal mehr, wie man aus den Feinheiten der Olefinmetathese präparativen Nutzen ziehen kann; so ist es nicht nur möglich, zwischen mittleren und großen Ringen zu unterscheiden, sondern auch zwischen endständigen und internen Doppelbindungen. Ferner sind diese Synthesen ein weiteres Beispiel für das mithilfe eines einzigen Rutheniumkomplexes durchführbare „Katalyse-Tandem“ (RCM/ADMET + Hydrierung).^[18] Zuletzt sei auf die am Muscopyridin erstmals deutlich werdende Möglichkeit zur „chemischen Selbstreinigung“ von Substratgemischen hingewiesen. Laufende Arbeiten in unserem Laboratorium zielen auf eine weitere Verbesserung dieses höchst vorteilhaften Anwendungsprofils ab.

Eingegangen am 6. September 2002,
veränderte Fassung am 29. Oktober 2002 [Z50109]

- [1] a) K. C. Nicolaou, D. Vourloumis, N. Winssinger, P. S. Baran, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 46–126; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 44–122; b) E. J. Corey, X.-M. Cheng, *The Logic of Chemical Synthesis*, Wiley, New York, **1989**.
- [2] Eine elegante Möglichkeit bieten z. B. Domino-Prozesse: a) L. F. Tietze, U. Beifuss, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 137–170; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 131–163; b) L. F. Tietze, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 115–136.
- [3] A. Fürstner, *Synlett* **1999**, 1523–1533.
- [4] a) H. Schinz, L. Ruzicka, U. Geyer, V. Prelog, *Helv. Chim. Acta* **1946**, *29*, 1524–1528; b) G. Ohloff, *Riechstoffe und Geruchssinn: Die Molekulare Welt der Düfte*, Springer, Berlin, **1990**; c) siehe auch: Y. De-Quan, B. C. Das, *Planta Med.* **1983**, *49*, 183–184.
- [5] Synthesen von *rac*-**1**: a) K. Biemann, G. Büchi, B. H. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5558–5564; b) K. Tamao, S. Kodama, T. Nakatsuka, Y. Kiso, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4405–4406; c) H. Saimoto, T. Hiyama, H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 3897–3898; d) F. Hadj-Abo, M. Hesse, *Helv. Chim. Acta* **1992**, *75*, 1834–1839.
- [6] Synthesen von (*R*)-(+)-**1**: a) K. Utimoto, S. Kato, M. Tanaka, Y. Hoshino, S. Fujikura, H. Nozaki, *Heterocycles* **1982**, *18*, 149–152; b) H. Hagiwara, T. Katsumi, V. P. Kamat, T. Hoshi, T. Suzuki, M. Ando, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7231–7234.
- [7] Synthesen von Isomeren des Muscopyridins: a) U. K. Georgi, J. Rétey, *Chem. Commun.* **1971**, 32–33; b) A. T. Balaban, M. Gavut, C. D. Nenitzescu, *Tetrahedron* **1962**, *18*, 1079–1081; c) P. Dubs, R. Stüssi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 1021.
- [8] Die von Kumada et al. beschriebene Synthese umfasst anscheinend nur eine Stufe, die auf einer doppelten, in 20% Ausbeute verlaufenden Kreuzkupplung beruht. Allerdings bedarf die Herstellung der benötigten Vorstufe in racemischer Form



Goldchlorid und Golddibromid mit drei unterschiedlichen Oxidationsstufen**

Detlef Schröder,* Reuben Brown,
Peter Schwerdtfeger, Xue-Bin Wang, Xin Yang,
Lai-Sheng Wang und Helmut Schwarz

Roald Hoffmann zum 65. Geburtstag gewidmet

Die häufigsten Oxidationsstufen des Golds sind 0, I und III, allerdings sind auch einige Au^I-Verbindungen bekannt, die jedoch meist Au-Au-Wechselwirkungen enthalten.^[1,2] Ein echtes Gold(II)-chlorid, AuCl₂, ist in der kondensierten Phase bisher unbekannt.^[3] So sind Verbindungen wie CsAuCl₃ oder Au₄Cl₈ gemischtvalente Spezies, die Au^I und Au^{III} enthalten.^[4,5] Ferner führt auch die Photooxidation von AuCl₂⁻ in Lösung direkt zu Au^{III}, ohne dass Hinweise auf die Bildung von Au^{II}-Intermediaten gefunden werden.^[6] Rich und Taube schlugen jedoch 1954 die Bildung der transienten Au^{II}-Verbindung AuCl₃⁻ in Redoxreaktionen von Fe²⁺ und AuCl₄⁻ vor.^[7]

Hier berichten wir über experimentelle und theoretische Gasphasenstudien zu den Golddihalogeniden AuX₂^{-0/+} (X = Cl, Br) in drei unterschiedlichen Ladungszuständen, d.h. AuX₂⁻-Ionen mit formalem Gold(I), neutrale AuX₂-Spezies mit formalem Gold(II) und AuX₂⁺-Ionen, die Gold(III)-Verbindungen darstellen, so lange sie als Dihalogenide betrachtet werden können (siehe unten).

[*] Dr. D. Schröder, Prof. Dr. H. Schwarz
Institut für Chemie
Technische Universität Berlin
Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-314-21102
E-mail: df@www.chem.tu-berlin.de
Dr. R. Brown, Prof. Dr. P. Schwerdtfeger
Department of Chemistry
University of Auckland
Private Bag 92019, Auckland (Neuseeland)
Dr. X. B. Wang, Dr. X. Yang, Prof. Dr. L. S. Wang
Department of Physics
Washington State University
2710 University Drive, Richland, WA 99352 (USA)
und
W. R. Wiley Environmental Molecular Science Laboratory
Pacific Northwest National Laboratory
P. O. Box 999, Richland, WA 99352 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der US National Science Foundation und der Royal Society of New Zealand (Marsden scheme) unterstützt. Die Arbeiten in Washington wurden am W. R. Wiley Environmental Molecular Science Laboratory ausgeführt, einer nationalen Forschungseinrichtung, die vom Department of Energy's Office of Biological and Environmental Research unterstützt und durch Batelle vom US Department of Energy betrieben wird. Die Berliner Gruppe dankt der Degussa AG für die Bereitstellung von Gold(III)-halogeniden. R.B. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung (Bonn) für ein Forschungsstipendium.

weiterer vier Schritte, deren Ausbeute nicht spezifiziert wurde (siehe Fußnote 10 in Lit. [5b]).

- [9] a) A. Fürstner, A. Leitner, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 632–635; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 609–612; b) A. Fürstner, A. Leitner, M. Méndez, H. Krause, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13856–13863.
- [10] Verwandte eisenkatalysierte Kreuzkupplungen mit Alkenylhalogeniden beschreiben u. a.: a) M. Tamura, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1487–1489; b) G. Cahiez, H. Avedissian, *Synthesis* **1998**, 1199–1205, zit. Lit.
- [11] M. El Hadrami, J.-P. Lavergne, P. Viallefont, M. Y. A. Itto, A. Hasnaoui, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 3985–3988.
- [12] Metathesekatalysatoren auf Rutheniumbasis werden in der Regel durch Amine vergiftet. Dieses Problem kann durch Protonierung vermieden werden, siehe z. B.: a) G. C. Fu, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9856–9857; b) A. Fürstner, J. Grabowski, C. W. Lehmann, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 8275–8280.
- [13] A. Fürstner, O. Guth, A. Düffels, G. Seidel, M. Liebl, B. Gabor, R. Mynott, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4811–4820.
- [14] Für frühere Anwendungen dieses Katalysators siehe: a) A. Fürstner, A. F. Hill, M. Liebl, J. D. E. T. Wilton-Ely, *Chem. Commun.* **1999**, 601–602; b) A. Fürstner, O. R. Thiel, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1738–1742; c) A. Fürstner, J. Grabowski, C. W. Lehmann, T. Kataoka, K. Nagai, *ChemBioChem* **2001**, *2*, 60–68; d) A. Fürstner, K. Radkowski, *Chem. Commun.* **2001**, 671–672; e) A. Fürstner, K. Radkowski, C. Wirtz, R. Goddard, C. W. Lehmann, R. Mynott, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7061–7069; f) A. Fürstner, F. Jeanjean, P. Razon, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2203–2206; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2097–2101; g) A. Fürstner, M. Schleder, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 657–665.
- [15] Übersichten: a) T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18–29; b) A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3140–3172; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3012–3043; c) M. Schuster, S. Blechert, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2124–2144; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2037–2056.
- [16] Für eine allgemeine Diskussion von Cyclisierungsreaktionen in Abhängigkeit von der Ringgröße siehe: L. Mandolini, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1986**, *22*, 1–111.
- [17] D. Tindall, J. H. Pawlow, K. B. Wagener, *Top. Organomet. Chem.* **1998**, *1*, 183–198.
- [18] Im Gegensatz dazu sind makrocyclische Alkene gegenüber Rutheniumkatalysatoren der „zweiten Generation“ nicht inert. Während dies im vorliegenden Fall zu unerwünschter Polymerisation führt, kann man diese erhöhte Reaktivität auch präparativ gezielt nutzen: a) A. B. Smith, C. M. Adams, S. A. Kozmin, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 990–991; b) A. Fürstner, O. R. Thiel, L. Ackermann, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 449–451; c) C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2145–2147; d) A. Fürstner, O. R. Thiel, N. Kindler, B. Bartkowska, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7990–7995.
- [19] Für frühere Beispiele von „Katalyse-Tandems“ aus RCM und Hydrierung mithilfe von Ruthenium-Carben-Komplexen siehe: a) A. Fürstner, K. Langemann, N. Kindler, Studiengesellschaft Kohle mbH, US Patent 5,936,100 **1999** (Priorität 16. Dezember 1996); b) J. Louie, C. W. Bielawski, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11312–11313.
- [20] Die Insertion von Mg in käufliches 6-Brom-1-hexen führt nicht nur zur Bildung von 5-Hexenylmagnesiumbromid, sondern auch zu teilweiser Cyclisierung unter Bildung von (Cyclopentylmethyl)magnesiumbromid, siehe: D. Lal, D. Griller, S. Husband, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6355–6357. Die daraus resultierenden Nebenprodukte können im vorliegenden Fall säulenchromatographisch abgetrennt werden; die Ausbeute an **14** bezieht sich somit auf analytisch reines Produkt.