

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Lehrstuhl für Chemie Biogener Rohstoffe

Neue Nahtstellen zwischen Silicium- und Oleochemie: Übergangsmetallkatalysierte  
isomerisierende Silylierungsreaktionen an ungesättigten Fettchemikalien

Thimo Huber

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für  
Ernährung, Landnutzung und Umwelt der Technischen Universität München zur Erlangung  
des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. Cordt Zollfrank

Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. Volker Sieber  
2. Prof. Dr. Herbert Riepl  
(Hochschule Weihenstephan-Triesdorf)

Die Dissertation wurde am 27.09.2016 bei der Technischen Universität München eingereicht  
und durch die Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung  
und Umwelt am 27.02.2017 angenommen.



Meiner Familie.

*„Eine Investition in Wissen  
bringt immer noch die besten Zinsen.“*

Benjamin Franklin



Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Januar 2011 bis Dezember 2015 im Fachgebiet für Organische und Analytische Chemie der Hochschule Weihenstephan-Triesdorf am Wissenschaftszentrum Straubing.

Herrn Prof. Dr. Volker Sieber gilt mein Dank für die Möglichkeit zur Promotion am Lehrstuhl für Chemie Biogener Rohstoffe der Technischen Universität München.

Mein herzlicher Dank gilt meinem verehrten Lehrer

**Herrn Prof. Dr. rer. nat. Herbert Riepl**

für das in mich gesetzte Vertrauen, die gewährte Freiheit beim wissenschaftlichen Arbeiten und vor allem die hervorragende Betreuung dieser Arbeit.

Bedanken möchte ich mich an dieser Stelle auch bei:

Prof. Dr. Cordt Zollfrank für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission.

Dr. Jürgen Stohrer und Dr. Peter Gigler von Wacker Chemie und Dr. Andreas Rivas-Nass von Umicore für die großzügige Bemusterung mit Siliciumverbindungen und Katalysatoren.

Meinen Laborkollegen Dr. Florian Kinzl und Christian Beck für die stets kollegiale Zusammenarbeit und die wertvollen Fachdiskussionen. Irina Funk, Veronika Huber und Christian Beck gebührt außerdem mein Dank für ihre Großzügigkeit bei der Weitergabe von oleochemischen Edukten.

Dr. Corinna Urmann und Dr. Doris Firlbeck für Idee und Umsetzung der festphasenextraktiven Aufreinigung der Referenzsubstanz **17b**.

Der administrativen Abteilung des Arbeitskreises, speziell bei Dorothea Rönsch und Roswitha Karl für ihre herzliche und hilfsbereite Unterstützung bei allen Aufgaben verwaltungstechnischer Art.

Ganz besonderer Dank gebührt jedoch meiner Familie, der diese Arbeit gewidmet ist: meinen Eltern Kurt und Renate und meinem Bruder Bernd, ohne deren Unterstützung diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.



# Inhalt

1	Zusammenfassung und <i>summary</i> .....	1
2	Einleitung.....	5
2.1	Pflanzenöle als nachwachsende Rohstoffe für die chemische Industrie.....	5
2.2	Isomerisierungsreaktionen an oleochemischen Ausgangsstoffen.....	9
2.3	Homogenkatalytische (Hydro-)Silylierung von Oleochemikalien .....	14
2.4	Problemstellung und Zielsetzung.....	19
3	Ergebnisse .....	21
3.1	Synthese ungesättigter Oleochemikalien.....	21
3.2	Synthese von Referenzsubstanzen .....	29
3.2.1	Synthese von Octadec-17-ensäuremethylester .....	29
3.2.2	Referenzsubstanzen mit Trialkylsilylgruppen.....	32
3.2.3	Referenzsubstanzen mit Trialkoxysilylgruppen .....	38
3.2.4	Sonstige Referenzsubstanzen .....	40
3.3	Katalytische Isomerisierung interner Doppelbindungen .....	43
3.3.1	Synthese von Di- $\mu$ -bromobis(tri- <i>tert</i> -butylphosphino)dipalladium(I) .....	43
3.3.2	Katalysatorscreening .....	45
3.4	Tandem-Isomerisierung-Silylierung .....	49
3.5	Tandem-Isomerisierung-Hydrosilylierung .....	56
3.5.1	Isomerisierende Hydrosilylierung mit Triethyl- und Triethoxysilan an Modellsubstraten.....	56
3.5.2	Katalytische Reduktion zum Silylether .....	62
4	Diskussion und Ausblick .....	65
5	Experimenteller Teil.....	70
5.1	Allgemeine Anmerkungen.....	70
5.1.1	Chemikalien, Lösungsmittel und Gase .....	70
5.1.2	Geräte und Methoden .....	70

5.2	Synthese der Verbindungen <b>1b–48</b> .....	73
5.3	Allgemeine Arbeitsvorschriften .....	99
5.3.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Tandem-Isomerisierung-Silylierung von Ölsäurederivaten .....	99
5.3.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Tandem-Isomerisierung-Hydrosilylierung interner Alkene .....	99
5.3.3	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur katalytischen Reduktion von Ölsäuremethylester ( <b>1b</b> ) zum Silylether <b>16</b> .....	99
6	Literatur und Anmerkungen .....	100
7	Anhang .....	109
7.1	Abkürzungsverzeichnis .....	109
7.2	Abbildungsverzeichnis .....	111
7.3	Tabellenverzeichnis .....	113
7.4	Publikationen .....	114
7.4.1	Poster .....	114
7.4.2	Veröffentlichungen .....	114
7.5	Lebenslauf .....	115

# 1 Zusammenfassung und *summary*

Die vorliegende Dissertation befasst sich mit der Nutzbarmachung von nachwachsenden Pflanzenölen als neue Rohstoffquelle für die Siliciumchemie. Industriell etablierte (Hydro-)Silylierungsprozesse sind jedoch bisher auf terminal ungesättigte Substrate angewiesen, während die großvolumig produzierten ungesättigten Oleochemikalien eine C=C-Doppelbindung mitten im Molekül aufweisen. Ziel der Arbeit war es daher, dieses Problem an der Schnittstelle zwischen Silicium- und Oleochemie zu lösen und intern ungesättigte Fettchemikalien der homogenkatalytischen (Hydro-)Silylierung zugänglich zu machen.

Da die als Edukte benötigten fettchemischen Derivate nicht bzw. nicht in ausreichender Reinheit kommerziell erhältlich sind, wurden im ersten Teil dieser Arbeit 13 hochreine Oleochemikalien im Labormaßstab hergestellt und charakterisiert.

Das zweite Teilprojekt befasste sich mit der Synthese von Referenzsubstanzen. Dabei wurden die gewünschten Zielmoleküle der später durchgeführten Untersuchungen zur homogenkatalytischen (Hydro-)Silylierung von Oleochemikalien auf unabhängigen Synthesewegen hergestellt und ihre spektroskopischen Daten ermittelt. Erst dadurch konnten die Gaschromatogramme komplexer Reaktionsgemische der anschließenden Katalyseansätze zweifelsfrei ausgewertet werden. Von zentraler Bedeutung für dieses Vorhaben war zunächst die Darstellung des terminalen Positionsisomers des Ölsäuremethylesters: Alkylgruppenübertragung von einem Di-alkylkupfer(I)-Komplex ergab die gesuchte Verbindung Octadec-17-ensäuremethylester, wobei die dabei entstandene Verunreinigung mithilfe von Umkehrphasen-Festphasenextraktion abgetrennt wurde. Es ist damit erstmals gelungen, dieses Isomer analysenrein zu isolieren. Darauf aufbauend wurden zehn triethylsilylierte und sieben trialkoxysilylierte, größtenteils noch nicht literaturbeschriebene Referenzsubstanzen synthetisiert und charakterisiert. Besonderes Augenmerk wurde dabei auf die  $^{29}\text{Si}$ -chemischen Verschiebungen dieser neuen Verbindungen gelegt.

Im Fokus des nächsten Arbeitsabschnitts standen Untersuchungen zur katalytischen Isomerisierung von Ölsäurederivaten. Zunächst wurde der hochaktive Isomerisierungskatalysator  $[\{\text{Pd}(\mu\text{-Br})(\text{P}^t\text{Bu}_3)\}_2]$  in hoher Reinheit hergestellt und mithilfe von  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Mit diesem Komplex wurden Beurteilungskriterien für das Erreichen der thermodynamischen Gleichgewichtsverteilung bei der Isomerisierung dreier Ölsäurederivate entwickelt. Unter Anwendung des entsprechenden Kriteriums für die Isomerisierung von Ölsäuremethylester wurde ein *screening* von acht Katalysatorsystemen durchgeführt, wobei drei Systeme gefunden wurden, die sich durch volle Aktivität auszeichnen.

Im vierten Teilprojekt wurde eine neue Methode zur Tandem-Isomerisierung-Silylierung von Oleochemikalien entwickelt. Hierbei handelt es sich um das erste Verfahren, mit dem siliciumhaltige Gruppen selektiv auf die terminale Position der Kohlenstoffkette intern ungesättigter Ölsäurederivate übertragen werden können. Mit einem Iridiumkatalysator, Triethylsilan und dem Opferalken Norbornen im Überschuss wurden aus Ölsäuremethylester unter optimierten Reaktionsbedingungen die beiden terminalen Vinylsilane mit einer Ausbeute von 69 % erhalten. Andere Substrate, wie Carbonate, Nitrile und Silylether, ergaben geringere Produktausbeuten. Sterisch anspruchsvolle Trialkylsilane erzielten nur schlechte Reaktionsumsätze, während sich Chlor- und Alkoxysilane inkompatibel mit dem System zeigten.

Der fünfte Arbeitsabschnitt bestand aus Untersuchungen zur Tandem-Isomerisierung-Hydrosilylierung intern ungesättigter Edukte. Da gängige Hydrosilylierungskatalysatoren nur schwach isomerisierungsaktiv sind, entstand die Idee, zwei Übergangsmetallverbindungen zu kombinieren, von denen jede einen Teilschritt der Tandemreaktion vermittelt. Mit  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  und  $[(\text{SIPr})\text{Pt}(\text{dvds})]$  wurde erstmals eine Katalysatorkombination gefunden, die die isomerisierende Hydrosilylierung interner Alkene mit Triethyl- und Triethoxysilan auch dann noch wirksam vermittelt, wenn die Doppelbindung weiter als zwei Kohlenstoffatome vom Kettenende entfernt liegt. Einfache, symmetrische Alkene lieferten bessere Ausbeuten und weniger Nebenprodukte als Alkencarbonsäureester. Mit Oct-4-en und Dec-5-en wurden sehr gute bis moderate Produktanteile erzielt, während mit Tetradec-7-en und Ölsäuremethylester die terminalen Hydrosilylierungsprodukte zwar nachgewiesen, aber keine brauchbaren Ausbeuten gebildet wurden. Beim Vergleich der beiden Silane Triethoxy- und Triethylsilan fällt ins Auge, dass die Tandemreaktion mit Triethoxysilan unter den gegebenen Bedingungen mit schlechteren Produktausbeuten und stärker ausgeprägten Nebenreaktionen abläuft. Eine dieser Nebenreaktionen, die Reduktion von Ölsäuremethylester mit Triethoxysilan zum Triethoxysilylether, wurde genauer untersucht, da derartige Reaktionen bisher nicht literaturbeschrieben sind und einen neuen Syntheseweg zur Darstellung von Silylethern eröffnen. Unter optimierten Bedingungen wurde mit einer Kombination aus  $[\text{RuClH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  und  $[(\text{SIPr})\text{Pt}(\text{dvds})]$  eine Silyletherausbeute von 79 % erreicht. Bei diesem neuen Verfahren kann, im Gegensatz zur konventionellen Silylethersynthese, auf die Verwendung von Chlorsilanen, Lösungsmitteln und überschüssigen Stickstoffbasen verzichtet werden.

Die Ergebnisse dieser Promotionsarbeit liefern einen wichtigen Beitrag zur Erweiterung der stofflichen Nutzungsmöglichkeiten ungesättigter Pflanzenöle. Die entwickelten homogenkatalytischen Verfahren erschließen der Siliciumchemie eine neue, nachwachsende Rohstoffquelle, sodass auch in diesem bedeutenden Industriezweig der notwendige Wandel von petrobasierten zu biobasierten Ausgangsmaterialien vollzogen werden kann.

## Summary

The present thesis deals with the utilisation of renewable plant oils as a new source of raw materials for the silicon chemistry. Industrially established (hydro-)silylation processes, however, are still dependent on terminally unsaturated substrates, while the unsaturated oleochemicals produced on large scale contain a C=C double bond deep inside the molecule. Therefore, the aim of this study was to solve this problem at the interface between silicon chemistry and oleochemistry and make internally unsaturated fatty chemicals available to the homogeneously catalysed (hydro-)silylation.

As the required oleochemical reactants are not commercially available in sufficient purity, 13 high purity oleochemicals were prepared on laboratory scale and characterised in the first part of this work.

In the second part of the project the synthesis of reference substances is described. The desired target compounds of later efforts of homogeneously catalysed (hydro-)silylation of oleochemicals were prepared along independent synthesis routes and their spectroscopic data were determined. Only in this way could the gas chromatograms of complex reaction mixtures of the subsequent catalysis reactions be interpreted unequivocally. Initially, the synthesis of the terminal positional isomer of methyl oleate was an issue of crucial importance: alkyl group transfer from a mixed dialkyl cuprate gave the desired compound methyl octadec-17-enoate, whereby the formed contamination was removed by reversed-phase solid phase extraction. Thus, for the first time, it has been possible to isolate this isomer in analytical grade purity. On this basis, ten triethylsilylated and seven trialkoxysilylated reference substances, most of which have not been described in the literature, were synthesised and characterised. Particular attention was paid to the  $^{29}\text{Si}$  chemical shifts of these new compounds.

The next phase of work was concerned with studies on the catalytic isomerisation of oleic acid derivatives. First, the highly active isomerisation catalyst  $[\{\text{Pd}(\mu\text{-Br})(\text{P}^t\text{Bu}_3)\}_2]$  was prepared in high purity and characterised using  $^{31}\text{P}$ -NMR spectroscopy. With this complex, evaluation criteria have been developed for reaching the thermodynamic equilibrium distribution in the isomerisation of three oleic acid derivatives. Using the respective criterion for the isomerisation of methyl oleate, a screening of eight catalyst systems was carried out, with which three systems were found to be characterised by full activity.

In the fourth part a new method for tandem isomerisation-silylation of oleochemicals was developed. This is the first process to selectively transfer silicon-containing groups to the terminal position in the carbon chain of internally unsaturated oleic acid derivatives. Using an iridium catalyst, triethylsilane, an excess of the sacrificial alkene norbornene, and methyl

oleate as a starting material, the two terminal vinylsilanes were obtained in 69 % yield under optimised conditions. Other substrates, such as carbonates, nitriles, and silyl ethers, gave lower yields of products. Bulky trialkylsilanes afforded only poor conversions, while chloro- and alkoxy-silanes proved to be completely incompatible with the system.

The fifth section consists of studies on tandem isomerisation-hydrosilylation of internally unsaturated substrates. The low isomerisation activity of the common hydrosilylation catalysts led to the idea of combining two transition metal compounds, each of which catalyses a partial step of the tandem reaction. With  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  and  $[(\text{SIPr})\text{Pt}(\text{dvds})]$ , a combination was found that effectively catalyses the isomerising hydrosilylation of internal alkenes with triethyl- and triethoxysilane even when the double bond of the substrate is more than two carbon atoms away from the end of the chain. Simple symmetrical alkenes gave better yields and fewer by-products than unsaturated carboxylic acid esters. Using oct-4-ene and dec-5-ene as substrates, very good to moderate product yields were obtained, while with tetradec-7-ene and methyl oleate the terminal hydrosilylation products were indeed detected, but no useful yields were formed. Comparing triethoxy- with triethylsilane, it is striking that the tandem reaction with triethoxysilane gives lower product yields and more pronounced side reactions under the given conditions. One of these side reactions, the reduction of methyl oleate by triethoxysilane forming the corresponding triethoxysilyl ether, was examined in more detail. Such reductions establish a new synthetic pathway for the preparation of silyl ethers and have not been described in the literature before. Under optimised conditions, a silyl ether yield of 79 % was obtained using a combination of  $[\text{RuClH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  and  $[(\text{SIPr})\text{Pt}(\text{dvds})]$ . In contrast to the conventional synthesis of silyl ethers, this new catalytic process does not involve the use of chlorosilanes, solvents and excess nitrogen bases.

The results of this doctoral thesis provide an important contribution to the expansion of the possible material uses of unsaturated plant oils. The homogeneously catalysed processes developed open up a new, renewable source of raw materials for the silicon chemistry, so that the necessary change from petroleum-based to bio-based feedstock can be accomplished in this important industrial sector as well.

## 2 Einleitung

### 2.1 Pflanzenöle als nachwachsende Rohstoffe für die chemische Industrie

Die jährliche globale Produktionsmasse der wichtigsten pflanzlichen Öle, insbesondere Palm-, Soja-, Raps- und Sonnenblumenöl, stieg innerhalb der letzten Dekade von etwa 111 Megatonnen im Jahr 2005 auf beachtliche 176 Megatonnen im Jahr 2015.<sup>[1]</sup> Davon stammt über die Hälfte aus Asien und ungefähr ein Drittel aus der Region Südostasien.<sup>[2]</sup> Während in den 1990er Jahren noch 85 % dieser Produktionsmasse für Nahrung und Futtermittel und nur 15 % für technische Produkte verwendet wurden, liegt dieses Verhältnis zurzeit bei etwa 80 : 20.<sup>[3]</sup> Ungefähr die Hälfte der Menge an technisch genutzten Pflanzenölen fließt in die Produktion der entsprechenden Fettsäuren, die ebenfalls hauptsächlich in Südostasien lokalisiert ist. Die etablierten oleochemischen Reaktionen finden mehrheitlich an der Esterfunktion der Triglyceride bzw. der Carboxygruppe der Fettsäuren statt. Nur etwa 10 % sind Umsetzungen an der Kohlenstoffkette, weshalb gerade dort das Zukunftspotential für die Erweiterung der Palette fettchemischer Verbindungen zu erwarten ist.<sup>[4]</sup>

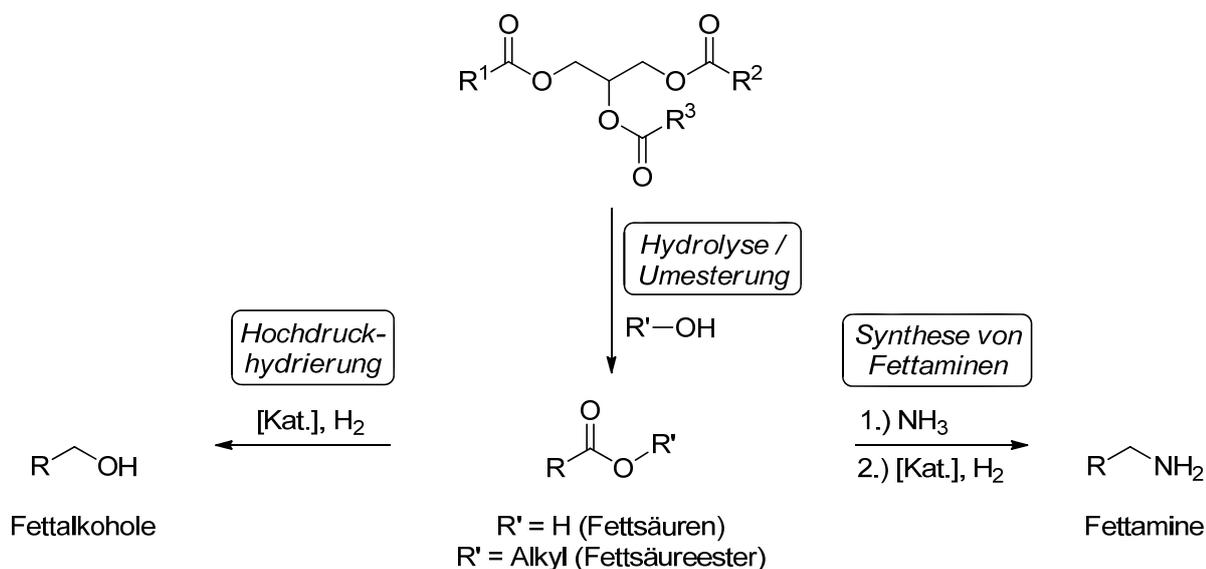


Abbildung 2-1. Industrielle Synthesen an der Esterfunktion der Triglyceride.

Die klassischen Reaktionen an der Carboxygruppe führen zu den wichtigsten Basisprodukten der Oleochemie (Abbildung 2-1): bei der Hydrolyse bzw. Umesterung von Triglyceriden werden Fettsäuren bzw. Fettsäuremethylester (FSME) und Glycerin erhalten. Im Zuge der in den letzten Jahren wegen ihrer Verwendung als Biodiesel zunehmenden Produktion von FSME entwickelte sich auch für das als Koppelprodukt anfallende Glycerin eine umfangreiche Folgechemie.<sup>[5]</sup> Aus den Fettsäuren und FSME werden durch heterogenkatalytische Hydrierung an Kupfer- oder Zinkchromit Fettalkohole hergestellt, die eine wichtige Rolle in der

Kosmetik- und Tensidindustrie spielen.<sup>[4]</sup> Fettamine, eine weitere bedeutende Gruppe oleochemischer Basischemikalien, erhält man in einem mehrstufigen Verfahren: die durch Umsetzung von Fettsäuren mit Ammoniak zunächst entstehenden Fettsäureamide dehydratisieren zu den entsprechenden Nitrilen, welche anschließend an heterogenen Nickel-Katalysatoren zu Fettaminen hydriert werden.<sup>[6]</sup>

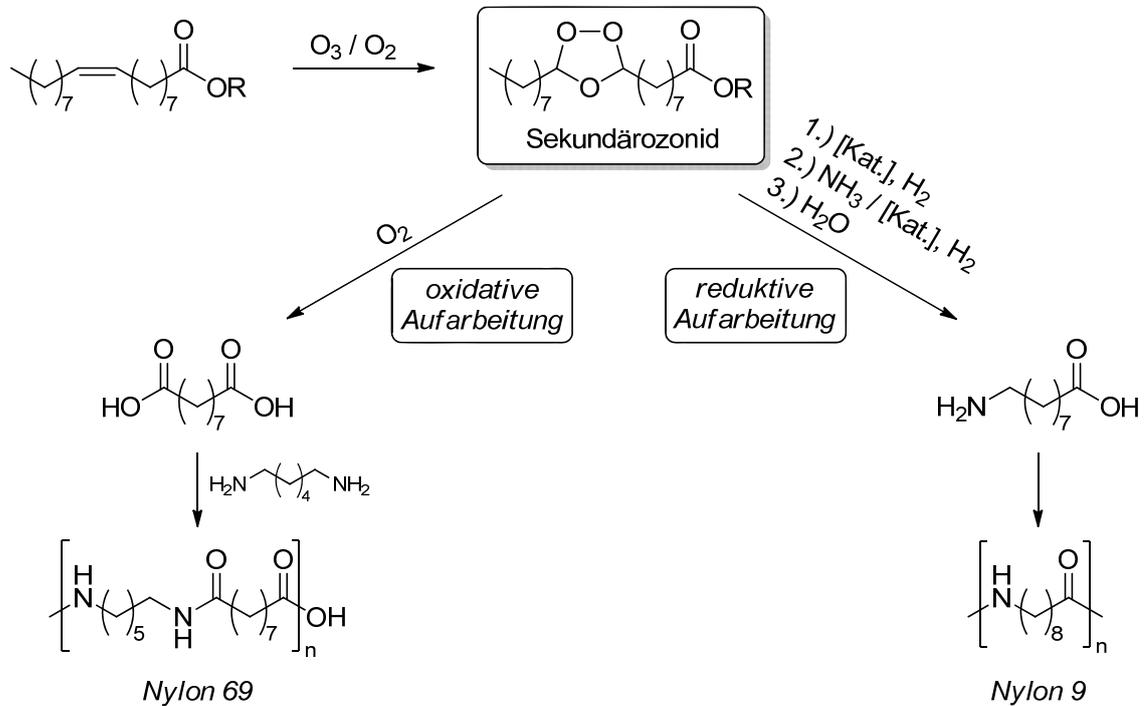


Abbildung 2-2. Ozonolyse von Ölsäurederivaten.

Neben den Reaktionen an der Carboxygruppe gibt es eine ganze Reihe chemischer Umsetzungen am Fettsäurerest, von denen im Folgenden nur diejenigen vorgestellt werden sollen, die eine mindestens einfach ungesättigte Kohlenstoffkette betreffen und industrielles Anwendungspotential besitzen. Von großer technischer Bedeutung ist die heterogen nickelkatalysierte Hydrierung der Doppelbindungsanteile in Pflanzenölen zum Zwecke der Verfestigung. Dieses Verfahren hat unter der Bezeichnung *Fetthärtung* im Zusammenhang mit der Herstellung von Margarine Alltagsbezug erhalten. Eine weitere wichtige Methode stellt die Ozonolyse ungesättigter Fettsäuren dar, wobei insbesondere Ölsäure ((*Z*)-Octadec-9-ensäure) als Startmaterial verwendet wird (Abbildung 2-2). Die zunächst gebildeten Ozonide können sowohl oxidativ, als auch reduktiv gespalten werden. Auf oxidativem Weg wird Azelainsäure (Nonandisäure) erhalten und in Chemiefasern wie *Nylon 69*, Kunststoffen und Weichmachern verwendet.<sup>[7]</sup> Aus der reduktiven Spaltung der Ozonide lässt sich über mehrere Zwischenschritte 9-Aminononansäure gewinnen, die zur Polyamid-Kunstfaser *Nylon 9* polymerisiert werden kann.<sup>[8]</sup>

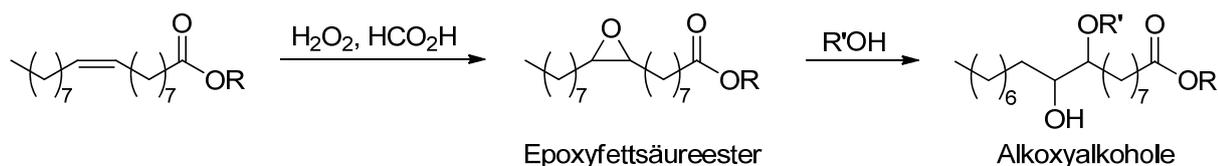


Abbildung 2-3. Epoxidierung von Ölsäurederivaten mit anschließender nucleophiler Ringöffnung.

Die Epoxidierung ungesättigter Oleochemikalien erfolgt industriell hauptsächlich nach dem *In-situ*-Perameisensäureverfahren (PRILESCHAJEW-Reaktion), wobei die entstandenen Epoxide mit einer Vielzahl von Nucleophilen geöffnet werden können (Abbildung 2-3). Von Bedeutung sind hier insbesondere Alkohole, da die resultierenden Alkoxyalkohole Anwendung in Polyurethan-Schäumen finden.<sup>[4]</sup> Bei der tonerdekatalysierten Dimerisierung ungesättigter Fettsäuren entsteht aufgrund des unübersichtlichen Reaktionsgeschehens ein komplexes Produktgemisch von Dicarbonsäuren (*Dimerfettsäuren*), das zu Schmierstoffen und Polyamiden weiterverarbeitet wird.<sup>[9]</sup>

Die Reaktionen am Fettsäurerest des Ricinusöls stellen insofern Sonderfälle dar, als dessen Hauptbestandteil, die Ricinolsäure ((*R,Z*)-12-Hydroxyoctadec-9-ensäure, Abbildung 2-5, unten), aufgrund seiner  $\beta$ -Hydroxyalken-Struktur einer speziellen Chemie unterliegt: da die Hydroxygruppe mit den  $\pi$ -Elektronen der Doppelbindung in Wechselwirkung tritt, können derartige Verbindungen sowohl alkalisch, als auch thermisch direkt gespalten werden. Spaltet man Ricinusöl bei 250 °C mit einem Überschuss von Natriumhydroxid in Gegenwart von Calcium- oder Bleikatalysatoren, erhält man Sebacinsäure (Decandisäure), einen der beiden Grundbausteine für das Polyamid *Nylon 610*.<sup>[10]</sup> Bei der thermischen Spaltung benutzt man in einem bei *Arkema* bereits in den 1940er Jahren entwickelten Verfahren Ricinolsäuremethylester als Ausgangsmaterial, der bei 500 °C zu Undec-10-ensäuremethylester pyrolysiert. Über Zwischenschritte wird daraus 11-Aminoundecansäure gewonnen, welche letztlich als Monomer zur Herstellung des unter dem Handelsnamen *Rilsan*<sup>®</sup> vertriebenen Biokunststoffes *Nylon 11* dient (Abbildung 2-4).<sup>[11]</sup>

Darüber hinaus existiert eine Vielzahl weiterer, interessanter Reaktionsmöglichkeiten für gesättigte und ungesättigte Pflanzenöle, insbesondere mit enzymatischen und mikrobiologischen Methoden, die den industriellen Maßstab allerdings noch nicht erreicht hat.<sup>[7]</sup>

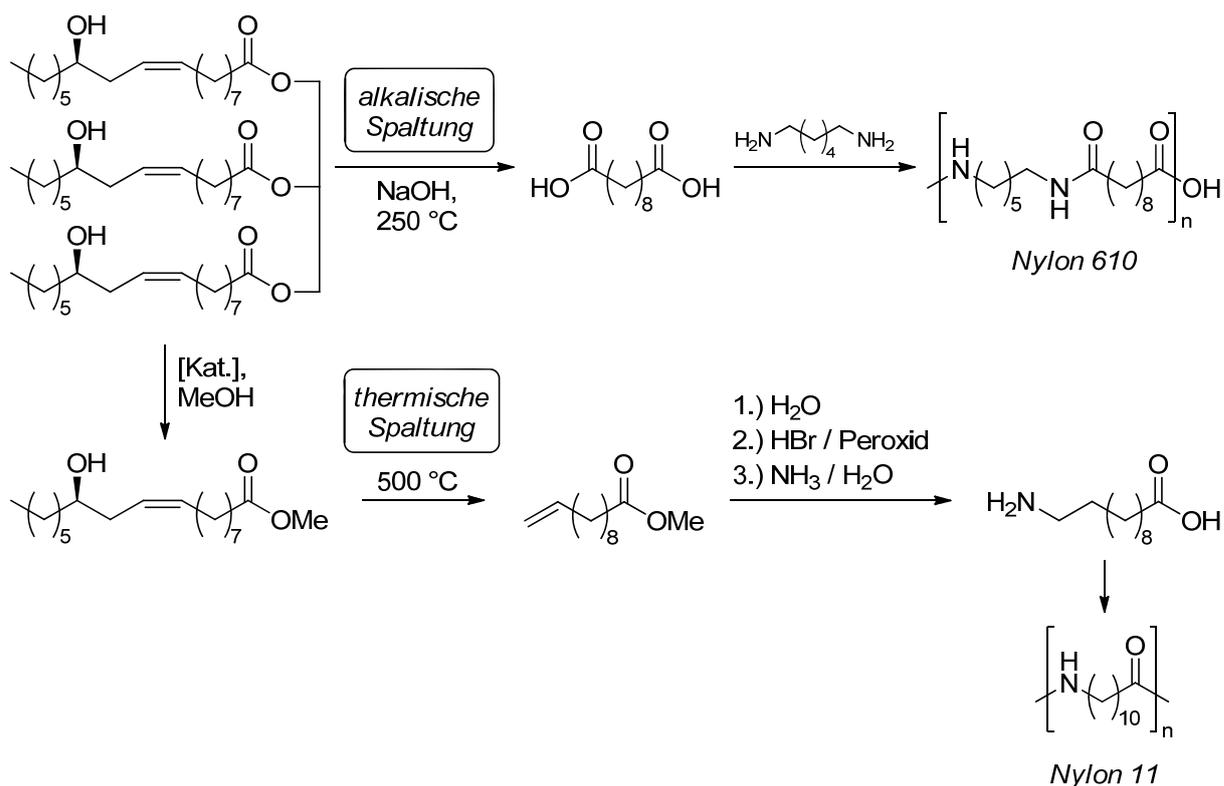
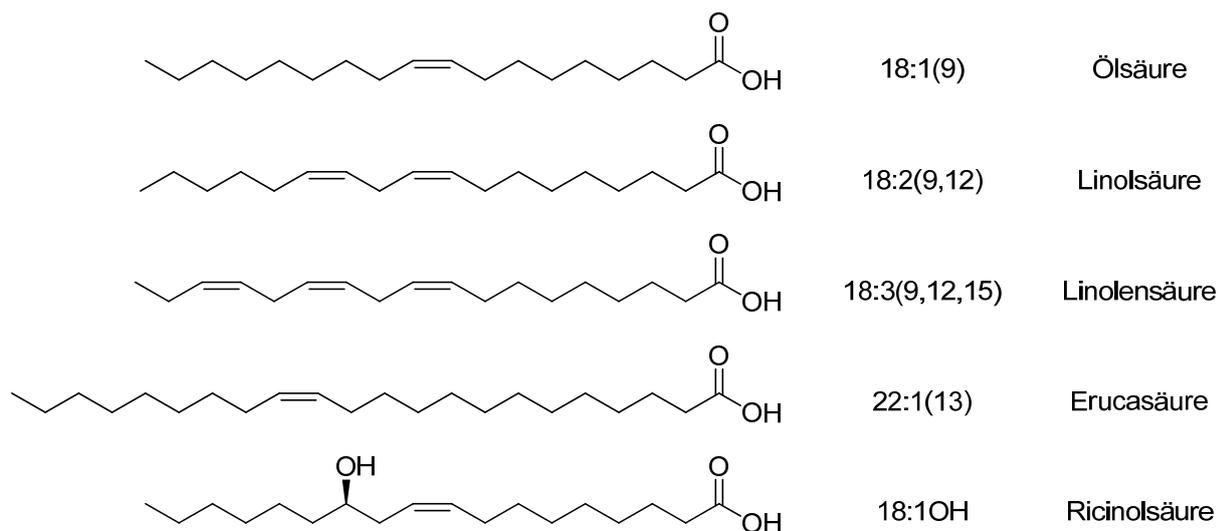


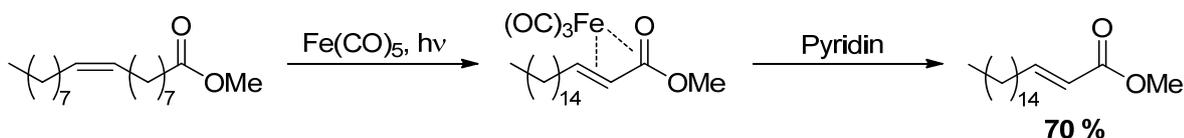
Abbildung 2-4. Alkalische (oben) und thermische Spaltung (unten) von Ricinusöl.

Der Grund für den geringen Anteil der chemischen Manipulationen an den Fettsäurealkylketten und deren überschaubares industrielles Anwendungsspektrum liegt in der molekularen Struktur der natürlichen Fettsäuren. Charakteristisch für die häufigsten Fettsäuren ist nämlich die Position der Doppelbindung an der Stelle des neunten Kohlenstoffatoms und höher (Abbildung 2-5). Eine solche Lage mitten im Molekül geht mit schlechter Zugänglichkeit und somit mit niedriger und unspezifischer Reaktivität einher und ist daher ungünstig für die Verwendung in der chemischen Industrie. Günstiger wäre dagegen eine endständige Lage am  $\omega$ -terminalen Ende, also an der Stelle des 17. Kohlenstoffatoms, da terminale Alkene leichter und spezifischer reagieren. Das industrielle Interesse an terminal ungesättigten Fettsäuren lässt sich leicht am Beispiel der Ricinolsäure erkennen, deren  $\omega$ -funktionalisierte Spaltprodukte wertvolle Grundbausteine für die Polymerproduktion darstellen. Aufgrund der speziellen  $\beta$ -Hydroxyalken-Struktur handelt es sich jedoch um einen Sonderfall, der auf die großvolumig produzierten ungesättigten Fettsäuren nicht übertragbar ist. Die Mengen an sonstigen, endständig ungesättigten Fettsäuren, die natürlich vorkommen, sind minimal, da sie aus sehr seltenen Pflanzen stammen, wie z. B. Oropheinsäure<sup>[12]</sup> aus *Oropehea enneandra* oder Isansäure aus *Ongokea gore*.<sup>[13]</sup> Im Hinblick auf eine industrielle Nutzung sind sie zu vernachlässigen. Dies verdeutlicht den großen Bedarf an einem chemischen Prozess, der die interne Doppelbindung ans  $\omega$ -terminale Ende der Kohlenstoffkette zu verschieben in der Lage ist.

Abbildung 2-5. Strukturformeln der fünf wichtigsten ungesättigten Fettsäuren.<sup>[14]</sup>

## 2.2 Isomerisierungsreaktionen an oleochemischen Ausgangsstoffen

Jedoch ist nicht zu erwarten, dass ein *katalytischer* Prozess gefunden wird, der „glatt“, d. h. selektiv und in hoher Ausbeute, das endständige Positionsisomer einer intern ungesättigten Fettsäure liefert. In einer reinen Isomerisierungsreaktion kann nämlich nur dann ein einzelnes Isomer isoliert werden, wenn der Mediator in *stöchiometrischen* Mengen zugesetzt wird.<sup>[15]</sup> So erhielten SHIH und ANGELICI beim Belichten von Ölsäuremethylester in Anwesenheit eines Äquivalents Eisenpentacarbonyl den  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ester mit einer Ausbeute von 70 % (Abbildung 2-6).<sup>[16]</sup> GRONOWITZ *et al.* untersuchten die Hydrozirconierung von oxazolingeschützten Fettsäurederivaten mit überstöchiometrischen Mengen  $\text{Cp}_2\text{ZrHCl}$  (SCHWARTZ-Reagenz)<sup>[17]</sup> und konnten die entstandene endständige Alkylzirconiumverbindung mittels Deuteriummarkierung nachweisen (Abbildung 2-7).<sup>[18]</sup>

Abbildung 2-6. Synthese des  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ölsäuremethylester-Isomers nach Literatur<sup>[16]</sup>.

Prozesse mit *katalytischen* Mengen an Isomerisierungsreagenzien liefern – abgesehen von sehr wenigen Ausnahmen,<sup>[19]</sup> die aufgrund spezieller Strukturvoraussetzungen unter kinetischer und nicht unter thermodynamischer Kontrolle ablaufen – Gemische von Positionsisomeren, deren Zusammensetzung von Thermodynamik und Statistik bestimmt ist, während die Isomere miteinander im chemischen Gleichgewicht stehen.

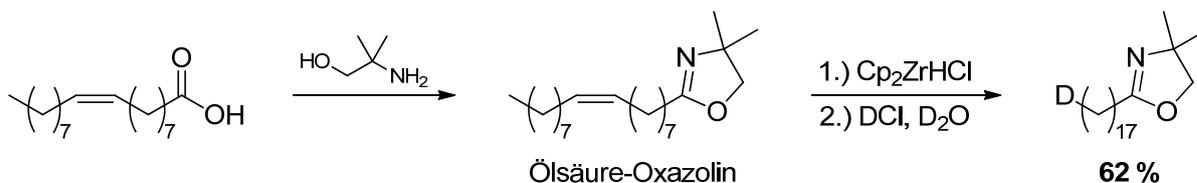
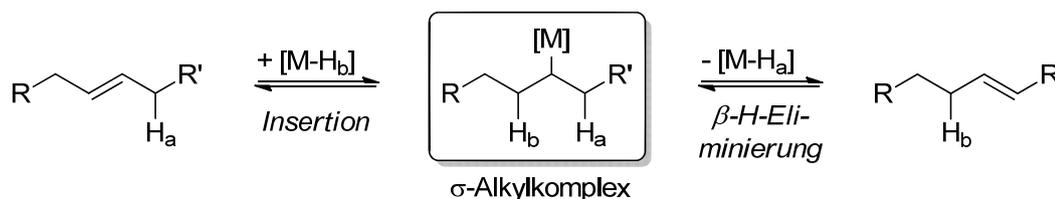
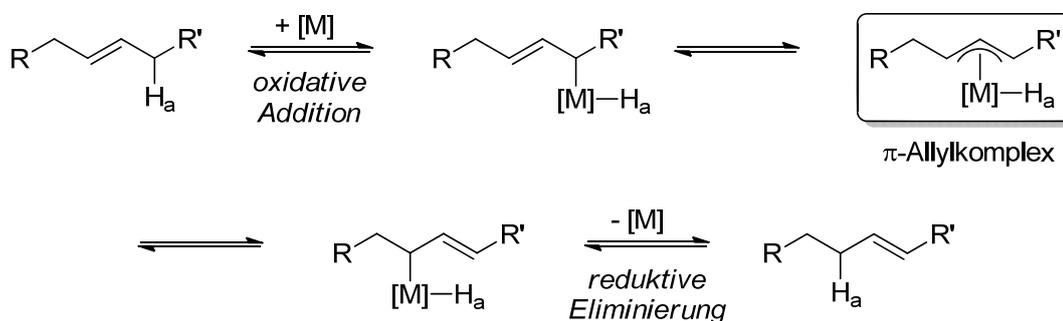


Abbildung 2-7. Isomerisierende Hydrozirconierung von Ölsäure mit dem SCHWARTZ-Reagenz.

Für die homogenkatalytische Migration olefinischer Doppelbindungen mit Metallkomplexen werden in der Literatur zwei mögliche Mechanismen diskutiert:  $\sigma$ -Alkyl- und  $\pi$ -Allylmechanismus.<sup>[20]</sup> Ersterer basiert auf der Insertion des Alkens in eine Metall-Hydrid-Bindung, die entweder originär vorhanden oder durch Zusatz eines Cokatalysators, z. B. Wasserstoff oder Säuren, intermediär gebildet worden sein kann. Als Zwischenstufe entsteht ein  $\sigma$ -Alkylkomplex mit einer Metall-Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindung, aus dem durch  $\beta$ -Hydrideliminierung ein Alken mit einer um eine Position verschobenen Doppelbindung freigesetzt wird (Abbildung 2-8). Es handelt sich somit um eine intermolekulare Hydridverschiebung.

Abbildung 2-8.  $\sigma$ -Alkylmechanismus der Doppelbindungsmigration.

Im Falle des  $\pi$ -Allylmechanismus erfolgt zunächst eine oxidative Addition des Metallkomplexes an eine Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung. Der entstandene  $\eta^1$ - $\sigma$ -gebundene Allylkomplex steht über die Zwischenstufe des  $\eta^3$ - $\pi$ -gebundenen Allylkomplexes mit seinem entsprechenden Isomer im Gleichgewicht, aus dem nach reduktiver Eliminierung das Alken mit der um eine Position verschobenen Doppelbindung erhalten wird. Somit findet eine intramolekulare Hydridverschiebung statt (Abbildung 2-9).

Abbildung 2-9.  $\pi$ -Allylmechanismus der Doppelbindungsmigration.

Prinzipiell ist auch ein gleichzeitiger Ablauf beider Mechanismen möglich.<sup>[20a]</sup> Ob einer der beiden vorherrscht und wenn ja, welcher, hängt nicht nur vom Katalysator, sondern auch von

allen anderen experimentellen Bedingungen, d. h. Substrat, Lösungsmittel, An- oder Abwesenheit hydridischer Reagenzien usw., ab. Beispielsweise konnten MORRILL und D'SOUZA für ein Katalysatorsystem aus  $\text{RhCl}_3$  und  $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$  einen  $\sigma$ -Alkylmechanismus nachweisen, während OHLMANN *et al.* für ein  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ -System einen reinen  $\pi$ -Allylmechanismus postulierten.<sup>[21,15]</sup> ROESLE *et al.* zeigten, dass der Mechanismus auch ausschließlich vom Substrat abhängen kann: Mit dem gleichen Palladiumkatalysator unter ansonsten identischen Bedingungen wurde Ölsäuremethylester nach dem  $\sigma$ -Alkyl- und Linolsäuremethylester nach dem  $\pi$ -Allylmechanismus isomerisiert.<sup>[22]</sup> Will man also einen detaillierten Einblick in den Migrationsmechanismus erhalten, muss dieser unter definierten experimentellen Bedingungen für jeden Einzelfall untersucht werden, z. B. mittels Isotopenmarkierungsexperimenten mit Deuterium.

Im Falle von Ölsäurederivaten besteht das Isomerisierungsgleichgewicht aus 31 Isomeren, wenn man die geometrischen Isomere mitzählt. Rein statistisch betrachtet würde sich daraus ein Anteil von  $1/31 = 3\%$  für ein bestimmtes Isomer ergeben. Jedoch ist die Annahme diskreter Gleichverteilung für die Positionsisomere aufgrund der Thermodynamik nicht zulässig, da höher alkylsubstituierte Alkene wegen Hyperkonjugation thermodynamisch stabiler als niedriger substituierte sind. Insbesondere besitzt das endständige Isomer die geringste thermodynamische Stabilität, woraus ersichtlich ist, dass sein Gleichgewichtsanteil minimal ist. Jedoch wurde eine genaue Analyse dieses Gleichgewichts in der chemischen Literatur bisher nur unzureichend beschrieben, da entweder konkrete Aussagen über den Anteil des  $\omega$ -Isomers fehlen<sup>[23]</sup> oder die Anteile lediglich über eine Binomialverteilung ohne Berücksichtigung der thermodynamischen Stabilitäten berechnet wurden.<sup>[24]</sup> Demgegenüber stehen experimentelle Ergebnisse von PELLOQUIN und UCCIANI und von ROESLE *et al.*, die für das terminale Isomer von Ölsäuremethylester, also Octadec-17-ensäuremethylester, Anteile von 0.4 % bzw. weniger als 0.2 % finden.<sup>[25]</sup> Die benötigten thermodynamischen Daten zur Berechnung der theoretischen Verteilung sind für Ölsäure und ihre Derivate nicht verfügbar, jedoch ergeben Berechnungen an strukturell verwandten Verbindungen, z. B. Octen (0.2 %) und Hexensäuremethylester (0.3 %) ähnliche Werte wie die für Ölsäuremethylester experimentell gefundenen.

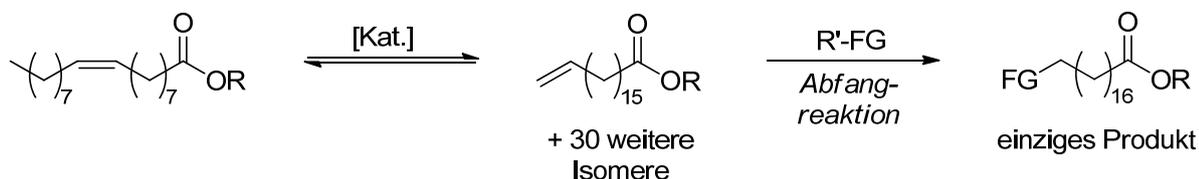


Abbildung 2-10. Isomerisierende Funktionalisierung von Ölsäurederivaten mit einer funktionellen Gruppe (FG) am Beispiel der terminalen Position.

Obwohl jedes Isomer nur zu einem geringen Anteil im Gleichgewicht vorhanden ist, ist es möglich, gute Ausbeuten an einheitlich funktionalisierten Produkten daraus zu erhalten.<sup>[14]</sup>

Dazu ist es jedoch notwendig, eine (irreversible) Abfangreaktion zu finden, welche selektiv nur ein einziges Positionsisomer aus dem (reversiblen) Gleichgewicht entfernt. Nach dem Prinzip von LE CHÂTELIER reagiert das chemische Gleichgewicht auf diese Störung mit einer Neueinstellung des Gleichgewichts, wobei das entsprechende Positionsisomer nachgebildet wird und wiederum abreagieren kann.<sup>[26]</sup> Dies wiederholt sich so lange, bis kein Edukt mehr vorhanden oder der maximale Umsatz erreicht ist. Die entsprechenden Reaktionen heißen *isomerisierende Funktionalisierungen* oder *Tandem-Isomerisierung-Funktionalisierung* (Abbildung 2-10).

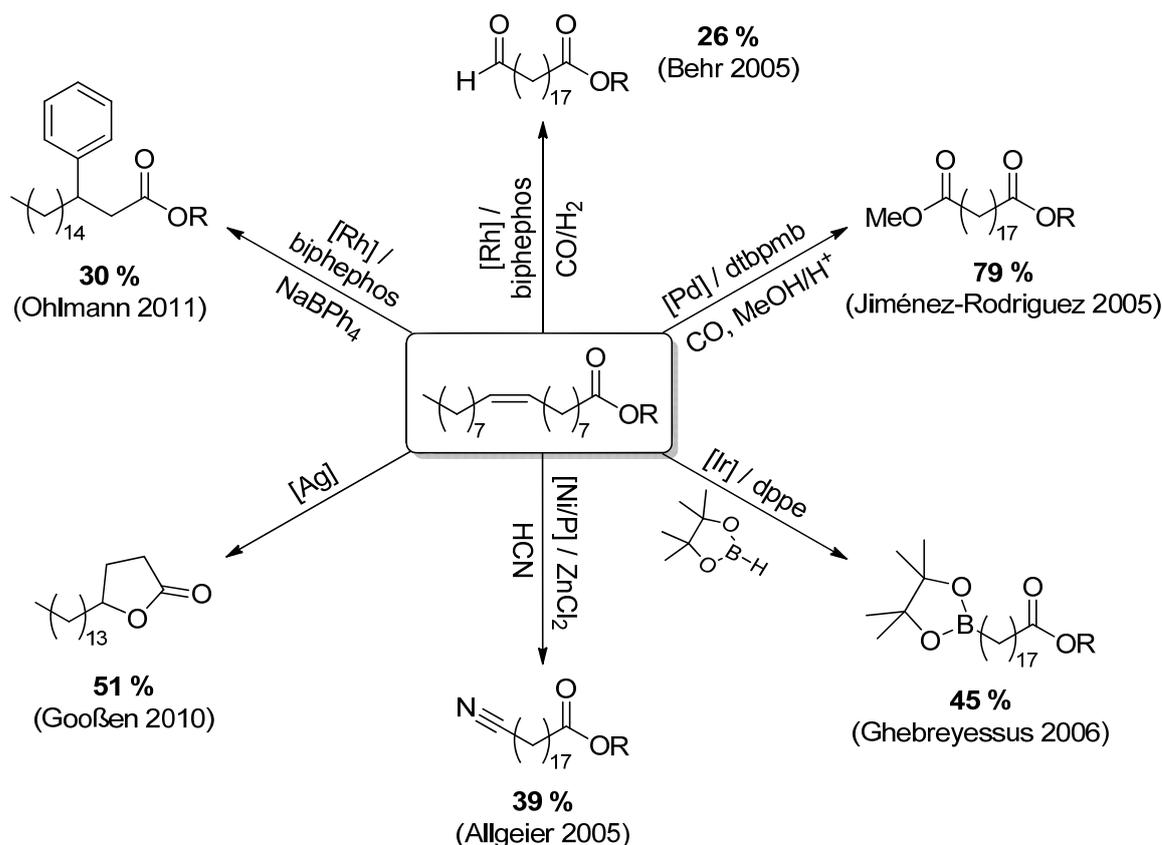


Abbildung 2-11. Übersicht über die literaturbekanntesten Tandem-Isomerisierung-Funktionalisierungen von Oleochemikalien (Liganden: Abbildung 2-12).

Auf diese Weise gelang es, Ölsäurederivate in einer Tandem-Isomerisierungs-Hydroformylierungsreaktion mit Synthesegas so zur Reaktion zu bringen, dass selektiv der lineare Aldehyd erhalten wurde.<sup>[20a,27,23c]</sup> Eine wegweisende Entwicklung ist dabei BEHR *et al.* zuzuschreiben, deren Katalysatorsystem aus  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$  und dem Liganden biphephos erstmals eine Ausbeute von 26 % an linearem Aldehyd lieferte (Abbildung 2-11, oben).

GRUBER und BIERMANN fanden 1985 eine Möglichkeit, Ölsäuremethylester mittels Cobaltkatalyse und dem Liganden 4-Methylpyridin unter einem CO-Druck von 180 bar zum linear-endständigen Dimethylester in 37 % Ausbeute zu carbonylieren.<sup>[28]</sup> Erst als JIMÉNEZ-

RODRIGUEZ *et al.* diesen Prozess 20 Jahre später mit einem Palladiumkomplex, dem Liganden dtbpmb und einer Ausbeute von 79 % entscheidend verbessern konnten (Abbildung 2-11, rechts oben),<sup>[29]</sup> erkannte man das Potential dieser Tandem-Isomerisierung-Carbonylierung in Bezug auf die Nutzbarmachung von nachwachsenden Pflanzenölen für die Polymerindustrie, wobei insbesondere die Arbeitsgruppe um MECKING *et al.* mit Polymerisationsexperimenten und mechanistischen Untersuchungen zum tieferen Verständnis dieser Umsetzung beitrug.<sup>[22,25b,30]</sup>

Eine weitere Möglichkeit, Ölsäurederivate  $\omega$ -ständig zu funktionalisieren, stellt die Tandem-Isomerisierung-Hydroborierung dar.<sup>[31]</sup> Während LOGAN mit einer metallfreien Variante und rein thermisch induzierter Bormigration an Oleylalkohol nur 13 % lineares Diol erhielt, konnten GHEBREYESSUS und ANGELICI mit  $\{[\text{Ir}(\text{coe})_2\text{Cl}]_2\}$  und dppe als Ligand 45 % endständig hydroborierten Ölsäuremethylester nachweisen (Abbildung 2-11, rechts unten).

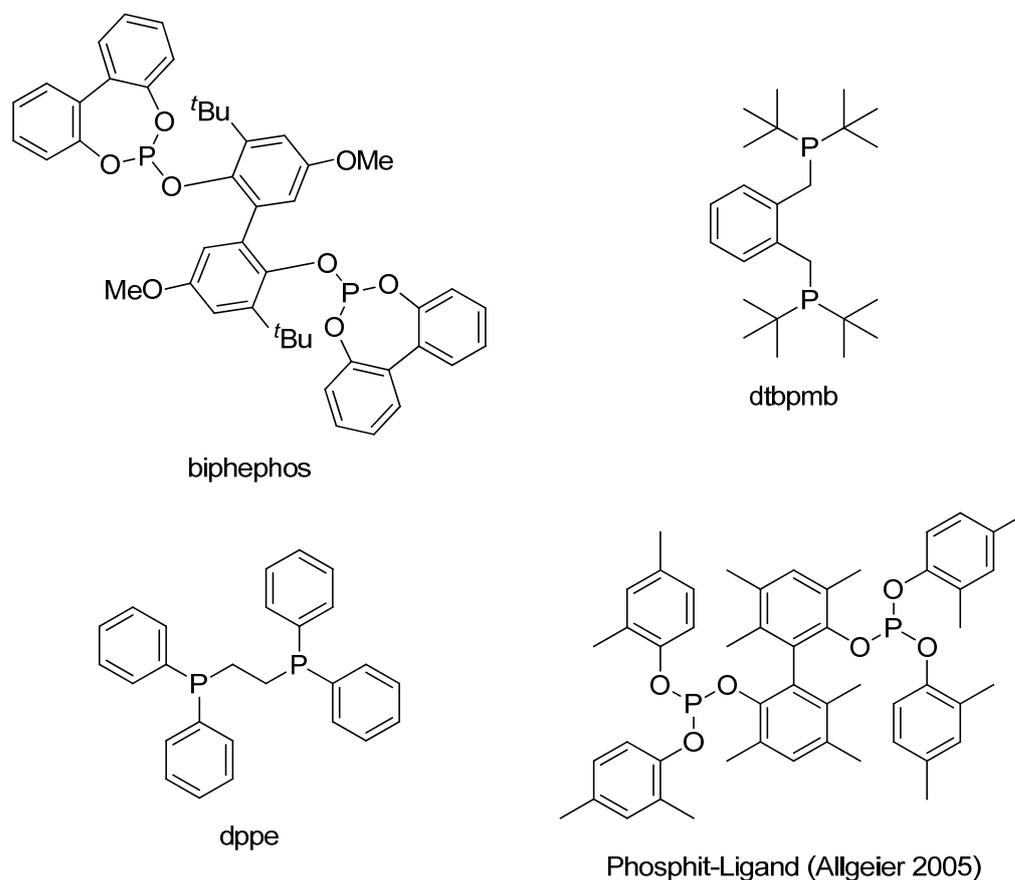


Abbildung 2-12. Liganden aus Abbildung 2-11.

Zur Tandem-Isomerisierung-Hydrocyanierung von Ölsäure findet man in der chemischen Literatur nur ein einziges Patent von ALLGEIER und LENGES für die Firma *Invista*. Mit einem Nickelkomplex, einem zweizähligen Phosphitliganden und  $\text{ZnCl}_2$  als Cokatalysator wurde

nach dem Durchleiten gasförmiger Blausäure das endständige Nitril in 39 % Ausbeute erhalten (Abbildung 2-11, unten).<sup>[32]</sup>

Aber nicht nur die endständige, sondern auch bestimmte andere Positionen der Alkylkette in Oleochemikalien können selektiv funktionalisiert werden: Für den Fall der 4-Position ist dies schon sehr lange bekannt, da aus Ölsäure in heißer Schwefel- oder Perchlorsäure über eine *in situ* 5-*exo-trig*-Cyclisierung  $\gamma$ -Stearolacton erhalten wurde. Erst GOOËN *et al.* fanden eine katalytische Variante dieser Lactonisierung auf Basis von Silbertriflat (Abbildung 2-11, links unten).<sup>[33]</sup> LUCAS und SCHÄFER berichteten über eine Hydroborierung der 4-Position mit 70 % Ausbeute nach thermischer Isomerisierung.<sup>[34]</sup> OHLMANN *et al.* fanden eine Möglichkeit, selektiv das  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Isomer durch konjugierte Addition von Nucleophilen an die 3-Position der Alkylkette abzufangen (Abbildung 2-11, links oben). Ein Rhodium-biphephos-System lieferte 30 % Ausbeute an 3-Phenylstearinsäureester.<sup>[15]</sup>

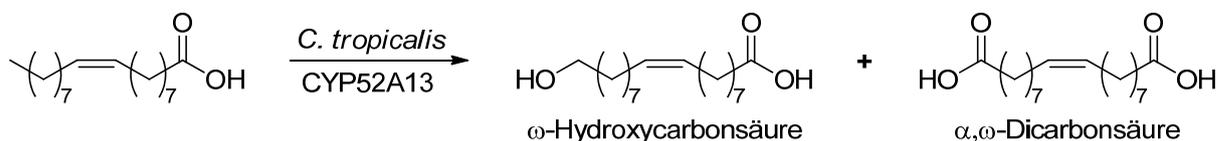


Abbildung 2-13. Oxidative  $\omega$ -Funktionalisierung von Ölsäure mittels *Candida tropicalis*.

Eine interessante Alternative zu den oben beschriebenen stöchiometrischen und katalytischen Varianten stellen oxidative Umsetzungen von Fettsäuren und ihren Derivaten mit gentechnisch modifizierten Stämmen der Hefenart *Candida tropicalis* dar. Je nach Art der Modifikation lassen sich aus gesättigten und ungesättigten Fettsäuren entweder  $\alpha,\omega$ -Dicarbonsäuren oder  $\omega$ -Hydroxycarbonsäuren herstellen (Abbildung 2-13).<sup>[35]</sup> Für einige dieser mikrobiellen Verfahren wurde zwar die technische Umsetzbarkeit bereits gezeigt, die industrielle Reife fehlt jedoch aus Wirtschaftlichkeitsgründen noch.

### 2.3 Homogenkatalytische (Hydro-)Silylierung von Oleochemikalien

Siliciumorganische Verbindungen, also organische Moleküle mit einer direkten Silicium-Kohlenstoff- oder einer Silicium-Heteroatom-Kohlenstoff-Bindung, finden vielfältige Anwendung in der chemischen Industrie: in ihrer monomeren Form als Bestandteil in Dicht- und Klebstoffen, Vernetzer, Haftvermittler, Weichmacher, Tenside in Schaumstabilisatoren und Monomere für die Polymerproduktion.<sup>[36]</sup> In ihrer polymeren Form treten sie hauptsächlich als Silikone (Poly(organo)siloxane, Abbildung 2-14, links) und Polysilane (Abbildung 2-14, rechts) auf, wobei ersteren die deutlich größere wirtschaftliche Bedeutung zukommt.

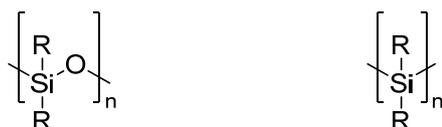
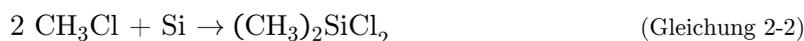


Abbildung 2-14. Allgemeine Strukturformeln für lineare Silikone (links) und Polysilane (rechts).

Siliciumorganische Verbindungen werden überwiegend auf zwei verschiedenen Wegen hergestellt, nämlich über die MÜLLER–ROCHOW-Synthese, im anglophonen Sprachraum *direct synthesis* genannt, und die Hydrosilylierung. Grundlegendes Ausgangsmaterial für erstere ist elementares Silicium, das mit einem Massenanteil von 26 % nach Sauerstoff das zweithäufigste Element der Erdkruste ist und in der Natur im Wesentlichen in Form von Silicaten (Kieselsäuresalze, -ester und -kondensate), Quarz ( $\text{SiO}_2$ ) und nur zu einem minimalen Anteil gediegen vorkommt. Deshalb muss das für industrielle Zwecke benötigte Silicium produziert werden: Thermische Reduktion von Siliciumdioxid mit Kohlenstoff im Schmelz-Reduktionsofen liefert industrielles Rohsilicium in ausreichender Reinheit (Gleichung 2-1).



Durch Umsetzung des Rohsiliciums mit Chlormethan entsteht bei der seit 1941 durchgeführten MÜLLER–ROCHOW-Synthese neben anderen Methylchlorsilanen hauptsächlich Dimethyldichlorsilan (Gleichung 2-2).



Dieses Verfahren wird bei ca. 300 °C in Gegenwart eines Kupferoxidkatalysators durchgeführt. Das destillativ abgetrennte Hauptprodukt ist ein universelles Silylierungsmittel mit umfangreicher Folgechemie, auf dem ein Großteil der industriellen Silikonchemie beruht.<sup>[37]</sup>

Als Koppelprodukte fallen unter anderem Hydrosilane, wie z. B. Dichlormethylsilan und Chlordimethylsilan, an, die eine Silicium-Wasserstoff-Bindung besitzen. Das industriell bedeutsamste Hydrosilan ist jedoch Trichlorsilan, welches hauptsächlich durch Reaktion von Chlorwasserstoff mit elementarem Silicium bei 300 °C hergestellt wird. Andere Hydrosilane, wie die Trialkyl- und Trialkoxysilane, können aus Trichlorsilan erzeugt werden. Trialkoxysilane sind zusätzlich über die direkte Reaktion von elementarem Silicium mit den entsprechenden Alkoholen an Kupferkatalysatoren bei Temperaturen über 100 °C zugänglich.<sup>[38]</sup>

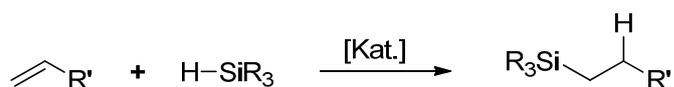


Abbildung 2-15. Allgemeines Reaktionsschema der Hydrosilylierung einer C=C-Doppelbindung.

Die Hydrosilylierung, also die Anti-MARKOWNIKOW-Addition von Hydrosilanen  $\text{H-SiR}_3$  an  $\pi$ -Bindungen (Abbildung 2-15), wurde bereits 1947 von SOMMER *et al.* entdeckt, allerdings

katalysiert durch Radikale.<sup>[39]</sup> Erste grundlegende Arbeiten zur homogenkatalytischen Hydrosilylierung stammen aus den 1950er Jahren.<sup>[40]</sup> SPEIER entdeckte den nach ihm benannten, effektiven Hydrosilylierungskatalysator Hexachloridoplatin(IV)-säure in Isopropanol, was der Hydrosilylierung eine breite industrielle Anwendungsbasis, vor allem in der Silikonchemie, eröffnete.

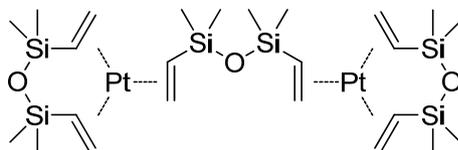


Abbildung 2-16. Zweikerniger Platin(0)-Komplex im KARSTEDT-Katalysator.

KARSTEDT entwickelte 1973 durch Lösen des SPEIER-Katalysators in 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-divinyldisiloxan (dvds) einen neuen Katalysator mit besserer Silikonlöslichkeit und höherer katalytischer Aktivität.<sup>[41]</sup> In dieser KARSTEDT-Katalysator genannten Verbindung  $[\text{Pt}_2(\text{dvds})_3]$  konnte sowohl ein zweikerniger Platin(0)-Komplex (Abbildung 2-16), als auch kolloidales Platin nachgewiesen werden. Der KARSTEDT-Katalysator ist der vielseitigste und am besten etablierte Hydrosilylierungskatalysator für die heutigen industriellen Hydrosilylierungsprozesse und dient damit als Vergleichsmaßstab für andere Systeme.<sup>[42]</sup>

Der allgemein akzeptierte Mechanismus zur platin-katalysierten Hydrosilylierung von Alkenen stammt von CHALK und HARROD (Abbildung 2-17, rechts).<sup>[43]</sup> Zuerst erfolgt die oxidative Addition des Silans an die aktive Platinspezies. Im zweiten, geschwindigkeitsbestimmenden Schritt findet eine Insertion des Alkens in die Platin-Wasserstoff-Bindung statt, woraus ein Platin-Alkylkomplex entsteht. Durch reduktive Eliminierung wird der aktive Katalysator regeneriert und das Produkt unter Knüpfung einer Silicium-Kohlenstoff-Bindung freigesetzt.<sup>[44]</sup>

Da mit dem CHALK–HARROD-Mechanismus einige experimentell auftretende Phänomene, z. B. die Bildung von Nebenprodukten, insbesondere Vinylsilanen, nicht erklärbar sind, wurde ein modifizierter CHALK–HARROD-Mechanismus vorgeschlagen, dessen geschwindigkeitsbestimmenden Schritt die Insertion des Alkens in die Platin-Silicium-Bindung darstellt.<sup>[45]</sup> Anschließende reduktive Eliminierung liefert das gewöhnliche Hydrosilylierungsprodukt, während durch  $\beta$ -Hydrideliminierung die Bildung von Vinylsilanen erklärt werden kann (Abbildung 2-17, links).

Die Identität der katalytisch aktiven Spezies in Hydrosilylierungsreaktionen war lange strittig. In den 1980er Jahren postulierten LEWIS und LEWIS, dass Platin(0)-Kolloide die aktive Spezies darstellen und die Hydrosilylierung letztlich zu den heterogenkatalytischen Reaktionen gezählt werden müsse.<sup>[46]</sup> Neuere Arbeiten von STEIN *et al.* konnten dies mittels *in-situ*

EXAFS-Studien (*extended X-ray absorption fine structure*) jedoch eindeutig widerlegen und stattdessen zeigen, dass einkernige Platinkomplexe die aktiven Hydrosilylierungskatalysatoren sind und während der Katalyse keine Platinkolloide auftreten.<sup>[47]</sup>

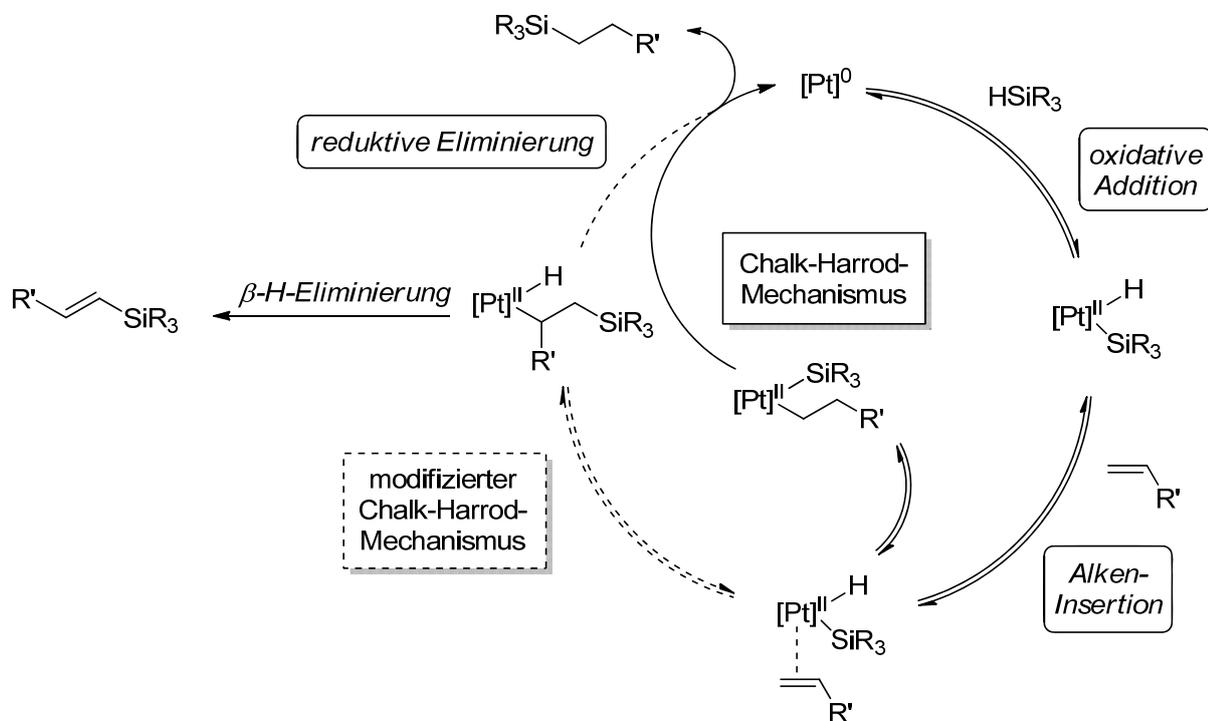


Abbildung 2-17. CHALK-HARROD- und modifizierter CHALK-HARROD-Mechanismus der Hydrosilylierung.

Ein wichtiges Merkmal der homogenkatalytischen Hydrosilylierung ist die sehr niedrige Reaktivität interner im Vergleich zu terminalen Alkenen. Abgesehen von sehr wenigen Ausnahmen<sup>[48]</sup> lassen sich intern substituierte Alkylsilane auf diesem Weg nur schwierig und in schlechten Ausbeuten synthetisieren.<sup>[42,44d]</sup> Stattdessen zeigten schon grundlegende Arbeiten zur Hydrosilylierung, dass einfache intern ungesättigte Edukte erst zu ihren terminalen Analoga isomerisieren und diese anschließend hydrosilyliert werden, sodass als Produkte terminale Alkylsilane erhalten werden. Der jeweils verwendete Katalysator nimmt also eine Doppelrolle ein, indem er sowohl am vorgelagerten Isomerisierungsgleichgewicht, als auch an der anschließenden Hydrosilylierung entscheidend beteiligt ist.<sup>[49,40a]</sup> Dies ist jedoch nur für Alkene beschrieben, deren Doppelbindung nahe am Kettenende liegt, z. B. Oct-2-en, Hept-3-en, Hex-2-en, Pent-2-en, und somit nur um eine oder zwei Positionen verschoben werden muss.

Weiter vom Kettenende entfernt liegende Doppelbindungen sind einer homogenkatalytischen (Hydro-)Silylierung nicht mehr zugänglich, weil die verwendeten Katalysatoren nicht in der Lage sind, die Doppelbindung um mehrere Positionen zu verschieben. Dies gilt insbesondere für die natürlichen ungesättigten Fettsäurederivate mit ihrer mitten im Molekül liegenden Doppelbindung. Dementsprechend findet man für sie diesbezüglich nur sehr wenige Erfolgsmeldungen in der chemischen Literatur. Einzig SAGHIAN und GERTNER konnten Ölsäureme-

thylester unter Verwendung hochreaktiver Chlorsilane bei hohen Temperaturen in Druckampullen in Anwesenheit des SPEIER-Katalysators innenständig hydrosilylieren, während BEHR *et al.* an der Hydrosilylierung von Ölsäureethylester scheiterten.<sup>[50]</sup>

In allen anderen Berichten zur Hydrosilylierung von Ölsäurederivaten wird die Silicium-Wasserstoff-Bindung nicht homogenkatalytisch, sondern radikalisch aktiviert: durch UV-Bestrahlung, thermische Energie oder Radikalstarter wird die Bindung in Si- und H-Radikale gespalten und schließlich das Hydrosilylierungsprodukt in einem Radikalkettenprozess gebildet. Auf diese Weise gelang CALAS, DUFFAUT und SPEIER *et al.* in den 1950er Jahren die Hydrosilylierung von Ölsäuremethylester mit Trichlor- und Phenylsilan ohne Analyse der Regiochemie, wahrscheinlich aber unselektiv an den Positionen 9 und 10.<sup>[51]</sup> Die moderne Methode zur radikalischen Hydrosilylierung von Ölsäuremethylester wurde von DELPECH *et al.* und EL KADIB *et al.* entwickelt und geht von einer *radikalischen Initiierungssequenz* (RIS) aus: mit einer Kombination aus drei Radikalstartern, einer Temperatur von 150 °C und reaktiven Chlorsilanen erhielten sie quantitative Ausbeuten an Produkten, die regioselektiv an der Position 10 hydrosilyliert wurden (Abbildung 2-18).<sup>[52]</sup>

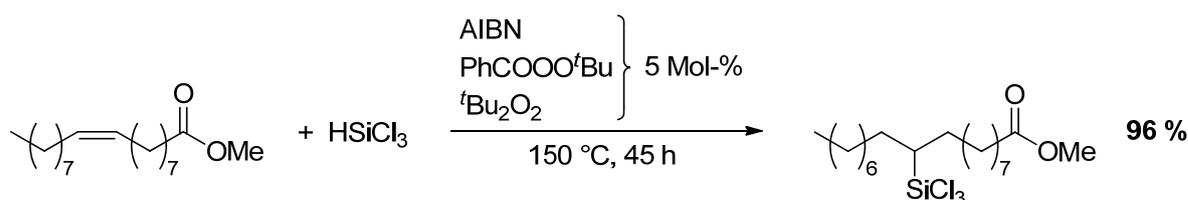


Abbildung 2-18. Innenständige Hydrosilylierung von Ölsäuremethylester mittels RIS nach Literatur <sup>[52b]</sup>.

Jedoch bringt die radikalische Hydrosilylierung einige Nachteile mit sich, z. B. harsche Bedingungen, lange Reaktionsdauer, Beschränkung auf Chlorsilane und Verwendung von explosionsgefährlichen Initiatoren, sodass diese Methode allenfalls eine Nische in der organisch-chemischen Laborsynthese besetzt. Im Hinblick auf eine industrielle Nutzung ist sie, ganz im Gegensatz zur homogenkatalytischen Hydrosilylierung, völlig irrelevant, sodass sich zusammenfassend feststellen lässt, dass der Großteil der verfügbaren Oleochemikalien für eine industrielle Anwendung der (Hydro-)Silylierung momentan nicht zur Verfügung steht. Für den weitaus kleineren Teil der terminal ungesättigten Fettsäureester besteht dieses Problem nicht: Erwartungsgemäß ist für die aus dem Stoffstrom der Ricinolsäure stammenden Undec-10-ensäureester eine umfangreiche Hydrosilylierungschemie bekannt, die insbesondere in die Synthese von biobasierten siliciumhaltigen Polyolen mündet, welche mit Isocyanaten zu neuen, teilweise biobasierten Polyurethanen mit hoher hydrolytischer und thermischer Stabilität umgesetzt werden können.<sup>[53]</sup>

## 2.4 Problemstellung und Zielsetzung

Ungesättigte Fettsäurederivate aus Pflanzenölen stellen interessante nachwachsende Rohstoffe für die Herstellung von höherveredelten Chemikalien dar, weil sie aufgrund der Massenproduktion von Biodiesel-Kraftstoffen zunehmend besser verfügbar sind. Wegen ihrer tief im Inneren der Kohlenstoffkette liegenden Doppelbindung sind sie jedoch ungeeignet für die direkte Verwendung in industriell etablierten (Hydro-)Silylierungsprozessen, da diese auf terminal ungesättigte Substrate angewiesen sind. Auch auf der Ebene der Grundlagenforschung fehlen entsprechende Labormethoden, Silane homogenkatalytisch auf intern ungesättigte Oleochemikalien zu übertragen.

Gleichwohl wären die resultierenden siliciumhaltigen Oleochemikalien wertvolle, biobasierte Spezialchemikalien: ihre einzigartige chemische Struktur mit einer hydrophilen Carboxygruppe, einer lipophilen Kohlenwasserstoffkette und einer in ihrer Hydrophilie justierbaren Silylgruppe prädestiniert sie für die Verwendung in Kosmetika, Spezialschmiermitteln und insbesondere als Haftvermittler, z. B. zwischen einer unpolaren und einer glasartigen Phase. Neben ihrer zu erwartenden hohen Biokompatibilität und Umweltverträglichkeit zählt vor allem ihr geringes toxisches Potential zu ihren wichtigsten, begründet vermuteten Eigenschaften.<sup>[54]</sup>

Aus dieser Argumentation heraus ergibt sich als übergeordnetes Ziel der vorliegenden Arbeit, intern ungesättigte Oleochemikalien einer homogenkatalytischen (Hydro-)Silylierung zugänglich zu machen.

Grundlage dafür sind Untersuchungen zur katalytischen Isomerisierung der internen Doppelbindung ans terminale Ende der Kohlenstoffkette, insbesondere genaue Analysen der Verschiebungsgleichgewichte zur Entwicklung fundierter Beurteilungskriterien hinsichtlich der Isomerisierungsaktivität verschiedener Katalysatoren. Damit soll ein *screening* geeigneter erscheinender Edelmetallverbindungen ermöglicht und durchgeführt werden.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist die Synthese und Charakterisierung einer Vielzahl von ungesättigten Oleochemikalien mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen in hoher Reinheit, um eventuelle Einflüsse dieser funktionellen Gruppen auf Isomerisierungsgleichgewichte und (Hydro-)Silylierungsreaktivitäten erfassen zu können. Darüber hinaus sollen die gewünschten Ziel- und unerwünschten Nebenprodukte bei der Addition von Silanen an Oleochemikalien auf unabhängigen Synthesewegen dargestellt, isoliert und charakterisiert werden. Diese dienen als Referenz- und Vergleichssubstanzen bei der Interpretation komplexer Reaktionsgemische.

Das Tandem-Reaktionsprinzip von gekoppeltem Isomerisierungsgleichgewicht und endständigselektiver (Hydro-)Silylierung als Abfangreaktion soll zunächst mit verschiedenen Katalysatorsystemen auf einfache, kurzkettige Modellssubstrate angewendet und später auf längerkettige Fettsäurederivate übertragen werden. Eine wichtige Rolle spielt dabei auch die Auswahl geeigneter Modellsilane aus den Gruppen der Alkyl- und Alkoxysilane.

## 3 Ergebnisse

### 3.1 Synthese ungesättigter Oleochemikalien

Oleochemikalien (von lateinisch *oleum*: das Öl) sind chemische Verbindungen, die sich von pflanzlichen und tierischen Ölen und Fetten ableiten und werden auch als Fettchemikalien bezeichnet. Sie lassen sich in zwei Gruppen einteilen: zum einen in Basis-Oleochemikalien, die direkt aus Ölen und Fetten gewonnen werden, wie z. B. Fettsäuren, FSME, Fettalkohole oder Glycerin und zum anderen in oleochemische Derivate, die durch chemische Umwandlung von Basis-Oleochemikalien hergestellt werden, wie z. B. Fettamide, quartäre Ammoniumsalze oder Seifen. Im Gegensatz dazu stehen die aus Erdgas und Erdöl stammenden Petrochemikalien, wie z. B. Ethen, Propen oder Benzol.<sup>[55]</sup>

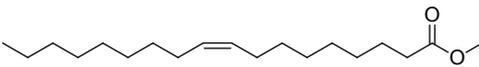
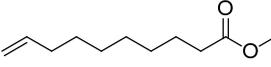
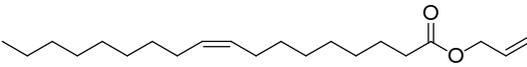
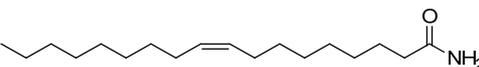
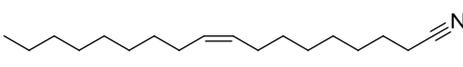
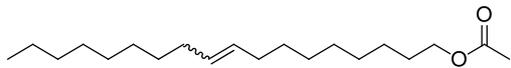
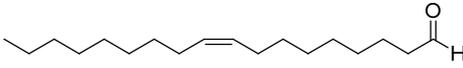
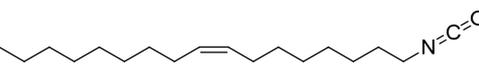
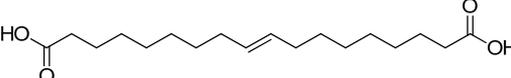
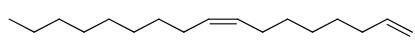
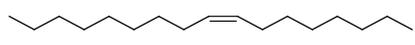
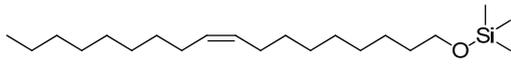
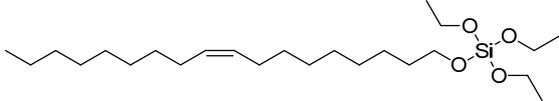
Pflanzliche und tierische Fette und Öle bestehen überwiegend aus Triglyceriden, in denen Fettsäuren mit unterschiedlicher Kettenlänge und Sättigungsgrad als Glycerinester gebunden vorliegen. Da das Fettsäuremuster bei allen großtechnisch verwendeten Ölen und Fetten uneinheitlich ist, sind die daraus hergestellten Fettchemikalien immer in erheblichem Maße mit ihren Analoga verunreinigt. Aufgrund der geringen strukturellen Unterschiede zwischen Produkt und Verunreinigungen sind Reinigungsschritte aufwändig und damit oft unwirtschaftlich. Die beiden vorgenannten Gründe führen dazu, dass käufliche Labor-Oleochemikalien verglichen mit üblichen Forschungschemikalien meist nur in deutlich niedrigerer Reinheit verfügbar sind.

Für die vorliegende Arbeit sollen ausschließlich einfach ungesättigte Fettchemikalien betrachtet werden. Die häufigste und wichtigste ungesättigte Oleochemikalie ist Ölsäure (**1a**, Abbildung 2-5, oben), die hauptsächlich aus Rindertalg, einem Abfallprodukt der Schlachtindustrie, gewonnen und mittels Umnetz- oder Kristallisationsverfahren auf einen Reinheitsgrad von etwa 70 % angereichert wird. Die so erzeugte technische Ölsäure wird auch als *Olein* bezeichnet. Ein alternativer Herstellungsweg geht von ölsäurereichen Pflanzenölen aus, wobei die enthaltenen mehrfach ungesättigten Fettsäuren partiell hydriert werden, sodass man technische Ölsäure mit einem Reinheitsgrad von bis zu 90 % erhält.<sup>[56]</sup>

Da ein Großteil aller anderen fettchemischen Marktprodukte aus technischer Ölsäure hergestellt wird, orientiert sich ihre Reinheit am Reinheitsgrad des Talgoleins. Als typische Beispiele dienen die technischen Qualitäten von Ölsäuremethylester (70 %), Oleylalkohol (80 %) und Ölsäureamid (65 %). Diese Verbindungen sind zwar nach Durchführung aufwändiger Reinigungsmaßnahmen auch in analytischer Qualität auf dem Markt, verteuern sich dadurch aber ungefähr um den Faktor 250, sodass sie allenfalls für analytische, nicht aber für präparative

Laborzwecke geeignet sind. Zudem sind viele oleochemische Verbindungen grundsätzlich nicht kommerziell erhältlich.

Tabelle 3-1. Übersicht über die synthetisierten Fettchemikalien.

Nummer	Verbindung	Reinheit käuflich / %	Reinheit Synthese <sup>[a]</sup> / %
1b		70 <sup>[b]</sup>	95
2b		—	> 99
3		—	96
4		65 <sup>[b]</sup>	86
5		—	84
7		60 <sup>[b]</sup>	97
8		—	99
10		—	98
11a		—	98 <sup>[c]</sup>
13		—	99
14		82	> 99
15		—	80
16		—	90

[a] Berechnet aus den GC-Peakflächenverhältnissen. [b] Technische Reinheit. [c] Nach Derivatisierung zum Dimethylester 11b.

Hieraus ergab sich die Darstellung und Charakterisierung von hochreinen Oleochemikalien als erstes Ziel der vorliegenden Arbeit. Mittels klassischer, organisch-chemischer Synthesen im Labormaßstab wurden insgesamt 13 ungesättigte fettchemische Verbindungen hergestellt und charakterisiert (Tabelle 3-1).

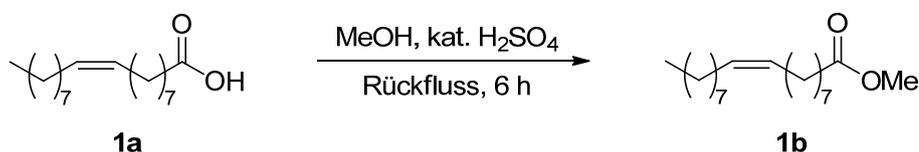


Abbildung 3-1. Synthese von Ölsäuremethylester (**1b**).

Zunächst wurde Ölsäuremethylester (**1b**) durch säurekatalysierte Veresterung<sup>[57]</sup> von technischer Ölsäure (**1a**) mit Methanol hergestellt (Abbildung 3-1) und destillativ aufgereinigt, wodurch ein Reinheitsgrad von 95 % erzielt werden konnte. **1b** zeigt im <sup>1</sup>H-NMR ein scharfes Methylsingulett bei 3.65 ppm, im <sup>13</sup>C-NMR ein gegenüber **1a** leicht hochfeldverschobenes Carbonylsignal bei 174.4 ppm und zusätzlich einen Methylesterpeak bei 51.5 ppm. Im Massenspektrum von **1b** ist neben dem Molekülionenpeak das charakteristische Fragmentierungsmuster eines einfach ungesättigten FSME mit den typischen Bruchstücken [M–MeOH]<sup>+</sup>, [M–74]<sup>+</sup>, [M–116]<sup>+</sup> und dem MCLAFFERTY-Ion sichtbar.<sup>[58]</sup> Mit einem Anteil von knapp 4 % stellt das gesättigte Analogon von **1b**, nämlich Stearinsäuremethylester, die Hauptverunreinigung dar.

Die Synthese von Dec-9-ensäuremethylester (**2b**) aus Dec-9-ensäure (**2a**) erfolgte analog zur oben beschriebenen Veresterung, wobei **2b** analysenrein erhalten wurde. Die spektroskopischen Charakteristika sind nahezu identisch mit denen von **1b**.

Bei der Veresterung von **1a** mit Allylalkohol wurde *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat als Katalysator gewählt<sup>[59]</sup> und der entstandene Ölsäureallylester (**3**) mit einer GC-Reinheit von 96 % säulenchromatographisch isoliert (Abbildung 3-2). Als Hauptverunreinigung konnte Stearinsäureallylester mit einem Anteil von 2 % nachgewiesen werden. **3** zeigt im <sup>1</sup>H-NMR einen Peak bei 5.91 ppm mit der Multiplizität ddt, der auf das nichtterminale Wasserstoffatom der Allyldoppelbindung zurückzuführen ist. Die allylische Methylengruppe verursacht ein weiteres charakteristisches Signal bei 4.57 ppm mit der Aufspaltung dt. Im <sup>13</sup>C-NMR sprechen das leicht hochfeldverschobene Carbonylsignal bei 173.6 und die drei Allylpeaks bei 132.5, 118.2 und 65.0 für eine stattgefundene Veresterung. Eine Besonderheit von **3** ist, dass die MCLAFFERTY-Fragmentierung im Massenspektrum fehlt.

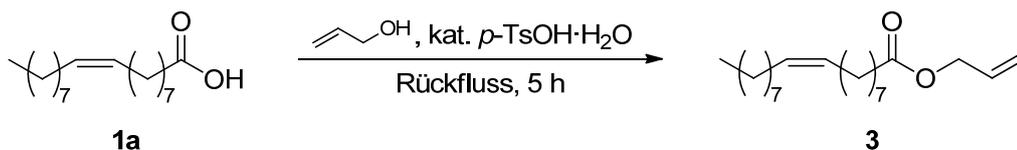


Abbildung 3-2. Synthese von Ölsäureallylester (**3**).

Ölsäureamid (**4**) wurde durch Einleiten von gasförmigem Ammoniak in eine Lösung von Ölsäurechlorid in Dichlormethan synthetisiert und in 86 % Reinheit erhalten (Abbildung 3-3, links).<sup>[60]</sup> Der gemessene Schmelzpunkt von 67 °C bestätigt die Annahme, dass **4** in (*Z*)-Konfiguration vorliegt, da UCCIANI *et al.* für den Schmelzpunkt des (*E*)-Isomers 94 °C angeben.<sup>[61]</sup> Das Gaschromatogramm von **4** zeigt Ölsäurenitril (**5**) mit einem Anteil von 7 % als Verunreinigung. Im Massenspektrum von **4** sind markante Peaks bei  $m/z$  72 und 59 zu sehen, die aufgrund einer  $\gamma$ -Fragmentierung und MCLAFFERTY-Umlagerung auftreten.<sup>[62]</sup> Dehydratisierung von **4** mit Phosphor(V)-oxid führte nach säulenchromatographischer Aufreinigung zum entsprechenden Nitril **5** mit einem Reinheitsgrad von 84 % (Abbildung 3-3, rechts).<sup>[60]</sup> Als Verunreinigungen treten die gesättigten und ungesättigten, kürzerkettigen natürlichen Säurenitrile in Erscheinung. **5** zeigt im <sup>1</sup>H-NMR ein gegenüber **4** leicht tieffeldverschobenes Methylen-triplett bei 2.32 ppm und im <sup>13</sup>C-NMR sowohl ein charakteristisches Nitrilsignal bei 119.9, als auch ein Methylen-signal bei 17.2 ppm. Das Massenspektrum von **5** zeigt  $m/z$  122 von  $[\text{C}_7\text{H}_{12}\text{CN}]^+$  als Basispeak und ansonsten das typische, komplexe Fragmentierungsmuster aliphatisch-langkettiger Nitrile.<sup>[63]</sup>

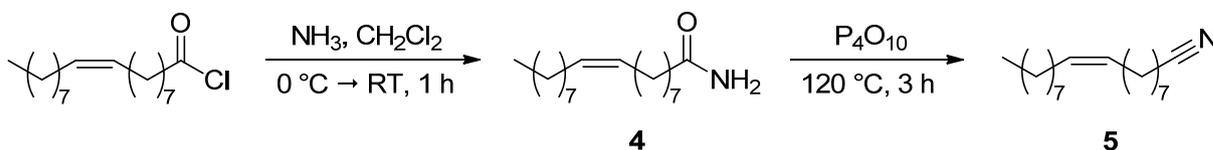


Abbildung 3-3. Synthese von Ölsäureamid (**4**) und Ölsäurenitril (**5**).

Die säurekatalysierte Acetylierung<sup>[57]</sup> von Oleylalkohol<sup>[64]</sup> (**6**) durch Essigsäureanhydrid ergab beide geometrischen Isomere des Essigsäureoctadec-9-enylesters (**7**), die nach Säulenchromatographie mit Toluol in 97 % Reinheit vorlagen (Abbildung 3-4), wobei die restlichen 3 % eine Verunreinigung mit dem entsprechenden gesättigten Analogon, Essigsäureoctadecylester, darstellten. Das Gaschromatogramm von **7** zeigt zwei getrennte Peaks für die beiden Diastereomere in ungefähr äquimolarem Verhältnis, eine Zuordnung ist jedoch nicht möglich. Im <sup>1</sup>H-NMR ist sowohl das Triplet der  $\alpha$ -Methylengruppe bei 4.04, als auch das Multiplett bei 2.03 ppm charakteristisch für **7**. Die entsprechenden <sup>13</sup>C-Signale findet man bei 64.8 und 21.1 ppm. Die beiden Methylengruppen in Nachbarschaft zur Doppelbindung verursachen je nach Konfiguration derselben unterschiedliche <sup>13</sup>C-Peaks, hier 32.7 ppm für das (*E*)- und 27.3 ppm für das (*Z*)-Isomer, was einen Beweis für die Anwesenheit beider Isomere darstellt.

Die Massenspektren beider Isomere von **7** sind identisch, wobei der Peak bei  $m/z$  250 aufgrund der Abspaltung eines Essigsäuremoleküls typisch ist.

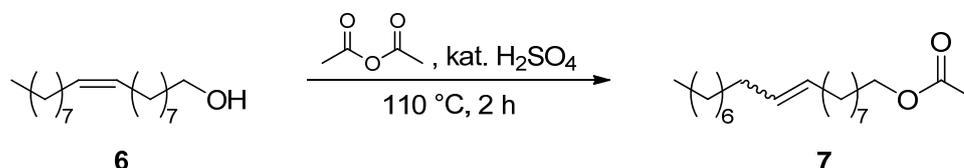


Abbildung 3-4. Synthese von (*E/Z*)-Essigsäureoctadec-9-enylester (**7**).

Oxidation von **6** mit Pyridiniumchlorochromat<sup>[65]</sup> lieferte den entsprechenden Aldehyd, (*Z*)-Octadec-9-enal (**8**), der durch Säulenchromatographie mit Toluol in 99 % Reinheit erhalten wurde (Abbildung 3-5). Das Aldehydproton von **8** erscheint im <sup>1</sup>H-NMR bei 9.75 ppm, der Aldehydkohlenstoff im <sup>13</sup>C-NMR bei 202.9 ppm. Außerdem ist der stark entschirmte  $\alpha$ -Methylenkohlenstoff bei 44.0 ppm charakteristisch. **8** zeigt im Massenspektrum einen markanten Peak bei  $m/z$  248 aufgrund von  $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$  und einen Basispeak bei  $m/z$  41 wegen der Abspaltung eines Allylkations.<sup>[66]</sup>

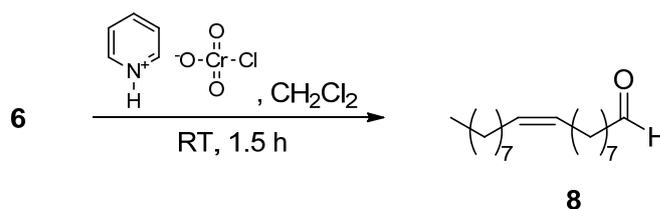


Abbildung 3-5. Synthese von (*Z*)-Octadec-9-enal (**8**).

Reaktion von Ölsäurechlorid mit Trimethylsilylazid in Toluol führte intermediär zum Carbonsäureazid **9**, welches beim Erhitzen in einer CURTIUS-Reaktion unter Abspaltung von Stickstoff zum entsprechenden Isocyanat **10** umlagerte<sup>[67]</sup> und destillativ auf 98 % aufgereinigt wurde (Abbildung 3-6). Im Gaschromatogramm von **10** erscheint das entsprechende gesättigte Isocyanat mit einem Anteil von 2 % als Verunreinigung. **10** zeigt im <sup>1</sup>H-NMR ein stark tieffeldverschobenes Triplet der  $\alpha$ -Methylenprotonen bei 3.28 ppm, im <sup>13</sup>C-NMR den entsprechenden  $\alpha$ -Methylenkohlenstoff bei 43.1 ppm und den Isocyanatkohlenstoff bei 122.1 ppm mit äußerst schwacher Intensität.

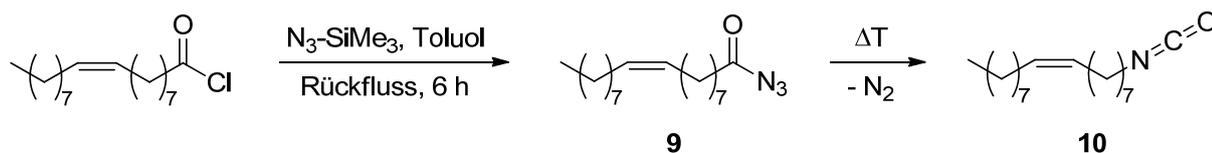


Abbildung 3-6. Synthese von (*Z*)-1-Isocyanatoheptadec-8-en (**10**).

Die Selbstmetathese von **1a** mit GRUBBS II-Katalysator<sup>[68]</sup> lieferte das (*E*)-Diastereomer der Dicarbonsäure **11a**, welches durch wiederholte Kristallisation von restlicher Monocarbonsäure

und dem Nebenprodukt Octadec-9-en abgetrennt und dadurch in einer Reinheit von 98 % erhalten wurde (Abbildung 3-7). Nach Derivatisierung von **11a** zum entsprechenden Dimethylester **11b** ist im Gaschromatogramm eine Verunreinigung mit  $[M]^+$  296 zu erkennen, deren Anteil 2 % beträgt. Hierbei handelt es sich entweder um **1b** oder dessen (*E*)-Isomer Elaidinsäuremethylester, wobei eine genaue Zuordnung nicht möglich ist. Daneben zeigt das Gaschromatogramm nur noch ein einzelnes Signal, was nahelegt, dass **11a** isomerenrein erhalten wurde. Dies konnte mittels Schmelzpunktmessung bestätigt werden, da der gemessene Schmelzpunkt von 100 °C zum Literaturwert des (*E*)-Isomers (99 °C)<sup>[69]</sup> passt, während das (*Z*)-Diastereomer<sup>[70]</sup> **12a** deutlich niedriger schmilzt (70 °C). **11a** zeigt im <sup>1</sup>H-NMR kein Signal im Bereich 0.9 ppm und damit die vollständige Abwesenheit endständiger Methylgruppen. Im <sup>13</sup>C-Spektrum wurden die der Doppelbindung benachbarten Methylenkohlenstoffatome für **11a** bei 33.6 und für **12a** bei 28.1 ppm gefunden, woraus sich für **11a** eindeutig (*E*)- und für **12a** (*Z*)-Konfiguration ableiten lässt. Das Massenspektrum von **11b** zeigt neben dem Molekülion den für Dimethylester typischen Basispeak bei  $m/z$  276 aufgrund der Fragmentierung zweier Methanolmoleküle.

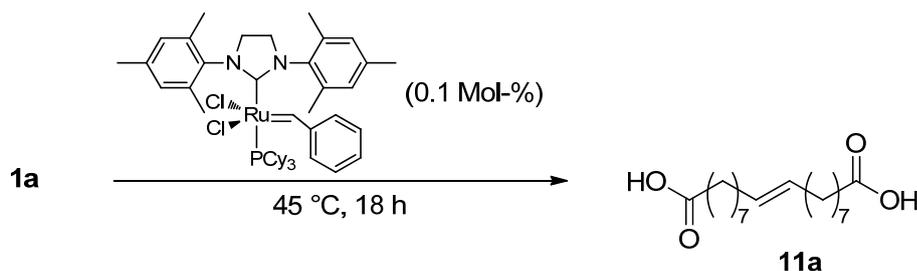


Abbildung 3-7. Synthese von (*E*)-Octadec-9-endisäure (**11a**).

Oxidative Decarboxylierung von **1a** mit Blei(IV)-acetat und Pyridin in Gegenwart katalytischer Mengen von Kupfer(II)-acetat-Monohydrat<sup>[71]</sup> mit anschließender Säulenchromatographie ergab (*Z*)-Heptadeca-1,8-dien (**13**) in 99 % Reinheit (Abbildung 3-8). **13** zeigt im <sup>1</sup>H-NMR aufgrund der drei Protonen der terminalen Doppelbindung zwei charakteristische Signale bei 5.82 und 4.96 ppm mit den Multiplizitäten ddt und ddd und im <sup>13</sup>C-NMR die Peaks der entsprechenden Kohlenstoffatome bei 139.3 und 114.3 ppm, während ein Signal im Bereich 180 ppm fehlt, was auf vollständige Decarboxylierung hinweist.



stoffatome bei 63.7 und 59.3 ppm zeigt. Der Peak bei 27.3 ppm bei gleichzeitigem Fehlen eines Signals im Bereich 34 ppm spricht für ausschließliche (*Z*)-Konfiguration der Doppelbindung in **16**. Das  $^{29}\text{Si}$ -NMR von **16** zeigt ein einziges, sehr stark abgeschirmtes Signal bei  $-81.7$  ppm. Im Massenspektrum von **16** findet sich als wichtiger, charakteristischer Basispeak derartiger Silylether  $m/z$  181, vermutlich<sup>[75]</sup> aufgrund  $[\text{H}_2\text{O}-\text{Si}(\text{OEt})_3]^+$  und daneben  $m/z$  193 und 163 wegen  $[\text{H}_2\text{C}=\text{O}-\text{Si}(\text{OEt})_3]^+$  und  $[\text{Si}(\text{OEt})_3]^+$ .

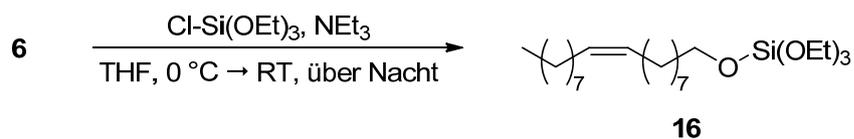


Abbildung 3-11. Synthese von (*Z*)-Triethyloctadec-9-en-1-ylorthosilicat (**16**).

## 3.2 Synthese von Referenzsubstanzen

Erste vorbereitende Versuche zur homogenkatalytischen (Hydro-)Silylierung von Oleochemikalien erzeugten in den meisten Fällen komplexe Reaktionsgemische, die mit konventionellen Methoden im präparativen Maßstab nicht trennbar waren. Ein wichtiger Teil dieser Arbeit war daher die Synthese, Isolierung und Charakterisierung der entsprechenden gewünschten Ziel- und unerwünschten Nebenprodukte auf unabhängigem Weg. Durch Ermittlung der Retentionszeiten und spektroskopischen Daten dieser Vergleichssubstanzen sollte eine zweifelsfreie Identifikation bei der Analyse komplizierter Gaschromatogramme ermöglicht werden.

### 3.2.1 Synthese von Octadec-17-ensäuremethylester

Infolgedessen war die Synthese von Octadec-17-ensäure (**17a**) bzw. des entsprechenden Methylesters **17b** unerlässlich. **17a** ist das Positionsisomer von **1a** mit terminaler Doppelbindung (Abbildung 3-12) und stellt die Schlüsselverbindung bei der Herstellung endständig substituierter, siliciumhaltiger Vergleichsverbindungen dar. Tabelle 3-2 gibt einen Überblick über die im Zusammenhang mit **17** synthetisierten Referenzsubstanzen.

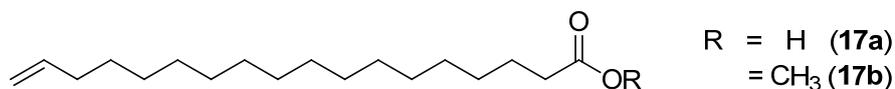


Abbildung 3-12. Terminale Positionsisomere von Ölsäure und Ölsäuremethylester, **17a** und **17b**.

**17a** und **17b** sind seit langem literaturbekannte Verbindungen, die auf unterschiedlichen Synthesewegen hergestellt werden konnten.<sup>[76]</sup> Bei der hier zunächst verfolgten Syntheseroute *via* Alkin-Zipper<sup>[77]</sup> wurde Stearolsäure (**18a**) mittels Bromierung-Dehydrobrominierung<sup>[78]</sup> von **1a** in 96 % Reinheit synthetisiert (Abbildung 3-13). Jedoch konnte **18a** nicht direkt zu Octadec-17-ensäure (**19a**) isomerisiert werden, weil die Alkin-Zipper-Reaktion auf der Oxidationsstufe der Carbonsäure zu einer unübersichtlichen Produktmischung führte. Stattdessen musste der Umweg über die Oxidationsstufe des Alkohols eingeschlagen werden: **18a** wurde mit Lithiumaluminiumhydrid zu Octadec-9-inol (**20**) reduziert, welches in 97 % Reinheit erhalten wurde. **20** isomerisierte unter Alkin-Zipper-Bedingungen glatt zum endständigen Alkohol Octadec-17-inol (**21**) in 95 % Reinheit. **21** konnte mittels JONES-Oxidation in die gewünschte Carbonsäure **19a** überführt werden, wobei ein Reinheitsgrad von 96 % erhalten wurde. Der abschließende Schritt der teilweisen Hydrierung von **19a** zu **17a** mittels LINDLAR-Katalysator und frisch destilliertem Chinolin scheiterte an einer parallel verlaufenden Doppelbindungsverschiebung, die dazu führte, dass **17a** nicht nur mit seinem gesättigten Analogon, sondern auch mit zwei weiteren Isomeren verunreinigt erhalten wurde (Abbildung 3-14).

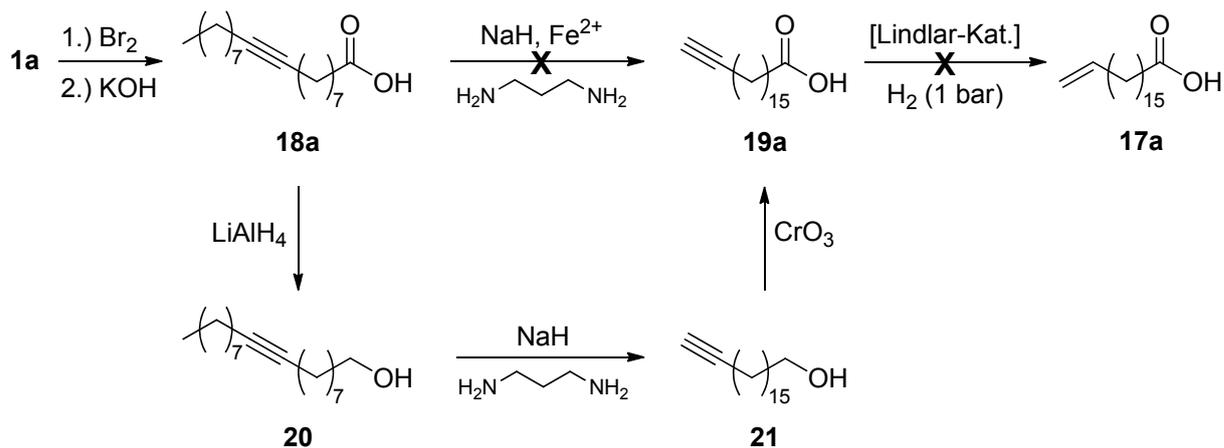


Abbildung 3-13. Alkin-Zipper-Syntheseroute zur Herstellung der Referenzsubstanzen **17a–21**.

Beim obigen Syntheseweg ergab sich das Problem, dass die gewünschten Reinheitsgrade nicht erreicht werden konnten. **18a–21** waren zu einem Anteil von 3–5 % mit ihren gesättigten Analoga verunreinigt, die aufgrund ihrer chemischen Ähnlichkeit weder destillativ noch säulenchromatographisch abgetrennt werden konnten.<sup>[79]</sup> Dies wäre zwar noch tolerierbar gewesen, nicht jedoch die Tatsache der Doppelbindungsverschiebung bei der Teilhydrierung von **19a**, sodass dieser Syntheseweg nicht weiter verfolgt wurde.

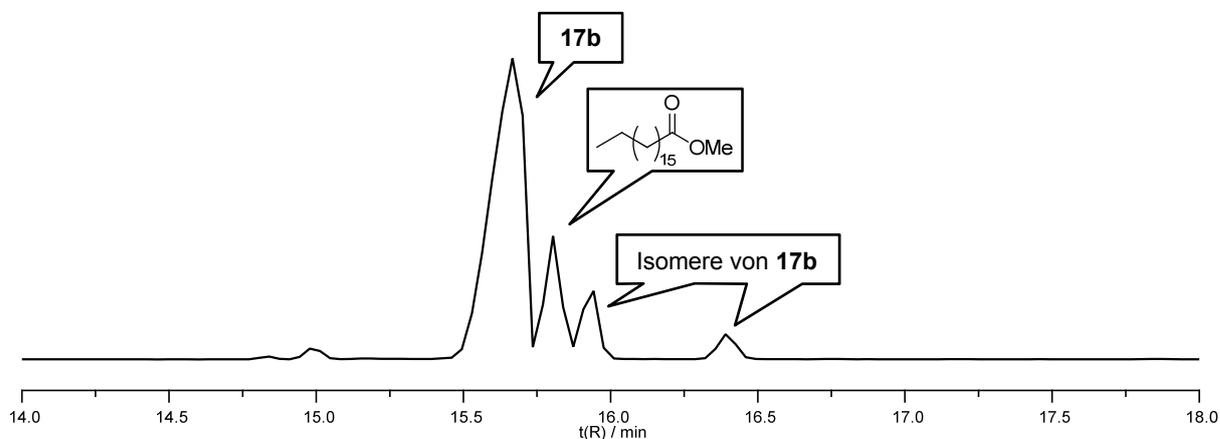
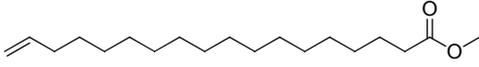
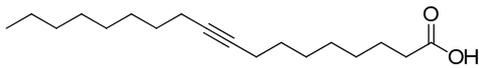
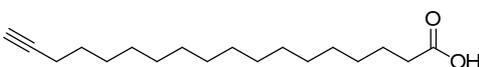
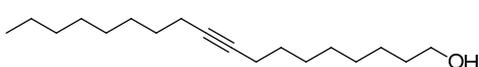
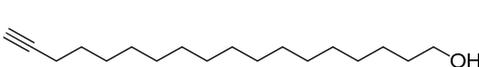
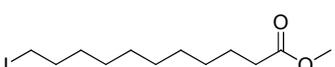
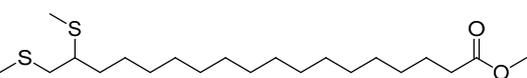


Abbildung 3-14. Gaschromatogramm der Verbindung **17** und ihren Verunreinigungen nach Derivatisierung zu den entsprechenden Methylestern.

Eine alternative Syntheseroute<sup>[76a,76d]</sup> ausgehend von 11-Bromundecansäuremethylester war erfolgreicher: Zunächst wurde durch Halogenaustausch mit Natriumiodid der entsprechende Iodester **22b** in analytischer Reinheit erhalten. Dessen Reaktion mit dem gemischten Dialkylcuprat aus Hept-6-enylmagnesiumbromid und Methylkupfer(I) ergab **17b** als Hauptprodukt in 91 % Reinheit, verunreinigt mit 9 % des Nebenprodukts Laurinsäuremethylester (**23b**) (Abbildung 3-15). Die Bildung von **23b** ist das Ergebnis einer Methylgruppenübertra-

gung vom gemischten Dialkylcuprat auf **22b** und literaturbekannt, während befriedigende Lösungen dieses Problems bisher jedoch nicht beschrieben wurden.<sup>[76d]</sup>

Tabelle 3-2. Übersicht über die in Kapitel 3.2.1 erwähnten Referenzsubstanzen.

Nummer	Verbindung	Reinheit <sup>[a]</sup> / %
<b>17b</b>		> 99
<b>18a</b>		96 <sup>[b]</sup>
<b>19a</b>		96 <sup>[b]</sup>
<b>20</b>		97 <sup>[c]</sup>
<b>21</b>		95 <sup>[c]</sup>
<b>22b</b>		> 99
<b>24b</b>		> 99

[a] Berechnet aus den GC-Peakflächenverhältnissen. [b] Nach Derivatisierung zum Methylester **b**. [c] Nach Derivatisierung zum Trimethylsilylether.

Der Anteil der Verunreinigung **23b** blieb selbst nach intensiver säulenchromatographischer Reinigung konstant, da **17b** und **23b** auf konventionellem Normalphasenkieselgel identische  $R_f$ -Werte besitzen. ROOMIs Vorschlag,<sup>[79]</sup> für die Trennung von gesättigten und ungesättigten Fettsäureestern Umkehrphasen-Dünnschichtchromatographie (RP-DC) zu benutzen, erwies sich auch hier als praktikabel: Auf octadecylmodifizierten Kieselgelplatten wurden für **17b** und **23b** mit reinem Acetonitril als Eluent  $R_f$ -Werte von 0.43 bzw. 0.22 gefunden. Die  $R_f$ -Differenz von  $\Delta R_f$  0.2 erschien groß genug, um die Trennung vom analytischen auf den präparativen Maßstab erweitern zu können. Dafür boten sich käufliche SPE-Kartuschen (*solid phase extraction*) wegen ihrer RP-18 Kieselgelfüllung an, als Laufmittel dienten Acetonitril-Wasser-Gemische. Selbst im großen Maßstab mit 10 g Kartuschen und 230 mg Rohestermischung war die Trennleistung exzellent, sodass **17b** ohne quantifizierbare Verunreinigungen mit 96 % Ausbeute erhalten wurde.

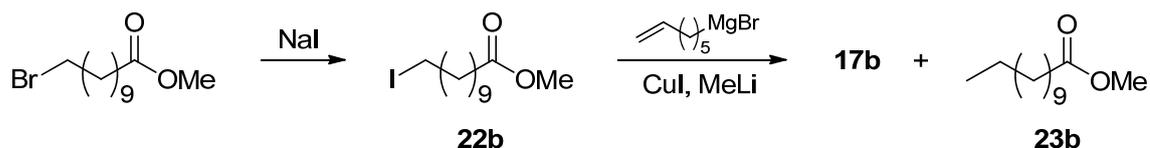


Abbildung 3-15. Alternativer Syntheseweg zur Zielverbindung **17b**.

Die hohe Reinheit von **17b** zeigt sich unter anderem im gemessenen Schmelzpunkt von 30 °C, während der Literaturschmelzbereich mit 24–26 °C angegeben wird.<sup>[76a]</sup> Im <sup>1</sup>H-NMR zeigt **17b** die beiden Signale der drei terminalen Doppelbindungsprotonen bei 5.81 und 5.02 ppm im Integralverhältnis 1 : 2 und im Bereich 0.9 ppm keinerlei Peaks einer endständigen Methylgruppe. Im <sup>13</sup>C-NMR findet man die entsprechenden Signale der Alkenkohlenstoffatome bei 139.9 und 114.2 ppm. Das Massenspektrum von **17b** ist größtenteils mit dem von **1b** identisch, allein den Basispeak findet man bei *m/z* 55.

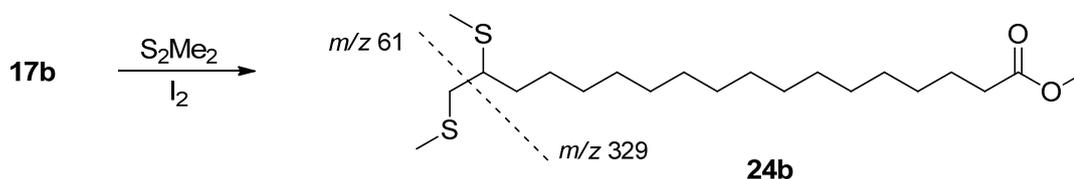


Abbildung 3-16. Derivatisierung von **17b** mit Dimethyldisulfid zum Addukt **24b**.

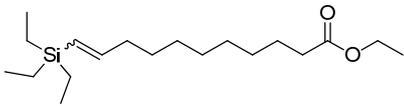
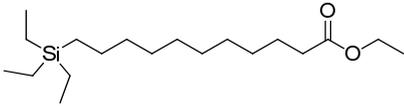
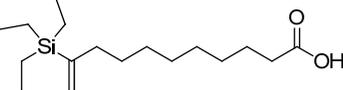
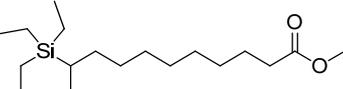
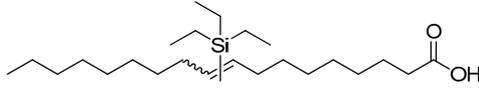
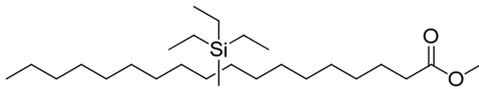
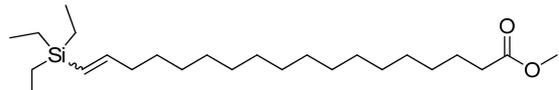
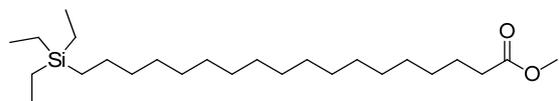
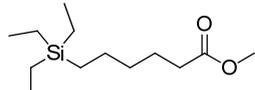
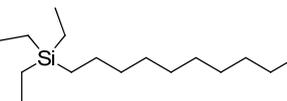
Neben den üblichen spektroskopischen Methoden wurde die Identität von **17b** noch zusätzlich über die iodkatalysierte Derivatisierung mit Dimethyldisulfid und anschließender massenspektrometrischer Untersuchung abgesichert.<sup>[80]</sup> Das Gaschromatogramm nach Derivatisierung zeigt einen einzigen Peak für das entstandene schwefelhaltige Addukt 17,18-Bis(methylthio)octadecansäuremethylester (**24b**), dessen Massenspektrum die charakteristischen Fragmente bei *m/z* 329 und 61 aufweist, welche ein zusätzlicher Beweis für die endständige Lage der Doppelbindung in **17b** sind (Abbildung 3-16).

Aus diesen Ergebnissen lässt sich schlussfolgern, dass mit der in dieser Arbeit beschriebenen Synthesemethode die Verbindung Octadec-17-ensäuremethylester (**17b**) erstmals in analytischer Reinheit isoliert werden konnte.

### 3.2.2 Referenzsubstanzen mit Trialkylsilylgruppen

Unter Verwendung verschiedener Edelmetallkatalysatoren wurden insgesamt zehn trialkylsilylierte Referenzsubstanzen hergestellt und charakterisiert (Tabelle 3-3).

Tabelle 3-3. Übersicht über die in Kapitel 3.2.2 erwähnten Referenzsubstanzen.

Nummer	Verbindung	Reinheit <sup>[a]</sup> / %
26c		98
27c		> 99
29a		98 <sup>[b]</sup>
30b		97
31a		92 <sup>[b]</sup>
32b		96
33b		98
34b		> 99
36b		46
38		89

[a] Berechnet aus den GC-Peakflächenverhältnissen. [b] Nach Derivatisierung zum Methyl ester **b**.

Terminale Triethylvinylsilane wurden nach einer von LU und FALCK beschriebenen Methode zur dehydrogenierenden Silylierung endständiger Alkene synthetisiert.<sup>[81]</sup> Heterogenkatalytische Hydrierung im Autoklaven führte zu den entsprechenden gesättigten Silanen. Da **17b** nur in geringer Menge verfügbar war und auch kürzerkettige Fettsäure-Vinylsilane noch nicht in der Literatur beschrieben wurden, wurde die Syntheseroute zunächst mit dem gut verfügbaren Undec-10-ensäureethylester (**25c**) erprobt:

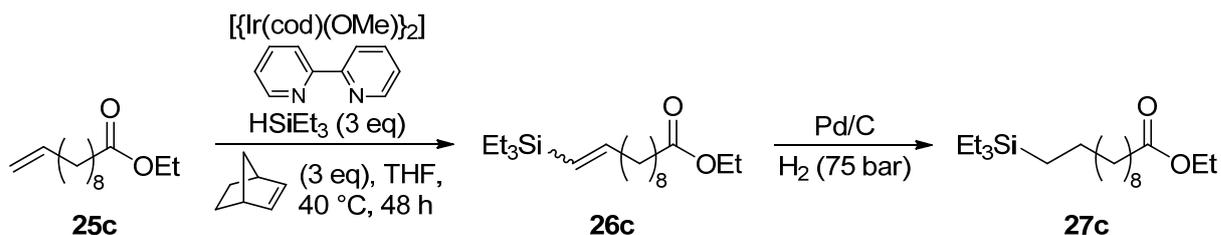


Abbildung 3-17. Dehydrogenierende Silylierung von **25c** mit anschließender Hydrierung zur Gewinnung der Referenzsubstanzen **26c** und **27c**.

Iridiumkatalysierte dehydrogenierende Silylierung von **25c** mit Triethylsilan lieferte 11-(Triethylsilyl)undec-10-ensäureethylester (**26c**) in 98 % Reinheit als Mischung beider geometrischer Isomere (Abbildung 3-17, links). Hierbei wurde auch die Zeitabhängigkeit des Diastereomerenverhältnisses (*dr*) gaschromatographisch untersucht: Wie berichtet,<sup>[81]</sup> verlief die Reaktion zunächst (*Z*)-selektiv mit *dr*(*E* : *Z*) 0.2 : 1 nach einer Reaktionszeit von 2 h. Nach 3 h betrug *dr*(*E* : *Z*) 0.4 : 1, während nach 48 h für *dr*(*E* : *Z*) 2.9 : 1 gemessen wurde, die Reaktion mit fortschreitender Dauer also zugunsten des (*E*)-Isomers verlief. Im Gaschromatogramm von **26c** eluieren die beiden Isomere mit einer Retentionszeitdifferenz von  $\Delta t_R$  0.6 min.

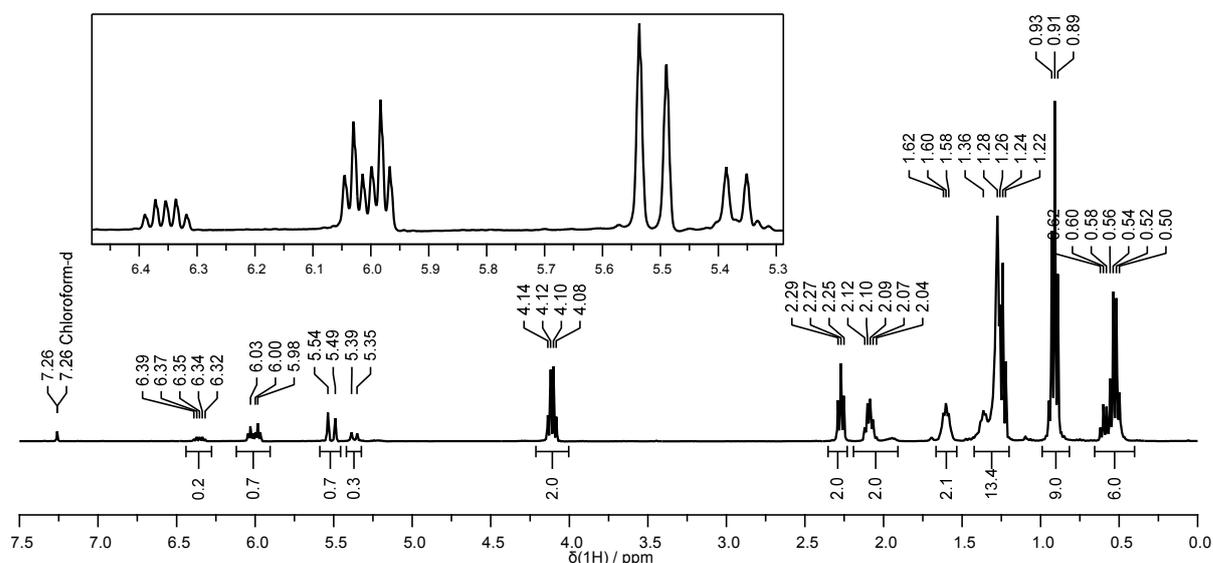


Abbildung 3-18.  $^1\text{H-NMR}$  von **26c** (vergrößerter Ausschnitt: Alkenprotonen).

Die Alkenprotonen von **26c** zeigen im  $^1\text{H-NMR}$  zwei Paare von Signalen bei 6.2 und 5.4 ppm mit den Multiplizitäten dt bzw. d (Abbildung 3-18). Ihr jeweiliges Integralverhältnis gibt direkt das (*E/Z*)-Verhältnis wieder, wobei der daraus ermittelte Wert von *dr*(*E* : *Z*) 2.3 : 1 in etwa mit dem gaschromatographisch berechneten Verhältnis von 2.9 : 1 korreliert. Die Methylprotonen der Triethylsilylgruppe verursachen ein Triplett bei 0.91 ppm, während die Methylenprotonen derselben für das Multipllett bei 0.5 ppm verantwortlich sind. **26c** zeigt im  $^{13}\text{C-NMR}$  zwei Paare von Peaks bei 150 und 125 ppm für die Alkenkohlenstoffatome des je-

weiligen geometrischen Isomers. Die Signale der Triethylsilylgruppe bei 8 und 4 ppm treten ebenfalls paarweise auf. Das Siliciumatom von **26c** verursacht im  $^{29}\text{Si}$ -NMR in Abhängigkeit der Doppelbindungskonfiguration Peaks bei  $-1.8$  und  $-2.8$  ppm für die (*E*)- bzw. (*Z*)-Konfiguration. Das Massenspektrum von **26c** zeigt charakteristische Fragmente bei  $m/z$  297 und 115 aufgrund der Abspaltung einer Ethyl- bzw. Triethylsilylgruppe.

Um zu den entsprechenden gesättigten Silanen zu kommen, wurde versucht, das Modell-Vinylsilan **26c** zu hydrieren: Heterogenkatalytische Hydrierung an Palladium auf Aktivkohle ergab 11-(Triethylsilyl)undecansäureethylester (**27c**) in analytischer Reinheit (Abbildung 3-17, rechts). Im Gaschromatogramm von **27c** erscheint ein einziger Peak mit gegenüber **26c** leicht erhöhter Retentionszeit, während das Massenspektrum von **27c** mit  $m/z$  299 und 115 analoge charakteristische Fragmente zu **26c** zeigt. Das  $^{29}\text{Si}$ -NMR des gesättigten Silans **27c** weist ein einziges Signal bei 6.7 ppm auf.

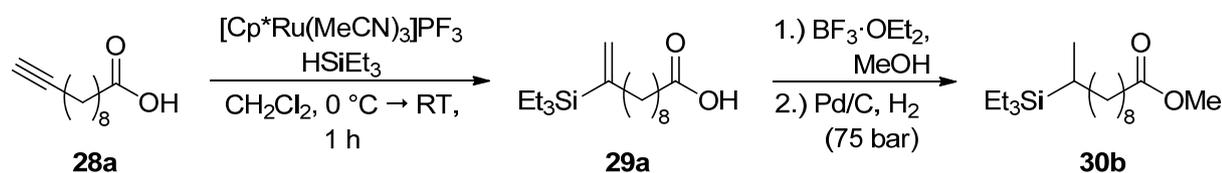


Abbildung 3-19. Hydrosilylierung von **28a** zur Synthese der Referenzsubstanz **29a** mit anschließender Veresterung und Hydrierung zu **30b**.

Neben der Möglichkeit, Fettsäuren endständig zu silylieren, war es auch von Interesse, eine Methode zur Silanübertragung auf die  $(\omega-1)$ -Position zu finden: Die Syntheseroute über die rutheniumkatalysierte Hydrosilylierung der entsprechenden Alkin-Fettsäure zum 1,1-disubstituierten Vinylsilan nach TROST und BALL<sup>[82]</sup> mit anschließender Hydrierung erwies sich als geeignet. Als Modell wurde Undec-10-ensäure (**28a**) gewählt und unter Rutheniumkatalyse mit Triethylsilan hydrosilyliert, wodurch 10-(Triethylsilyl)undec-10-ensäure (**29a**) in 98 % Reinheit erhalten wurde (Abbildung 3-19, links). **29a** zeigt im  $^{29}\text{Si}$ -NMR einen einzigen Peak bei 1.6 ppm und im  $^1\text{H}$ -NMR zwei scharfe Singulets bei 5.62 und 5.28 ppm für die beiden Alkenprotonen, was als eindeutiger Nachweis für die Silylierung an der  $(\omega-1)$ -Position gilt. Nach Derivatisierung zum entsprechenden Methylester **29b** zeigt das Massenspektrum markante Fragmente bei  $m/z$  283, 117 und 115.

Heterogenkatalytische Hydrierung von **29b** an Palladium auf Aktivkohle lieferte das gesättigte Silan 10-(Triethylsilyl)undecansäuremethylester (**30b**) in 97 % Reinheit (Abbildung 3-19, rechts). Erneut eluiert das gesättigte Silan **30b** im Gaschromatogramm verglichen mit **29b** bei leicht erhöhter Retentionszeit, während das Massenspektrum von **30b** mit  $m/z$  285, 117 und 115 analoge charakteristische Fragmente zu **29b** zeigt. **30b** zeigt im  $^1\text{H}$ -NMR ein Triplett bei 0.93 ppm, dessen Integral von 12 der terminalen Methylgruppe geschuldet ist,

während die Signale bei 14.4 und 16.7 ppm im  $^{13}\text{C}$ -NMR zum terminalen Kohlenstoffatom und seinem Nachbaratom gehören. Das  $^{29}\text{Si}$ -NMR von **30b** zeigt einen einzigen Peak bei 8.0 ppm.

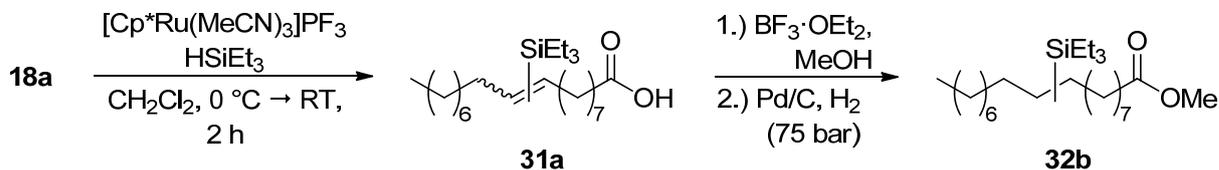


Abbildung 3-20. Synthese der Referenzsubstanzen **31a** und **32b** durch Hydrosilylierung des internen Alkins **18a** und anschließender Veresterung und Hydrierung.

Intern substituierte Fettsäure-Triethylsilylderivate wurden ebenfalls mit der von TROST und BALL beschriebenen Methode<sup>[82]</sup> synthetisiert. Allerdings war dazu keine kurz-kettige Modellverbindung nötig, sondern es konnte auf das langkettige Alkin-Derivat **18a** der Ölsäure zurückgegriffen werden. Theoretisch können bei der Hydrosilylierung interner Alkine vier Isomere entstehen, bei denen die Silylgruppe an beide Kohlenstoffatome der Doppelbindung in jeweils (*E*)- oder (*Z*)-Geometrie gebunden sein kann. Weil aber TROST und BALL von einer besonders starken (*Z*)-Selektivität und geringen Regioselektivität des verwendeten Rutheniumkatalysators berichten, wurden bei der Hydrosilylierung von **18a** mit Triethylsilan wahrscheinlich zwei regioisomere, (*Z*)-konfigurierte 9- und 10-(Triethylsilyl)octadec-9-ensäuren (**31a**) mit einer Reinheit von 92 % erhalten (Abbildung 3-20, links). In Übereinstimmung mit dieser Annahme zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR von **31a** ein einziges Triplett bei 5.97 ppm für das Alkenproton und das  $^{13}\text{C}$ -NMR Doppelpicks für jedes olefinische Kohlenstoffatom bei 144 und 136 ppm. Im  $^{29}\text{Si}$ -NMR spricht das Einzelsignal bei 0.2 ppm ebenfalls gegen eine Diastereomerenmischung. Überraschenderweise verursachen die entsprechenden Methylester **31b** im Gaschromatogramm einen einzelnen Peak, was darauf hindeutet, dass die beiden Regioisomere im verwendeten System identische Retentionszeiten besitzen. Im Massenspektrum von **31b** schließt das Fragment bei  $m/z$  253 eine Silylierung an anderen als dem neunten oder zehnten Kohlenstoffatom aus.

Abermals wurden die entsprechenden gesättigten Silane 9- und 10-(Triethylsilyl)octadecan säuremethylester **32b** durch heterogenkatalytische Hydrierung von **31b** hergestellt, wobei ein Reinheitsgrad von 96 % erreicht wurde (Abbildung 3-20, rechts). Auch **32b** zeigt im Gaschromatogramm nur einen einzigen Peak mit einer Retentionszeit, die nahezu identisch mit der von **31b** ist. Das direkt an die Triethylsilylgruppe gebundene Kohlenstoffatom von **32b** erzeugt im  $^{13}\text{C}$ -NMR ein Signal bei 22.8 ppm, während das Siliciumatom im  $^{29}\text{Si}$ -NMR einen einzigen Peak bei 7.9 ppm ergibt.

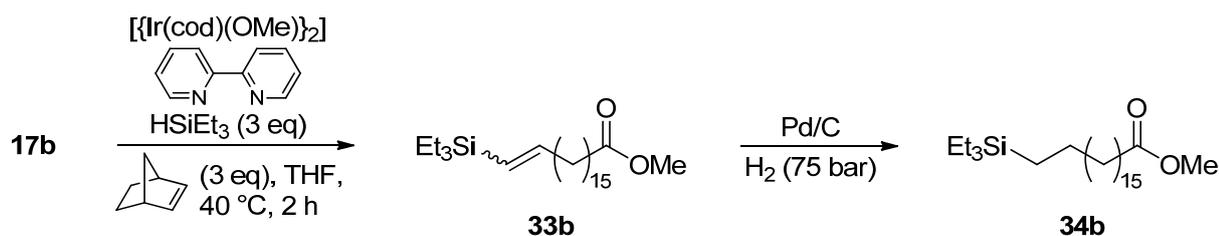


Abbildung 3-21. Synthese von 18-(Triethylsilyl)octadec-17-ensäuremethylester (**33b**) und 18-(Triethylsilyl)octadecansäuremethylester (**34b**) analog Abbildung 3-17.

Nachdem die terminale dehydrogenierende Silylierung mit kurzkettigen Modellfettsäuren erprobt worden war, konnte **17b** als Edukt eingesetzt werden, woraus 18-(Triethylsilyl)octadec-17-ensäuremethylester (**33b**) in 98 % Reinheit als (*E/Z*)-Gemisch im Diastereomerenverhältnis  $dr(E : Z)$  0.3 : 1 synthetisiert wurde (Abbildung 3-21, links). Im Gaschromatogramm von **33b** eluieren die beiden Isomere mit einer Retentionszeitdifferenz von  $\Delta t_R$  0.2 min (Abbildung 3-22). Die Alkenprotonen von **33b** zeigen im  $^1\text{H-NMR}$  zwei Paare von Signalen bei 6.2 und 5.5 ppm mit der Multiplizität dt. Ihr jeweiliges Integralverhältnis gibt direkt das (*E/Z*)-Verhältnis wieder, wobei der daraus ermittelte Wert von  $dr(E : Z)$  0.1 : 1 nur schlecht mit dem gaschromatographisch berechneten Verhältnis von 0.3 : 1 korreliert. Alle sonstigen NMR-spektroskopischen Charakteristika von **33b** sind analog zu denen von **26c**, insbesondere die  $^{29}\text{Si-NMR}$ -Peaks bei  $-1.8$  und  $-2.8$  ppm für die (*E*)- bzw. (*Z*)-Konfiguration. Die Massenspektren von (*E*)- und (*Z*)-**33b** sind identisch und zeigen, wie erwartet, charakteristische Fragmente bei  $m/z$  381, 117 und 115, jedoch kein Fragment im Bereich von  $m/z$  202–348, was nahelegt, dass die Silylierung am  $\omega$ -Kohlenstoffatom stattfand.

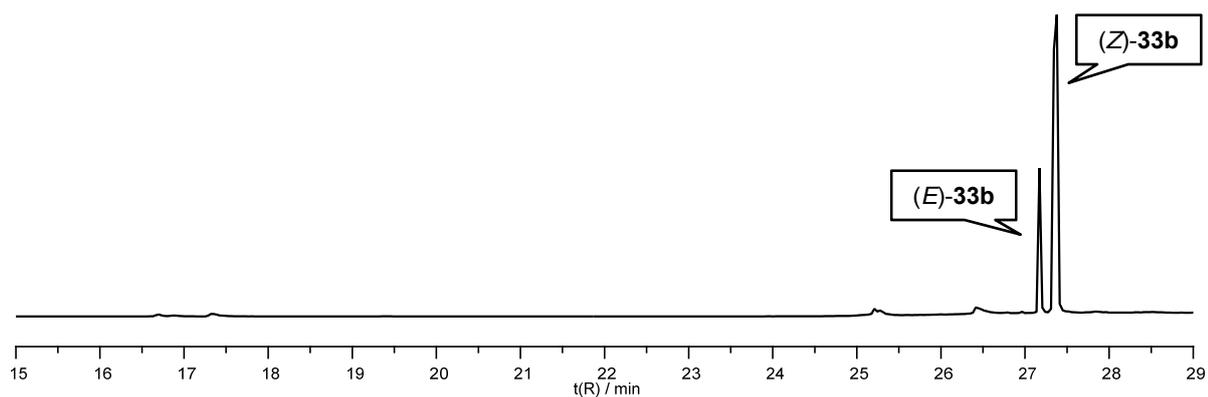


Abbildung 3-22. Gaschromatogramm der Verbindung **33b**.

Heterogenkatalytische Hydrierung von **33b** ergab 18-(Triethylsilyl)octadecansäuremethylester (**34b**) in analytischer Reinheit (Abbildung 3-21, rechts). Im Gaschromatogramm von **34b** erscheint ein einziger Peak mit ungefähr der gleichen Retentionszeit wie **33b** und das Massen-

spektrum von **34b** zeigt analoge charakteristische Fragmente. Das  $^{29}\text{Si}$ -NMR des gesättigten Silans **34b** weist ein einziges Signal bei 6.7 ppm auf.

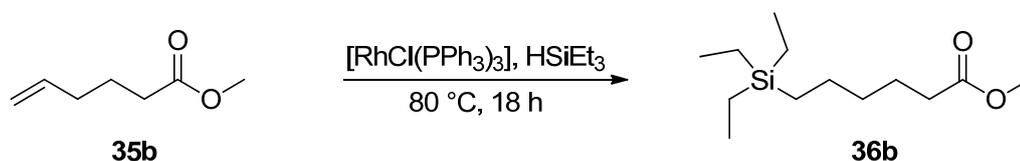


Abbildung 3-23. Rhodiumkatalysierte Hydrosilylierung von **35b** zur Synthese von 6-(Triethylsilyl)hexansäuremethylester (**36b**).

Die direkte rhodiumkatalysierte Hydrosilylierung des kurz-kettigen Modellsubstrats 5-Hexensäuremethylester (**35b**) mit Triethylsilan (Abbildung 3-23) führte zu einer komplexen Mischung von Produkten, in der 46 % 6-(Triethylsilyl)hexansäuremethylester (**36b**) enthalten war. **36b** konnte jedoch nicht isoliert werden und wurde deshalb mittels GC/MS charakterisiert. Für den Fall der Synthese von Decyltriethylsilan (**38**) aus Dec-1-en (**37**) wurde analog verfahren (Abbildung 3-24).

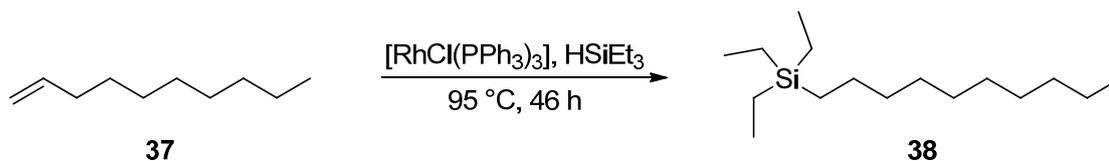


Abbildung 3-24. Synthese von Decyltriethylsilan (**38**) analog Abbildung 3-23.

### 3.2.3 Referenzsubstanzen mit Trialkoxysilylgruppen

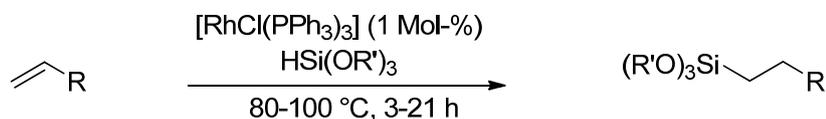
Im Gegensatz zur oben beschriebenen direkten Hydrosilylierung endständiger Doppelbindungen mit Triethylsilan (**36b** und **38**) lieferte die gleiche Reaktion unter Verwendung von Triethoxysilan die gewünschten Alkyltriethoxysilane selektiv und in sehr guten Ausbeuten (Tabelle 3-4).

Tabelle 3-4. Übersicht über die in Kapitel 3.2.3 erwähnten Referenzsubstanzen.

Nummer	Verbindung	Reinheit <sup>[a]</sup> / %
39b		> 99
40b		> 99
41		> 99
42c		99
43b		> 99
44c		91
45b		91

[a] Berechnet aus den GC-Peakflächenverhältnissen.

Mit dieser generellen Methode (Abbildung 3-25) und dem Modellsilan Triethoxysilan wurde aus **35b** 6-(Triethoxysilyl)hexansäuremethylester (**39b**) in analytischer Reinheit synthetisiert. Verwendung der Edukte **2b** und **37** lieferte 10-(Triethoxysilyl)decansäuremethylester (**40b**) bzw. Decyltriethoxysilan (**41**) ebenfalls in analytischen Reinheitsgraden. Aus **25c** wurde 11-(Triethoxysilyl)undecansäureethylester (**42c**) in 99 % Reinheit hergestellt, während **17b** als Edukt 18-(Triethoxysilyl)octadecansäuremethylester (**43b**) in analytischer Reinheit ergab.

Abbildung 3-25. Allgemeines Reaktionsschema zur Synthese der Referenzsubstanzen **39b–44c** durch Hydrosilylierung terminaler Alkene.

Alle Alkyltriethoxysilane konnten unzersetzt säulenchromatographisch aufgereinigt werden. Sie zeigen im <sup>1</sup>H-NMR ein charakteristisches Quartett bei 3.8 ppm, ein Triplett bei 1.2 ppm wegen der Triethoxysilylgruppe und ein Multiplett bei 0.6 ppm aufgrund der benachbarten Methylengruppe. Das <sup>13</sup>C-NMR zeigt entsprechende Signale bei 58, 18 und 11 ppm, während im <sup>29</sup>Si-NMR ein einziger Peak bei –45 ppm erscheint. Die Massenspektren dieser Verbindun-

gen zeigen  $m/z$  163 als Basispeak und das Fragment für  $[M-C_2H_5O]^+$ , Methylester bilden zusätzlich das Fragment  $[M-CH_3O]^+$ .

Alkyltrimethoxysilane, wie der aus **25c** mit Trimethoxysilan nach Abbildung 3-25 hergestellte 11-(Trimethoxysilyl)undecansäureethylester (**44c**), zersetzten sich beim Chromatographieren an Kieselgel größtenteils und konnten außerdem mangels Löslichkeit in üblichen Lösungsmitteln nur mittels GC/MS charakterisiert werden. Das Massenspektrum von **44c** zeigt wie erwartet den Basispeak bei  $m/z$  121 wegen  $[Si(OMe)_3]^+$  und zusätzlich Fragmente für  $[M-C_2H_5O]^+$  und  $[M-CH_3O]^+$ .

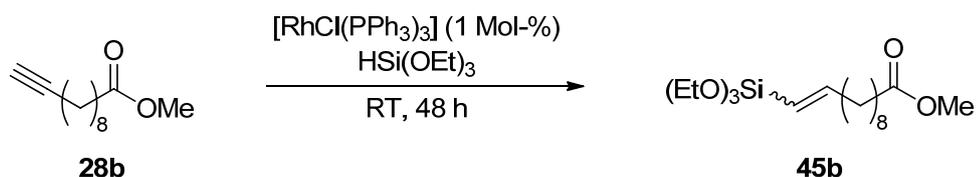


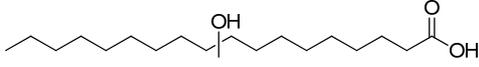
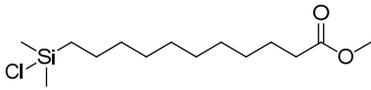
Abbildung 3-26. Synthese der Referenzsubstanz **45b** durch Hydrosilylierung des terminalen Alkins **28b**.

Ein Modell-Triethoxyvinylsilan wurde nach einer Methode von OJIMA *et al.* synthetisiert (Abbildung 3-26).<sup>[83]</sup> Rhodiumkatalysierte Hydrosilylierung des Alkins **28b** ergab 11-(Triethoxysilyl)undec-10-ensäuremethylester (**45b**) als (*E/Z*)-Mischung im Diastereomerenverhältnis  $dr(E : Z)$  1.3 : 1. Die beiden Isomere eluieren im Gaschromatogramm gut getrennt voneinander mit  $\Delta t_R$  0.5 min. Ihre identischen Massenspektren zeigen neben dem Basispeak  $m/z$  163 die Fragmente für  $[M-C_2H_5O]^+$  und  $[M-CH_3O]^+$  und im Vergleich mit den gesättigten Alkyltriethoxysilanen ein zusätzliches Fragment für  $[(EtO)_3Si-CH_2=CH]^+$  bei  $m/z$  189.

### 3.2.4 Sonstige Referenzsubstanzen

Neben den oben genannten Referenzsubstanzen wurde zusätzlich ein Gemisch aus 9- und 10-Hydroxyoctadecansäure (**46a**) und 11-(Chlordimethylsilyl)undecansäuremethylester (**47b**) synthetisiert (Tabelle 3-5). **46a** war das Ergebnis einer Hydroborierung von **1b** mit Bortrifluoriddiethyletherat und anschließender alkalischer Oxidation.<sup>[84,31e]</sup> Im  $^1\text{H-NMR}$  zeigt **46a** ein breites Singulett bei 3.58 ppm für das an das Hydroxykohlenstoffatom gebundene Proton, im  $^{13}\text{C-NMR}$  das entsprechende Signal bei 72.2 ppm und einen Doppelpeak bei 38 ppm für die benachbarten Kohlenstoffatome. Nach der Derivatisierung mit BSTFA, bei der sowohl die Carboxy-, als auch die Hydroxygruppe silyliert wurden, zeigt das Gaschromatogramm dieses Derivats zwar nur ein einziges Signal, das Massenspektrum jedoch zwei charakteristische, intensive Fragmente bei  $m/z$  331 und 317 für  $[M-C_8H_{17}]^+$  bzw.  $[M-C_9H_{19}]^+$ . Daraus ist zu schließen, dass **46a** unselektiv an beiden internen Positionen hydroxyliert und damit als regioisomere Mischung erhalten wurde.

Tabelle 3-5. Übersicht über die in Kapitel 3.2.4 erwähnten Referenzsubstanzen.

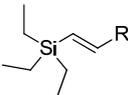
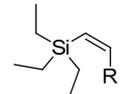
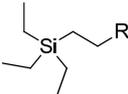
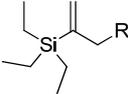
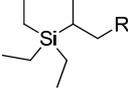
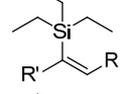
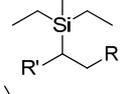
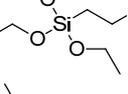
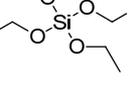
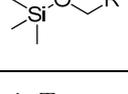
Nummer	Verbindung	Reinheit <sup>[a]</sup> / %
46a		96 <sup>[b]</sup>
47b		98

[a] Berechnet aus den GC-Peakflächenverhältnissen. [b] Nach zweifacher Silylierung.

**47b** entstand durch platinkatalysierte Hydrosilylierung von **25b** mit Chlordimethylsilan in 98 % Reinheit.<sup>[85,50b,52e]</sup> Frisch destilliertes **47b** zeigt im <sup>1</sup>H-NMR ein Multiplett bei 0.8 ppm für die an das Siliciumatom gebundene Methylengruppe und ein scharfes Singulett bei 0.39 ppm für die beiden an das Siliciumatom gebundenen Methylgruppen. Im <sup>13</sup>C-NMR sind die entsprechenden Signale bei 23.1 bzw. 1.8 ppm zu erkennen. Das Massenspektrum von **47b** zeigt intensive Fragmente für [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, [M-CH<sub>3</sub>O]<sup>+</sup> und *m/z* 93 wegen [SiMe<sub>2</sub>Cl]<sup>+</sup>. Trotz sauberer NMR-Spektren zeigt das Gaschromatogramm von **47b** zwei Peaks bei 12.0 und 29.6 min, was darauf hindeutet, dass **47b** unter den gegebenen GC-Bedingungen teilweise zum entsprechenden Silanol hydrolysiert und jeweils zwei dieser Silanolmoleküle anschließend zum Siloxan kondensieren, was letztlich den zusätzlichen Peak verursacht. Dieses Phänomen wurde auch von KALLURY *et al.* beschrieben<sup>[86]</sup> und veranschaulicht die grundsätzliche Problematik bei der Verwendung von Chlorsilanen. Die Hydrolyseempfindlichkeit der Chlorsilane verhindert außerdem eine langfristige Aufbewahrung: Nach mehreren Monaten tiefgekühlter, ungeöffneter Lagerung von **47b** fanden sich im <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR statt der ursprünglichen Peaks bei 0.39 bzw. 1.8 ppm hochfeldverschobene Signale bei 0.01 bzw. 0.5 ppm, was auf eine vollständige Hydrolyse zum Silanol 11-(Hydroxydimethylsilyl)undecansäuremethylester hinweist. Aus den beiden oben genannten Gründen wurde im Rahmen dieser Arbeit auf eine Verwendung von Chlorsilanen verzichtet.

Tabelle 3-6 gibt einen Überblick über die gemessenen <sup>29</sup>Si-chemischen Verschiebungen aller im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Referenzsubstanzen in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster am Siliciumatom.

Tabelle 3-6.  $^{29}\text{Si}$ -chemische Verschiebungen in Abhängigkeit von der chemischen Umgebung am Siliciumatom.

Eintrag	Struktur	Beispiele	$\delta(^{29}\text{Si})^{[a]}$ / ppm
1		( <i>E</i> )- <b>26c</b> ( <i>E</i> )- <b>33b</b>	-1.8
2		( <i>Z</i> )- <b>26c</b> ( <i>Z</i> )- <b>33b</b>	-2.8
3		<b>27c</b> <b>34b</b> <b>38</b>	6.7
4		<b>29a</b>	1.6
5		<b>30b</b>	8.0
6		<b>31a</b>	0.2
7		<b>32b</b>	7.9
8		<b>39b, 40b</b> <b>41, 42c</b>	-45.0
9		<b>16</b>	-81.7
10		<b>15</b>	7.3

[a] Kalibriert mit Tetramethylsilan ( $\delta = 0$  ppm).

### 3.3 Katalytische Isomerisierung interner Doppelbindungen

Ziel dieses Teils der vorliegenden Arbeit war die Durchführung eines *screenings* verschiedener Katalysatorsysteme im Hinblick auf ihre Isomerisierungsaktivität. Die Entwicklung fundierter Beurteilungskriterien war eine unabdingbare Voraussetzung dafür. Dazu wurde als Vergleichsmaßstab das Palladiumdimer Di- $\mu$ -bromobis(tri-*tert*-butylphosphino)dipalladium(I) (**48**) gewählt, welches in der Literatur als moderner, hochaktiver Isomerisierungskatalysator beschrieben ist und unter Toleranz vieler funktioneller Gruppen bei milden Bedingungen arbeitet.<sup>[87]</sup>

#### 3.3.1 Synthese von Di- $\mu$ -bromobis(tri-*tert*-butylphosphino)dipalladium(I)

Der Komplex  $[\{\text{Pd}(\mu\text{-Br})(\text{P}^t\text{Bu}_3)\}_2]$  (**48**) wurde zuerst von VILAR *et al.* synthetisiert und ist kommerziell erhältlich.<sup>[88]</sup> Es handelt sich um einen tannengrünen Feststoff mit einem einzigen Signal im  $^{31}\text{P}$ -NMR bei 87 ppm. Die hohe Oxidationsempfindlichkeit von **48** beruht auf einer bereitwillig ablaufenden Insertion von molekularem Sauerstoff mit nachfolgender Wasserstoffeliminierung.<sup>[89]</sup> Dieser Vorgang kann optisch verfolgt werden, da die Farbe der Verbindung **48** an Luft innerhalb weniger Stunden von grün nach braun umschlägt. Ferner ist eine einfache, direkte Reinheitskontrolle über  $^{31}\text{P}$ -NMR möglich, weil die Zersetzungsprodukte andere chemische Verschiebungen aufweisen.

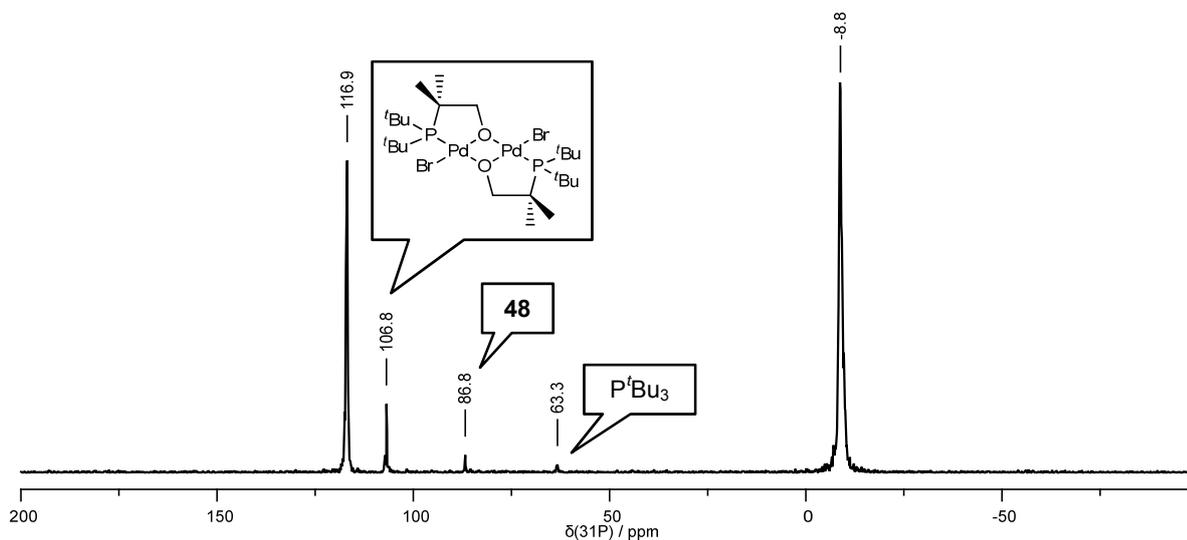


Abbildung 3-27.  $^{31}\text{P}$ -NMR von **48**, bezogen bei Alfa Aesar.

Ein zunächst von der Firma Umicore bezogenes, braunes Produkt zeigte den erwarteten  $^{31}\text{P}$ -Peak bei 87 ppm nicht. Stattdessen bestand es, erkennbar an dem Signal bei 107 ppm, haupt-

sächlich aus dem Sauerstoff-Insertionsprodukt, was auf vollständige Oxidation von **48** hinweist. Alfa Aesar lieferte ein ockerfarbenes Produkt, welches unmittelbar nach Anlieferung ebenfalls stark zersetzt war: Neben dem eigentlichen Peak von **48** zeigt das NMR-Spektrum zusätzliche Signale für das Insertionsprodukt und Tri-*tert*-butylphosphin, sowie zwei weitere, nicht identifizierte Peaks bei 117 und  $-9$  ppm (Abbildung 3-27). Das von der Firma Strem bezogene, grün gefärbte Produkt zeigte zwar keine Anzeichen von Oxidation, jedoch geringfügige Verunreinigungen bei 64 und  $-9$  ppm. **48** wurde deshalb im Rahmen dieser Arbeit aus  $[\text{PdBr}_2(\text{cod})]$  und Tri-*tert*-butylphosphin synthetisiert (Abbildung 3-28).<sup>[90]</sup>

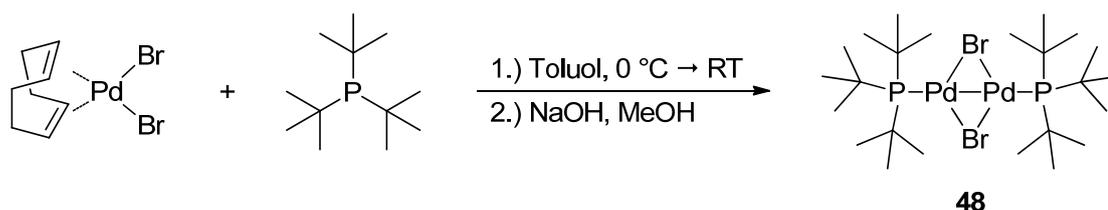


Abbildung 3-28. Synthese von  $[\{\text{Pd}(\mu\text{-Br})(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2\}]_2$  (**48**).

Die unter strikt inerten Bedingungen hergestellten, tannengrünen Kristalle von **48** zeigen im  $^{31}\text{P}$ -NMR ein einziges Signal bei 87 ppm und keinerlei Anzeichen von Zersetzung (Abbildung 3-29).



Im Rahmen dieser Arbeit wurde für die Isomerisierung von Ölsäuremethylester (**1b**) mit dem hochaktiven Palladiumdimer **48** bei 80 °C ein Anteil  $A_{\text{rel}}(\Delta 2)$  von 3.1 % ermittelt (Abbildung 3-31), sodass als Beurteilungskriterium für die volle Isomerisierungsaktivität das Erreichen dieses Gleichgewichtswerts festgelegt wurde. Mit diesem Kriterium wurden die folgenden Katalysatoren auf ihre Isomerisierungsaktivität gegenüber **1b** untersucht (Tabelle 3-7).

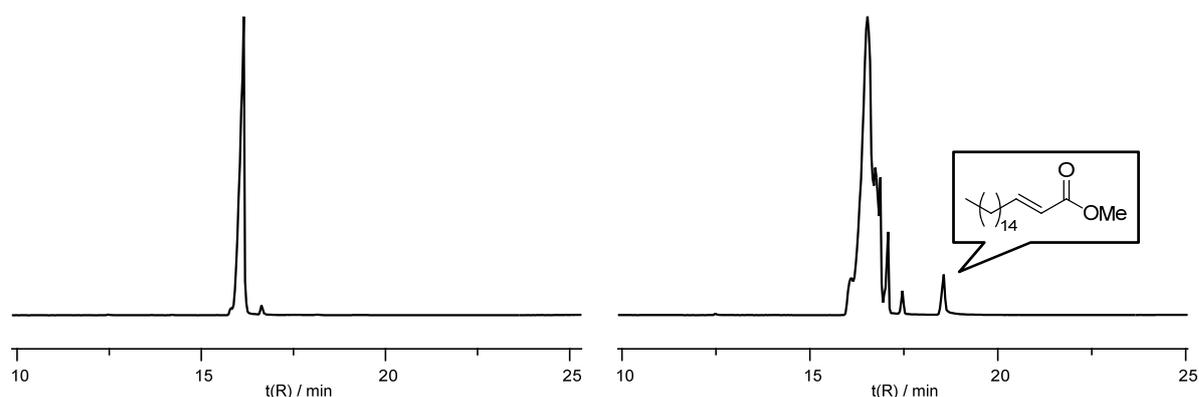


Abbildung 3-31. Gaschromatogramme von reinem **1b** (links) und der Gleichgewichtsmischung durch Isomerisierung mit **48** (rechts, siehe auch Tabelle 3-7, Eintrag 8).

Das System Di- $\mu$ -chlorotetrakis(cycloocten)diiridium(I) mit dem Liganden dppe<sup>[31c]</sup> lieferte in Dichlormethan nur *E/Z*-Isomerisierung, eine Migration der Doppelbindung wurde jedoch nicht detektiert (Tabelle 3-7, Eintrag 1). Gleiches gilt für das System Bis(cycloocta-1,5-dien)di- $\mu$ -methoxydiiridium(I) kombiniert mit Silber(I)-trifluoracetat<sup>[92]</sup> in THF (Eintrag 2) und das von Umicore gelieferte Material, welches hauptsächlich aus dem Sauerstoff-Insertionsprodukt von **48** bestand (Eintrag 3). Für den Komplex Bis(2-methylallyl)(cycloocta-1,5-dien)ruthenium(II) in unverdünntem **1b** wurden zwar mehrere Migrationschritte beobachtet, das Kriterium zum Erreichen der Gleichgewichtslage wurde jedoch mit  $A_{\text{rel}}(\Delta 2) = 2.6 \%$  nicht erreicht (Eintrag 4). Rhodium(III)-chlorid-Trihydrat zeigte bei gleicher Beladung im Lösungsmittel THF nur moderate, in Ethanol jedoch volle Migrationsaktivität (Einträge 5–6). Für Carbonylchlorohydridotris(triphenylphosphin)ruthenium(II) und das Palladiumdimer **48** wurde ebenfalls volle Isomerisierungsaktivität ermittelt (Einträge 7–8).

Tabelle 3-7. Aktivität verschiedener Katalysatorsysteme bezüglich der Isomerisierung von **1b**.

Eintrag	Katalysator / Ligand (Mol-%)	Solvens <sup>[a]</sup>	<i>T</i> / °C	Aktivität <sup>[b]</sup>
1	{[Ir(coe) <sub>2</sub> Cl] <sub>2</sub> } (3) / dppe (7)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	40	schwach <sup>[c]</sup>
2	{[Ir(cod)(OMe)] <sub>2</sub> } (11) / AgO <sub>2</sub> CCF <sub>3</sub> (33)	THF	60	schwach
3	Umicore-, [Pd(μ-Br)(P <sup>t</sup> Bu <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>“</sup> (5)	-	75	schwach
4	[Ru(cod)(methylallyl)] <sub>2</sub> (6)	-	100	moderat <sup>[d]</sup>
5	RhCl <sub>3</sub> ·3 H <sub>2</sub> O (2)	THF	60	moderat
6	RhCl <sub>3</sub> ·3 H <sub>2</sub> O (2)	EtOH	80	voll <sup>[e]</sup>
7	[RuClH(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] (6)	-	100	voll
8	{[Pd(μ-Br)(P <sup>t</sup> Bu <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]} (48) (8)	-	80	voll

[a] Wasserfreie Lösungsmittel. [b] Berechnet aus den GC-Peakflächenverhältnissen. [c] Keine Migration der Doppelbindung. [d] Migration detektiert, aber Kriterium nicht erfüllt. [e] Kriterium erfüllt.

Neben **1b** mit R = CO<sub>2</sub>Me wurden die Gleichgewichtsanteile des 2-Isomers *A*<sub>rel</sub>(Δ2) auch für Ölsäurederivate mit anderen funktionellen Gruppen R in analoger Weise bestimmt bzw. der Literatur entnommen (Tabelle 3-8). OHLMANN *et al.* ermittelten für das 2-Isomer von **1c** (R = CO<sub>2</sub>Et) den Wert 3.5 % (Tabelle 3-8, Eintrag 2).<sup>[15]</sup> Im Rahmen dieser Arbeit wurde für den Anteil des 2-Isomers des Silylethers **15** (R = CH<sub>2</sub>-O-SiMe<sub>3</sub>) ein Wert von 0.9 % gefunden (Eintrag 4). Im Falle von (*E/Z*)-Octadec-9-en<sup>[93]</sup> (R = CH<sub>3</sub>) konnte der Gleichgewichtsanteil zunächst nicht ermittelt werden, da das Isomer Δ2 in dem benutzten gaschromatographischen System keinen isolierten Peak bildete, sondern mit den anderen Isomeren zusammenfiel. Hier schuf die Methode der Dimethyldisulfid-Derivatisierung Abhilfe.<sup>[94]</sup> Octadec-9-en wurde zuerst mit **48** in die Gleichgewichtslage isomerisiert und das erhaltene Gemisch im Anschluss mit Dimethyldisulfid und Iod als Katalysator in ein Gemisch der entsprechenden Thiomethylether derivatisiert. Die gaschromatographische Analyse dieser Derivate ergab eine viel bessere Trennung der einzelnen Isomere, außerdem konnten die Thiomethylether anhand ihrer charakteristischen massenspektrometrischen Bruchstücke leicht identifiziert und somit quantifiziert werden. Auf diese Weise wurde der Anteil des Octadec-2-ens zu 11.9 % bestimmt (Eintrag 1).

Tabelle 3-8. Gleichgewichtsanteile des 2-Isomers verschiedener Ölsäurederivate.

Eintrag	R	$A_{\text{rel}}(\Delta 2)^{[\text{a}]} / \%$
1	CH <sub>3</sub>	11.9 <sup>[b]</sup>
2	CO <sub>2</sub> Et	3.5 <sup>[c]</sup>
3	CO <sub>2</sub> Me	3.1
4	CH <sub>2</sub> -O-SiMe <sub>3</sub>	0.9

[a] Berechnet aus den GC-Peakflächenverhältnissen.  
[b] Nach Derivatisierung mit S<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>. [c] Literatur <sup>[15]</sup>.

Die Methode der Dimethyldisulfid-Derivatisierung wurde analog auch für das aus der Isomerisierung von **1b** erhaltene Gemisch durchgeführt. Dabei wurde jedoch festgestellt, dass die Thiomethyletherderivate in dem benutzten gaschromatographischen System deutlich schlechter voneinander getrennt wurden als die underivatisierten Isomere. Insbesondere wurden die beiden Isomere  $\Delta 2$  und  $\Delta 17$  nicht gefunden, da ihre Peaks vermutlich mit stärker vertretenen Isomeren zusammenfielen. Die Methode war auf **1b** somit nicht anwendbar.

Im Fokus dieses Kapitels standen die Synthese des Komplexes  $\{[\text{Pd}(\mu\text{-Br})(\text{P}^t\text{Bu}_3)]_2\}$  (**48**), die Bestimmung von Kriterien zur Beurteilung der Isomerisierungsaktivität von Edelmetallverbindungen und die Durchführung eines *screenings* zur Identifikation geeigneter Isomerisierungskatalysatoren. Der hochaktive Migrationskatalysator **48** wurde aus  $[\text{PdBr}_2(\text{cod})]$  und  $\text{P}^t\text{Bu}_3$  hergestellt, wobei seine hohe Reinheit durch die Anwesenheit eines einzigen <sup>31</sup>P-NMR-Signals bei 87 ppm verifiziert wurde. Mit **48** wurden Beurteilungskriterien für das Erreichen der thermodynamischen Gleichgewichtsverteilung bei der Isomerisierung dreier Ölsäurederivate entwickelt, indem der Gleichgewichtsanteil des jeweiligen  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Positionsisomers  $\Delta 2$  gaschromatographisch bestimmt wurde. Für die 2-Isomere des (*E/Z*)-Octadec-9-ens, des Ölsäuremethylesters und des Silylethers **15** wurden Anteile von 11.9, 3.1 bzw. 0.9 % ermittelt, wobei der Wert im ersten Fall erst nach Derivatisierung zu den entsprechenden Thiomethylethern bestimmt werden konnte. Unter Anwendung des Beurteilungskriteriums für die Isomerisierung von Ölsäuremethylester wurde ein *screening* von acht Katalysatorsystemen durchgeführt, wobei sich neben **48** auch Carbonylchlorohydridotris(triphenylphosphin)ruthenium(II) und Rhodium(III)-chlorid-Trihydrat in Ethanol durch volle Aktivität auszeichneten.

### 3.4 Tandem-Isomerisierung-Silylierung

Obwohl lineare, siliciumhaltige Oleochemikalien aufgrund ihrer einzigartigen chemischen Struktur vielfältige Anwendung als wertvolle, biobasierte Spezialchemikalien finden würden, existieren bisher noch keine Methoden zur Addition siliciumhaltiger Gruppen an die endständige Position intern ungesättigter Ölsäurederivate. Ziele dieser Teilaufgabe waren daher die Durchführung von Studien zur Kopplung eines vorgelagerten Isomerisierungsgleichgewichts an die homogenkatalytische dehydrogenierende Silylierung<sup>[95]</sup> zur Erzeugung biobasierter, terminaler Vinylsilane (Abbildung 3-32) und die Auswahl dafür geeigneter Hydrosilane.

Tabelle 3-9 gibt einen Überblick über die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche zur isomerisierenden Silylierung von Ölsäuremethylester (**1b**). Die Katalyseansätze wurden gaschromatographisch analysiert, die Signale durch Vergleich der Retentionszeiten und Massenspektren mit Referenzsubstanzen (Kapitel 3.2) identifiziert und die Ausbeuten aus den Peakflächenverhältnissen berechnet. In der Region zwischen 7 und 15 min erschien dabei eine Reihe von Peaks, die aus der einfachen und doppelten Silylierung und eventuell anschließenden Hydrierung von Norbornen resultieren. Da mit hohen Norbornen- und Silan-Überschüssen gearbeitet wurde, wurden diese Signale bei der Auswertung und Quantifizierung aller Silylierungsansätze ausgeschlossen und die Anteile auf ein Äquivalent des Edukts **1b** bezogen.

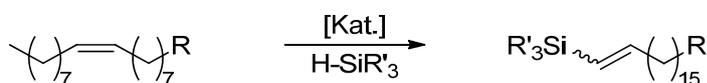


Abbildung 3-32. Katalytische isomerisierende Silylierung von Ölsäurederivaten zur Synthese terminaler Vinylsilane.

Die von LU und FALCK beschriebene Methode<sup>[81]</sup> zur dehydrogenierenden Silylierung terminaler Alkene erwies sich in Bezug auf intern ungesättigte Fettsäureester erwartungsgemäß als ungeeignet: Mit einem typischen Reaktionssystem bestehend aus einem Äquivalent **1b** als Edukt,  $[\{\text{Ir}(\text{cod})(\text{OMe})\}_2]$  als Katalysator, 2,2'-Bipyridin (**49**) als Ligand, dem Opferalken Norbornen und Triethylsilan jeweils im Überschuss und wasserfreiem THF als Lösungsmittel ergab sich bei einer Reaktionszeit von 24 h und einer Temperatur von 60 °C das in Abbildung 3-33 gezeigte Chromatogramm.

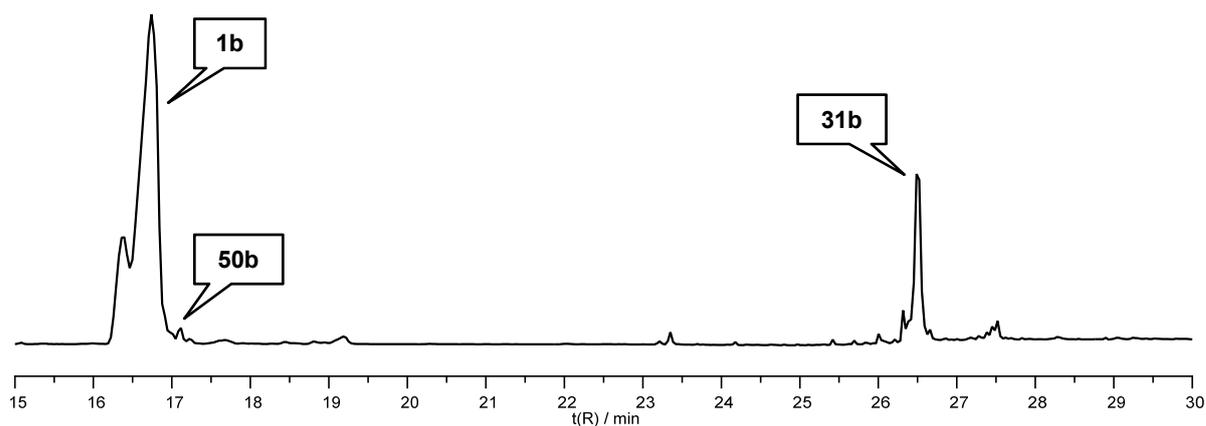


Abbildung 3-33. Gaschromatogramm zu Tabelle 3-9, Eintrag 1.

Es zeigt hauptsächlich (84 %) den Peak des unreaktierten Ausgangsmaterials **1b** und eines Stereo- oder Positionsisomers und daneben ein kleines Signal (1 %) des Stearinsäuremethylesters (**50b**), der durch katalytische Hydrierung von **1b** oder eines seiner Isomere entstanden sein muss. Der restliche Anteil von 15 % entfällt auf einen Peak, dessen Retentionszeit in der Region der Triethylvinylsilane liegt und der durch Vergleich mit den synthetisierten trialkylsilylierten Referenzsubstanzen (Kapitel 3.2.2) als Verbindung **31b** identifiziert wurde (Tabelle 3-9, Eintrag 1). Dieses Resultat stimmt mit LU und FALCKs Behauptung<sup>[81]</sup> überein, wonach der Ligand **49** jegliche Isomerisierung des Edukts blockiert und somit ausschließlich das reaktionsträge interne Alken für eine Silylierung zur Verfügung steht. Dies führt, selbst bei vielfacher Reaktionsdauer und hoher Temperatur, nur zu einer geringen Ausbeute an intern silylierten Produkten. Zusatz des Isomerisierungskatalysators Rhodium(III)-chlorid-Trihydrat (Kapitel 3.3) zu diesem System ließ jegliche Aktivität vollständig zusammenbrechen (Eintrag 2).

Im Zuge dieser Untersuchungen entstand die Frage, wie das schlichte Weglassen des Liganden **49** das Reaktionssystem beeinflussen würde. Erstaunlicherweise konnte der Reaktionsumsatz durch diese Maßnahme drastisch gesteigert werden: Nach 24 h bei 60 °C wurde ein Umsatz von 88 % ermittelt, wobei die Reaktionsmischung aus 12 % des Ausgangsmaterials **1b** inklusive seiner Isomere, 6 % des Hydrierprodukts **50b** und 14 % der internen Vinylsilane **31b** bestand (Eintrag 3). Die restlichen 69 % entfallen auf einen Doppelpeak bei 27.4 und 27.6 min, der durch Vergleich der Retentionszeiten und Massenspektren der entsprechenden Referenzsubstanzen (Kapitel 3.2.2) als Verbindung **33b** identifiziert werden konnte (Abbildung 3-34). Offensichtlich ist der verwendete Iridiumkatalysator in Abwesenheit des Liganden **49** in der Lage, sowohl die Verschiebung der internen Doppelbindung in **1b** ans terminale Ende der Kohlenstoffkette, als auch die dort stattfindende dehydrogenierende Triethylsilylierung zu katalysieren und gute Ausbeuten an terminalen Vinylsilanen **33b** zu erzielen.

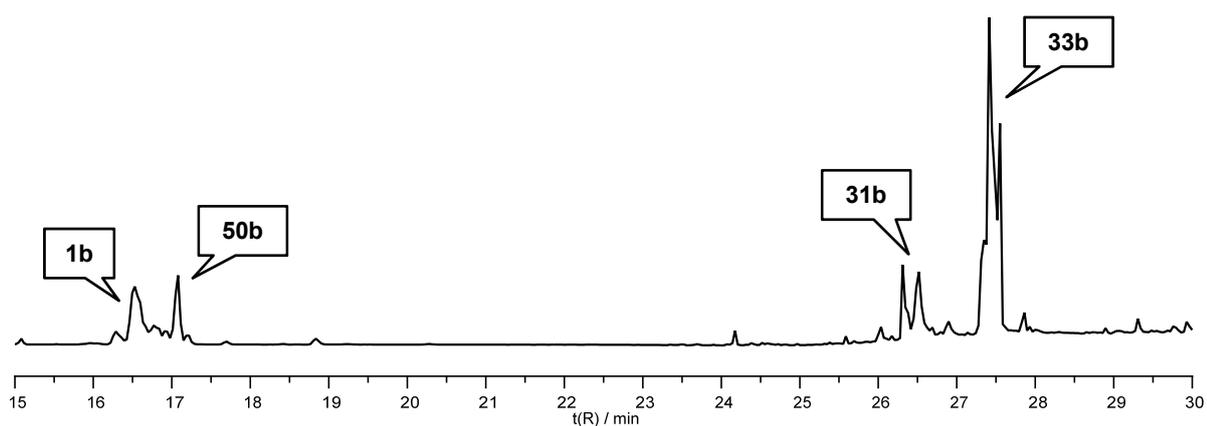


Abbildung 3-34. Gaschromatogramm zu Tabelle 3-9, Eintrag 3.

Die Optimierung der Reaktionsbedingungen dieser neuen Tandem-Isomerisierung-Silylierungsreaktion ergab, dass die besten Ergebnisse mit einer Zusammensetzung des Reaktionssystems bestehend aus **1b** im Lösungsmittel THF in einer Stoffmengenkonzentration von 0.1 M, einer Katalysatorbeladung von 8 Mol-%, jeweils 3 Äquivalenten des Opferalkens und des Silans und einer Temperatur von 60 °C erzielt wurden. Damit betrug der Reaktionsumsatz 88 % und die Ausbeute der terminalen Vinylsilane **33b** 69 % bei einer *n/iso*-Selektivität von 4.9 : 1. Katalysatorbeladungen unter 5 Mol-% führten dagegen zu Ausbeuten unter 50 % für **33b**, ab 1 Mol-% konnte keinerlei Silylierungsaktivität mehr detektiert werden. Bei der Erniedrigung des Norbornen-Anteils verschlechterten sich sowohl Reaktionsumsatz, als auch *n/iso*-Selektivität. 1.5 Äquivalente des Opferalkens lieferten noch 52 % terminale Vinylsilane bei einem *n/iso*-Verhältnis von 3.7 : 1. In vollständiger Abwesenheit des Opferalkens Norbornen zeigte das System keinerlei Silylierungsaktivität mehr, stattdessen konnte Hydrieraktivität zum gesättigten Ester **50b** beobachtet werden (Eintrag 4).

Beigabe des Palladiumdimers **48** als zusätzlichem Isomerisierungskatalysator verschlechterte nicht nur den Reaktionsumsatz drastisch, sondern auch die *n/iso*-Selektivität, welche auf 3.4 : 1 sank (Eintrag 5).

Tabelle 3-9. Iridiumkatalysierte isomerisierende Silylierungsreaktionen an Ölsäuremethylester (**1b**).

Eintrag	Ligand (Mol-%)	Silan	Umsatz <sup>[a]</sup> / %	<b>50b</b> <sup>[a]</sup> / %	Produkte intern <sup>[a]</sup> / %	Produkte terminal <sup>[a]</sup> / %
1	<b>49</b> (13)	HSiEt <sub>3</sub>	16	1	15	–
2 <sup>[b]</sup>	<b>49</b> (13)	HSiEt <sub>3</sub>	–	–	–	–
3	–	HSiEt <sub>3</sub>	88	6	14	69
4 <sup>[c]</sup>	–	HSiEt <sub>3</sub>	45	45	–	–
5 <sup>[d]</sup>	–	HSiEt <sub>3</sub>	25	3	5	17
6	–	HSi <sup><i>i</i></sup> Pr <sub>3</sub>	2	–	1	1
7	–	HSiMe <sub>2</sub> <sup><i>t</i></sup> Bu	55	42	–	13
8	–	HSiMe <sub>2</sub> (OEt)	–	–	–	–
9	–	HSiClMe <sub>2</sub>	–	–	–	–
10	–	HSi(OEt) <sub>3</sub>	74	74	–	–
11 <sup>[e]</sup>	–	HSiMe <sub>2</sub> OSiMe <sub>3</sub>	81	–	16	1

Reaktionsbedingungen: N<sub>2</sub>-Atmosphäre, **1b** (0.2 mmol), [{Ir(cod)(OMe)}<sub>2</sub>] (5–10 Mol-%), wasserfreies THF (2 mL), Norbornen (3 Äquiv.), Silan (3 Äquiv.), 60 °C, 24 h (Kapitel 5.3.1). [a] Berechnet aus den GC-Peakflächenverhältnissen. [b] Zusatz von RhCl<sub>3</sub>·3 H<sub>2</sub>O (12 Mol-%). [c] Ohne Norbornen. [d] Zusatz von **48** (7 Mol-%). [e] 64 % unidentifizierte Produkte.

Neben dem Modellsilan Triethylsilan wurden auch andere Silane auf ihre Verträglichkeit mit dem beschriebenen System überprüft. Sterisch anspruchsvollere Alkylreste am Siliciumatom sollten noch unreaktiver gegenüber internen Doppelbindungen sein und so das *n/iso*-Verhältnis steigern. Mit Triisopropylsilan konnten jedoch nur noch Spuren interner und terminaler Vinylsilan-Produkte nachgewiesen werden (Eintrag 6), während der Reaktionsumsatz bei Verwendung von *tert*-Butyldimethylsilan moderat zurückging, die Hydrieraktivität drastisch anstieg, aber auch die *n/iso*-Selektivität im Vergleich zu Triethylsilan verbessert wurde (Eintrag 7). Silane, bei denen einer der Alkylreste durch eine elektronenziehende Gruppe ausgetauscht wurde, so wie Ethoxydimethylsilan (Eintrag 8) und Chlordimethylsilan (Eintrag 9), zeigten sich mit dem verwendeten System inkompatibel. Bei Verwendung von Triethoxysilan konnte ausschließlich Hydrieraktivität nachgewiesen werden (Eintrag 10).

Versuche mit 1,1,1,3,3-Pentamethyldisiloxan ergaben hohe Reaktionsumsätze ohne Hydrieraktivität (Eintrag 11), es entstanden jedoch unübersichtliche Mischungen, deren Bestandteile anhand der massenspektrometrischen Fragmentierungsmuster größtenteils nicht identifiziert werden konnten (Abbildung 3-35).

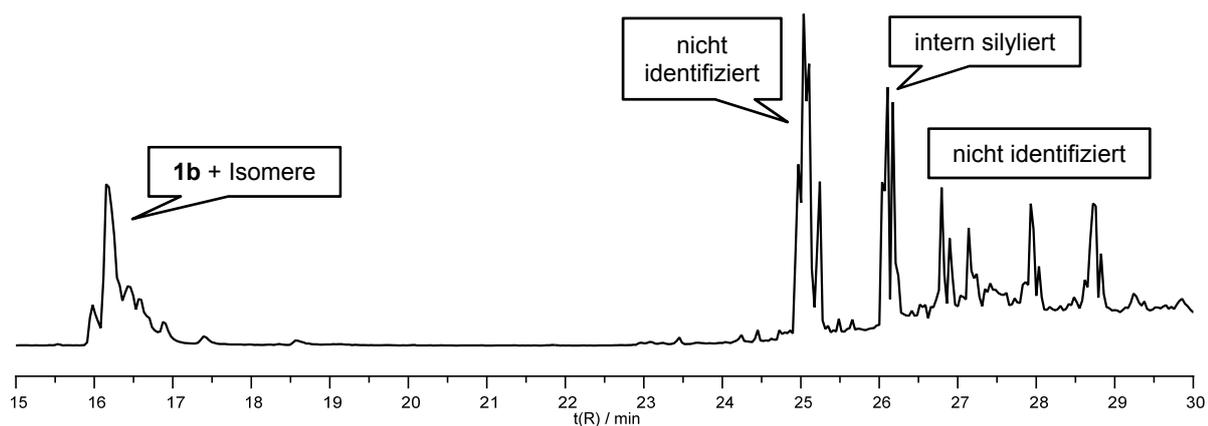


Abbildung 3-35. Gaschromatogramm zu Tabelle 3-9, Eintrag 11.

Die Anwendung des oben beschriebenen Systems zur isomerisierenden Triethylsilylierung auf andere Edukte als **1b** ergab die folgenden Ergebnisse (Tabelle 3-10). Mit Ölsäurenitril (**5**) wurde vollständiger Umsatz beobachtet, der jedoch größtenteils aus einfacher Hydrierung von **5** zum entsprechenden gesättigten Nitril bestand. Darüber hinaus wurden keine ungesättigten Silane, sondern 16 % gesättigte Silane nachgewiesen, begleitet von 37 % nicht identifizierbaren Produkten (Tabelle 3-10, Eintrag 1). Der Silylether **16** lieferte ebenfalls vollständigen Umsatz und größtenteils das gesättigte Analogon von **16**, begleitet von 42 % gesättigten Silylierungsprodukten und 9 % Triethyl(octadecyloxy)silan als Produkt einer Umalkylierung am Siliciumatom (Eintrag 2). (*Z*)-Ethyloctadec-9-en-1-ylcarbonat (**51**)<sup>[96]</sup> als Edukt ergab 84 % Umsatz, 17 % Hydrieraktivität und 25 % der gewünschten Vinylsilane, während 42 % der Reaktionsprodukte nicht identifiziert werden konnten (Eintrag 3).

Tabelle 3-10. Iridiumkatalysierte Tandem-Isomerisierung-Silylierung an verschiedenen Edukten.

Eintrag	Edukt	Umsatz <sup>[a]</sup> / %	Edukt hydriert <sup>[a]</sup> / %	Vinylsilane <sup>[a]</sup> / %	Produkte hydriert <sup>[a]</sup> / %	unidentifiziert <sup>[a]</sup> / %
1	<b>5</b>	> 99	47	–	16	37
2	<b>16</b>	> 99 <sup>[b]</sup>	49	–	42	–
3	<b>51</b>	84	17	25	–	42

Reaktionsbedingungen: N<sub>2</sub>-Atmosphäre, Edukt (0.2 mmol), [{Ir(cod)(OMe)}<sub>2</sub>] (5–10 Mol-%), wasserfreies THF (2 mL), Norbornen (3 Äquiv.), HSiEt<sub>3</sub> (3 Äquiv.), 60 °C, 24 h (Kapitel 5.3.1).  
 [a] Berechnet aus den GC-Peakflächenverhältnissen. [b] 9 % Triethyl(octadecyloxy)silan.

Die Details des Reaktionsmechanismus der iridiumkatalysierten Tandem-Isomerisierung-Silylierung sind nicht geklärt. Vermutlich koexistieren zwei ineinandergreifende, beide durch Iridium katalysierte Zyklen, von denen der erste das intern ungesättigte Startmaterial entweder in einem  $\sigma$ -Alkyl- oder  $\pi$ -Allylmechanismus (Kapitel 2.2) ins Gleichgewicht mit seinen Positionsisomeren bringt. Der zweite Katalysezyklus (Abbildung 3-36), postuliert von LU und

FALCK,<sup>[81]</sup> beginnt mit der oxidativen Addition des Silans an die katalytisch aktive Iridiumspezies, gefolgt von einer Insertion des Opferalkens Norbornen in die Iridium-Wasserstoff-Bindung. Sobald terminales Alken aus dem ersten Zyklus zur Verfügung steht, kann dieses im zweiten Zyklus in einer HECK-artigen Addition in die Iridium-Silicium-Bindung inseriert werden. Aufgrund der ungünstigen sterischen Wechselwirkung zwischen der Triethylsilylgruppe und dem Norbornan-Wasserstoffatom wird das Silan bevorzugt eine (*Z*)-vororientierte Konformation einnehmen, was die (*Z*)-Selektivität der Reaktion erklärt.  $\beta$ -Hydrideliminierung liefert das (*Z*)-Vinylsilan als Reaktionsprodukt und einen Iridium-Hydridkomplex, aus dem durch reduktive Eliminierung von Norbornan die katalytisch aktive Spezies zurückgebildet wird.

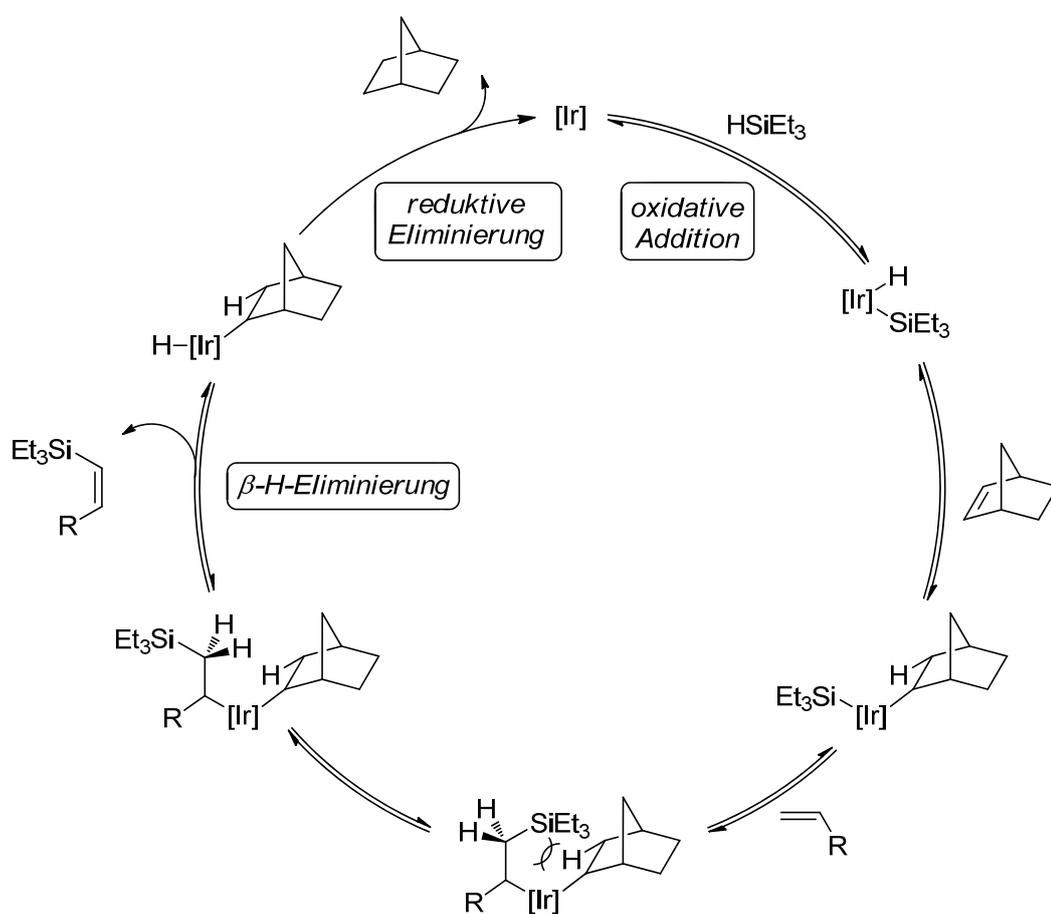


Abbildung 3-36. Mechanismus der dehydrogenierenden Silylierung nach LU und FALCK.<sup>[81]</sup>

Abschließend lässt sich festhalten, dass mit  $\{[Ir(cod)(OMe)]_2\}$  als Katalysator und dem Opferalken Norbornen eine neue Methode zur Tandem-Isomerisierung-Silylierung intern ungesättigter Substrate gefunden wurde. Diese lieferte aus Ölsäuremethylester (**1b**) unter optimierten Bedingungen die gewünschten terminalen Triethylvinylsilane **33b** mit einer Ausbeute von 69 %. Sterisch anspruchsvollere Trialkylsilane ergaben nur schlechte Produktausbeuten, während sich Chlor- und Alkoxysilane völlig inkompatibel zeigten. Bei der isomerisierenden

Triethylsilylierung anderer Edukte, wie dem Carbonat **51**, dem Nitril **5** und dem Silylether **16**, wurden geringere Ausbeuten als bei **1b** erzielt, wobei mit den letzten beiden Edukten keine Vinylsilane, sondern hydrierte Silane als Produkte erhalten wurden. Das hier entwickelte Verfahren ist als erstes seiner Art in der Lage, siliciumhaltige Gruppen selektiv auf die terminale Position der Kohlenstoffkette intern ungesättigter Ölsäurederivate zu übertragen und leistet damit einen wertvollen Beitrag zur Nutzbarmachung ungesättigter Oleochemikalien als nachwachsende Rohstoffe für die Siliciumchemie.

### 3.5 Tandem-Isomerisierung-Hydrosilylierung

Größter Nachteil des in Kapitel 3.4 beschriebenen Reaktionssystems zur isomerisierenden dehydrogenierenden Silylierung von Ölsäurederivaten ist seine geringe Atomökonomie<sup>[97]</sup> aufgrund der Notwendigkeit eines Überschusses an Opferalken. Ein chemischer Prozess, der nicht nur die Silylgruppe, sondern auch das Silan-Wasserstoffatom auf das ungesättigte Substrat überträgt und damit ohne Opferalken auskommt, wäre atomökonomischer. Übergeordnetes Ziel dieses Arbeitspakets war daher die Suche nach Katalysatoren und Reaktionsbedingungen, die eine solche isomerisierende Hydrosilylierung interner Alkene erlauben (Abbildung 3-37).

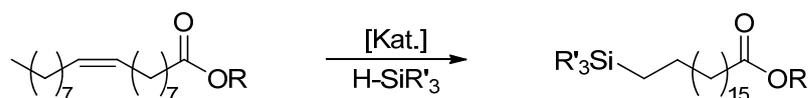


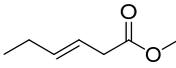
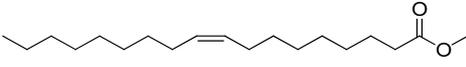
Abbildung 3-37. Katalytische isomerisierende Hydrosilylierung von Ölsäurederivaten.

#### 3.5.1 Isomerisierende Hydrosilylierung mit Triethyl- und Triethoxysilan an Modellsubstraten

Der zweite Nachteil der oben beschriebenen Tandem-Isomerisierung-Silylierung besteht in der Tatsache, dass mit diesem System ausschließlich Trialkylsilane, nicht aber Silane mit elektronenziehenden Substituenten, z. B. Trialkoxysilane, hergestellt werden können. Letztere eignen sich jedoch im Gegensatz zu ersteren aufgrund ihrer Polarität und Hydrolysierbarkeit dazu, mit den freien Hydroxygruppen von anorganischen Oberflächen kondensiert zu werden. Diese chemische Anbindung eines Silans an eine Oberfläche wird als *Silanisierung* bezeichnet und spielt eine wichtige Rolle in der Dichtstoff- und Lackindustrie und bei der Modifikation von Gläsern.<sup>[98]</sup> Ein weiteres Ziel bestand deshalb in der Erweiterung des Spektrums einsetzbarer Silane, insbesondere bezüglich der Stoffgruppe der Trialkoxysilane.

Gängige Katalysatoren zur homogenkatalytischen Hydrosilylierung sind in Bezug auf ihre Fähigkeit zur Doppelbindungsverschiebung nur schwach aktiv und versagen bei Doppelbindungen, die weiter als zwei Positionen vom Kettenende entfernt sind (Kapitel 2.3). Daraus entstand die Idee, eine Kombination aus zwei Übergangsmetallverbindungen zu verwenden, von denen jede einen Teilschritt der Tandemreaktion vermittelt. Solche bimetallicen Katalysatorsysteme können nicht beliebig kombiniert werden, sondern müssen hohe Anforderungen erfüllen: Die Kompatibilität der beiden Verbindungen muss gewährleistet sein. Sie dürfen sich, z. B. bei einem Ligandenaustausch zwischen den beiden Metallatomen, nicht gegenseitig deaktivieren und müssen beide die im Substrat anwesenden funktionellen Gruppen tolerieren.

Tabelle 3-11. Substrate zur Tandem-Isomerisierung-Hydrosilylierung.

Eintrag	Name	Struktur	$\Delta_{i \rightarrow t}$ <sup>[a]</sup>
1	( <i>E</i> )-Oct-4-en		3
2	( <i>E</i> )-Dec-5-en		4
3	( <i>E/Z</i> )-Tetradec-7-en		6
4	( <i>E</i> )-Hex-3-ensäuremethylester ( <b>52b</b> )		2
5	Ölsäuremethylester ( <b>1b</b> )		8

[a] Anzahl der Kohlenstoffatome zwischen interner Doppelbindung und Kettenende.

Aus diesem Grund wurden zunächst einfache, interne Alkene ohne weitere funktionelle Gruppen als Modellsubstrate ausgewählt (Tabelle 3-11, Einträge 1–3). Sie unterscheiden sich nicht nur in der Länge der Kohlenstoffkette, sondern insbesondere im Abstand  $\Delta_{i \rightarrow t}$  der Doppelbindung vom Kettenende und damit in der Mindestzahl der Migrationsschritte, die notwendig sind, um die interne Doppelbindung ans terminale Ende zu verschieben. Außerdem wurden mit (*E*)-Hex-3-ensäuremethylester (**52b**) und Ölsäuremethylester (**1b**) sowohl kurz-, als auch langkettige, intern ungesättigte Fettsäureester in Bezug auf die isomerisierende Hydrosilylierung betrachtet (Tabelle 3-11, Einträge 4–5).

Es liegt auf der Hand, dass die hier erwünschte Zielreaktion umso leichter abläuft, je näher die Doppelbindung des jeweiligen Startmaterials am Kettenende liegt, d. h. je kleiner der Wert für  $\Delta_{i \rightarrow t}$  ist. Vergleicht man völlig symmetrische, interne Alkene mit unsymmetrischen, intern ungesättigten Fettsäureestern, muss jedoch noch ein statistischer Effekt berücksichtigt werden: Bei symmetrischen Edukten verlaufen Verschiebungsschritte in beide Richtungen „produktiv“ in dem Sinne, dass die Doppelbindung näher ans Kettenende rückt, während bei unsymmetrischen Fettsäureestern diejenigen Migrationsschritte in Richtung der Estergruppe unproduktiv im Sinne einer isomerisierenden Hydrosilylierung sind. Letztere sollten daher bei vergleichbaren  $\Delta_{i \rightarrow t}$  schlechtere Ausbeuten liefern als erstere.

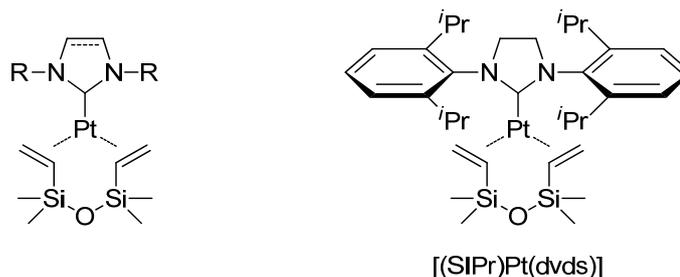


Abbildung 3-38. Allgemeine Struktur der *N*-heterocyclischen Carben-Platin(0)-Komplexe zur Hydrosilylierung (links)<sup>[99]</sup> und Strukturformel des Komplexes [(SIPr)Pt(dvds)] (rechts).

Beim *screening* verschiedener Kombinationen aus Isomerisierungs- und Hydrosilylierungskatalysatoren zeigten diejenigen Zusammenstellungen, an denen die klassischen Hydrosilylierungskatalysatoren nach SPEIER oder KARSTEDT beteiligt waren, keinerlei Aktivität in Bezug auf eine isomerisierende Hydrosilylierung. Es wurde daher auf *N*-heterocyclische Carben-Platin(0)-Komplexe<sup>[99]</sup> nach MARKÓ (Abbildung 3-38, links) ausgewichen, wobei sich eine Kombination aus 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-divinyl-1,3-dimethyl-1,3-dioxane-2-carbenylplatin(0) (Abbildung 3-38, rechts) und dem Verschiebungskatalysator Chlorotris(triphenylphosphin)rhodium(I) (WILKINSON-Katalysator) als aktiv erwies und fortan als Modellsystem verwendet wurde.

Tabelle 3-12 gibt einen Überblick über die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche zur isomerisierenden Hydrosilylierung verschiedener Substrate mit Triethylsilan. Bezogen auf das jeweilige Alken wurden 3 Äquivalente Silan verwendet. Lösungsmittel wurden nicht eingesetzt, da die Mischungen bei der gewählten Reaktionstemperatur von 100 °C homogene Lösungen ergaben, das Silan also gleichsam als Lösungsmittel wirkte. Nach einer Reaktionsdauer von 24 h wurden die Ansätze mit Aceton verdünnt und gaschromatographisch untersucht, die Signale durch Vergleich der Retentionszeiten und Massenspektren mit Referenzsubstanzen (Kapitel 3.2) identifiziert und die Ausbeuten aus den Peakflächenverhältnissen berechnet.

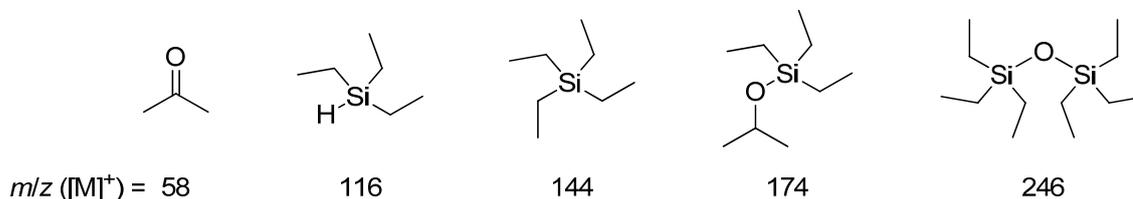


Abbildung 3-39. Unberücksichtigte Spezies bei der Ausbeuteberechnung der Tandem-Isomerisierung-Hydrosilylierungsansätze mit Triethylsilan (Tabelle 3-12).

Für die Quantifizierung wurden nur diejenigen Peaks berücksichtigt, die vom Edukt oder einer chemischen Reaktion unter Beteiligung des Edukts stammen, während alle weiteren Peaks, also die der Komplexliganden und ihren Reaktionsprodukten, des Acetons, des

Triethylsilans und diejenigen, die aus einer Reaktion des überschüssigen Silans mit sich selbst, dem Lösungsmittel oder dem Säulenmaterial entstanden sind, ausgeschlossen wurden (Abbildung 3-39).

Tabelle 3-12. Tandem-Isomerisierung-Hydrosilylierung mit Triethylsilan.

Eintrag	Edukt	Umsatz <sup>[a]</sup> / %	Edukt hydriert <sup>[a]</sup> / %	unidentifiziert <sup>[a]</sup> / %	Produkt terminal <sup>[a]</sup> / %
1	( <i>E</i> )-Oct-4-en	> 99	18	–	82
2	( <i>E</i> )-Dec-5-en	57	–	8	50
3	( <i>E/Z</i> )-Tetradec-7-en	16	–	9	7
4	<b>52b</b>	> 99	–	47	53
5	<b>1b</b>	31	16	9	7

Reaktionsbedingungen: Glovebox, Edukt (0.3 mmol), [RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (2 Mol-%), [(SIPr)Pt(dvds)] (3 Mol-%), HSiEt<sub>3</sub> (3 Äquiv.), ohne Lösungsmittel, 100 °C, 24 h (Kapitel 5.3.2). [a] Berechnet aus den GC-Peakflächenverhältnissen.

Erwartungsgemäß lieferte das kurzkettige Oct-4-en, bei dem die Doppelbindung nur um drei Positionen verschoben werden musste, die besten Ergebnisse (Tabelle 3-12, Eintrag 1): Bei vollständigem Umsatz bestand die Reaktionsmischung aus 18 % Octan und 82 % Triethyl(octyl)silan, dem gewünschten, endständigen Produkt der Tandem-Isomerisierung-Hydrosilylierung. Für das Dec-5-en konnte bei einem Reaktionsumsatz von 57 % keinerlei Hydrieraktivität detektiert werden, stattdessen wurden 50 % des terminalen Hydrosilylierungsprodukts Decyltriethylsilan (**38**) zusammen mit 8 % nicht-identifizierbaren Produkten gefunden (Eintrag 2). Mit Tetradec-7-en als Edukt lieferte das Katalysatorsystem bei einem Umsatz von 16 % noch 7 % des Produkts Triethyl(tetradecyl)silan (Eintrag 3). Bei den symmetrischen Alkenen zeigen Umsatz und Produktausbeute somit eine eindeutige Abhängigkeit von  $\Delta_{i \rightarrow t}$ , indem beide Kenngrößen mit steigendem  $\Delta_{i \rightarrow t}$  fallen, wobei die Bildung des terminalen Hydrosilylierungsprodukts einen Großteil des Reaktionsumsatzes ausmacht und der Rest hauptsächlich auf die Hydrierung des Edukts entfällt.

Der kurzkettige Fettsäureester **52b** lieferte bei vollständigem Umsatz 53 % des gewünschten Produkts 6-(Triethylsilyl)hexansäuremethylester (**36b**), während 47 % der Peakflächen nicht zugeordnet werden konnten (Eintrag 4). Hier tritt vermutlich der oben genannte statistische Effekt in Erscheinung, denn bei **52b** liegt die Doppelbindung im Vergleich zu Oct-4-en zwar eine Position näher am Kettenende, der Verschiebungsschritt in Richtung der Estergruppe ist jedoch unproduktiv im Sinne der isomerisierenden Hydrosilylierung, insbesondere weil dabei das thermodynamisch bevorzugte MICHAEL-System des Hex-2-ensäuremethylesters gebildet wird.

Mit Ölsäuremethylester (**1b**) als Edukt konnte mit dem verwendeten Katalysatorsystem ein Reaktionsumsatz von 31 % erzielt werden, wobei 16 % Hydrieraktivität detektiert wurde. Unidentifizierte Produkte stellten einen Anteil von 9 %, während der Rest von 7 % auf das terminale Hydrosilylierungsprodukt 18-(Triethylsilyl)octadecansäuremethylester (**34b**) entfiel (Eintrag 5).

Hieraus ergibt sich, dass mit  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  und  $[(\text{SIPr})\text{Pt}(\text{dvds})]$  eine Katalysatorkombination gefunden wurde, die die isomerisierende Hydrosilylierung interner Alkene mit Triethylsilan wirksam vermittelt. Die Produktausbeuten sind abhängig von der Struktur der eingesetzten Substrate, wobei ihre Symmetrie und der jeweilige Abstand der internen Doppelbindung vom Kettenende die beiden entscheidenden Kenngrößen sind. Einfache, symmetrische Alkene lieferten bessere Ausbeuten und weniger Nebenprodukte als Alkencarbonsäureester. Mit Oct-4-en und Dec-5-en wurden sehr gute bzw. moderate Produktanteile erzielt, während mit Tetradec-7-en und **1b** die terminalen Hydrosilylierungsprodukte zwar nachgewiesen, brauchbare Ausbeuten jedoch nicht gebildet wurden. Dies ist offensichtlich alleine dem Isomerisierungsteilschritt geschuldet, der mit dem eingesetzten Katalysator bei einer Mindestzahl von sechs bzw. acht Verschiebungsschritten nicht mehr produktiv genug abläuft.

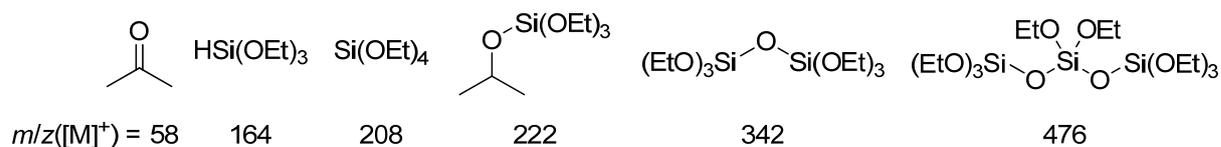


Abbildung 3-40. Unberücksichtigte Spezies bei der Ausbeuteberechnung der Tandem-Isomerisierung-Hydrosilylierungsansätze mit Triethoxysilan (Tabelle 3-13).

Mit dem gleichen Modellsystem aus WILKINSON-Katalysator und  $[(\text{SIPr})\text{Pt}(\text{dvds})]$  wurde auch die Tandem-Isomerisierung-Hydrosilylierung der in Tabelle 3-11 gezeigten Substrate mit Triethoxysilan untersucht. Tabelle 3-13 gibt einen Überblick darüber. Experimentelle Details und Auswertung der Ergebnisse verliefen analog zu den oben beschriebenen Versuchen mit Triethylsilan. Erneut wurden für die Quantifizierung nur diejenigen Peaks berücksichtigt, welche vom Edukt oder einer chemischen Reaktion unter Beteiligung des Edukts stammen, während alle weiteren Peaks, also die der Komplexliganden und ihren Reaktionsprodukten, des Acetons, des Triethoxysilans und diejenigen, die aus einer Reaktion des überschüssigen Silans mit sich selbst, dem Lösungsmittel oder dem Säulenmaterial entstanden sind, ausgeschlossen wurden (Abbildung 3-40).

Oct-4-en lieferte bei vollständigem Reaktionsumsatz, 40 % Hydrieraktivität und 60 % des terminalen Produkts Triethoxy(octyl)silan die besten Ergebnisse in Bezug auf die Tandem-Isomerisierung-Hydrosilylierung (Tabelle 3-13, Eintrag 1). Für Dec-5-en konnte bei einem Reaktionsumsatz von 15 % keinerlei Hydrieraktivität detektiert werden, stattdessen wurden

14 % des terminalen Hydrosilylierungsprodukts Decyltriethoxysilan (**41**) zusammen mit 1 % nicht-identifizierbaren Produkten gefunden (Eintrag 2). Mit Tetradec-7-en als Edukt lieferte das Katalysatorsystem bei einem Umsatz von lediglich 1 % noch 1 % des Produkts Triethoxy(tetradecyl)silan (Eintrag 3). Auch für das hier betrachtete Triethoxysilan zeigen Umsatz und Produktausbeute bei den symmetrischen Alkenen eine eindeutige Abhängigkeit von  $\Delta_{i \rightarrow t}$ , indem beide Kenngrößen mit steigendem  $\Delta_{i \rightarrow t}$  stark fallen, wobei die Bildung des terminalen Hydrosilylierungsprodukts den Hauptteil des Reaktionsumsatzes ausmacht und außer Hydrieraktivität bezüglich des Edukts keine Nebenreaktionen beobachtet werden konnten.

Tabelle 3-13. Tandem-Isomerisierung-Hydrosilylierung mit Triethoxysilan.

Eintrag	Edukt	Umsatz <sup>[a]</sup> / %	Edukt hydriert <sup>[a]</sup> / %	Silylether <sup>[a]</sup> / %	unidentifiziert <sup>[a]</sup> / %	Produkt terminal <sup>[a]</sup> / %
1	( <i>E</i> )-Oct-4-en	> 99	40	–	–	60
2	( <i>E</i> )-Dec-5-en	15	–	–	1	14
3	( <i>E/Z</i> )-Tetradec-7-en	1	–	–	–	1
4	<b>52b</b>	> 99	–	–	84	16
5	<b>1b</b>	73	25	40	6	2

Reaktionsbedingungen: Glovebox, Edukt (0.3 mmol), [RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (2 Mol-%), [(SIPr)Pt(dvds)] (3 Mol-%), HSi(OEt)<sub>3</sub> (3 Äquiv.), ohne Lösungsmittel, 100 °C, 24 h (Kapitel 5.3.2). [a] Berechnet aus den GC-Peakflächenverhältnissen.

Der kurzkettige Fettsäureester **52b** lieferte bei vollständigem Umsatz nur 16 % des gewünschten Produkts 6-(Triethoxysilyl)hexansäuremethylester (**39b**), während 84 % der Peakflächen nicht zugeordnet werden konnten (Eintrag 4). Mit Ölsäuremethylester (**1b**) als Edukt konnte mit dem verwendeten Katalysatorsystem ein unerwartet hoher Reaktionsumsatz von 73 % erzielt werden, wobei 25 % Hydrieraktivität detektiert wurden. Unidentifizierte Produkte stellten einen Anteil von 6 %, während nur 2 % des terminalen Hydrosilylierungsprodukts 18-(Triethoxysilyl)octadecansäuremethylester (**43b**) gefunden wurden (Eintrag 5). Als Besonderheit dieses Ansatzes entfielen die restlichen 40 % auf ein Nebenprodukt, welches durch Vergleich seiner GC/MS-Daten mit denen der synthetisierten Oleochemikalien (Kapitel 3.1) als Silylether **16** identifiziert wurde.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Katalysatorkombination aus [RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] und [(SIPr)Pt(dvds)] auch in Bezug auf die isomerisierende Hydrosilylierung interner Alkene mit Triethoxysilan aktiv ist. Analog zur oben beschriebenen Reaktion mit Triethylsilan lieferten einfache, symmetrische Alkene erneut bessere Ausbeuten und weniger Nebenprodukte als Alkencarbonsäureester. Mit Oct-4-en konnten moderate Produktanteile erzielt werden, während mit Dec-5-en und **52b** keine brauchbaren Ausbeuten gebildet wurden. Im Falle von Tet-

radec-7-en und **1b** lagen die Anteile der terminalen Hydrosilylierungsprodukte nur im niedrigen einstelligen Prozentbereich. Beim Vergleich der beiden Modellsilane Triethoxy- und Triethylsilan fällt ins Auge, dass die isomerisierende Hydrosilylierung mit Triethoxysilan unter den gegebenen Bedingungen grundsätzlich mit schlechteren Produktausbeuten und stärker ausgeprägten Nebenreaktionen abläuft.

### 3.5.2 Katalytische Reduktion zum Silylether

Die bedeutendste dieser Nebenreaktionen ist die Reduktion des Esters **1b** zum Silylether **16** (Abbildung 3-41). Obwohl es sich hierbei nicht um eine Umsetzung im Sinne der ursprünglich formulierten Zielsetzung (Kapitel 2.4) handelt, wurde sie im Rahmen dieser Arbeit aus zwei Gründen trotzdem detailliert untersucht. Zum einen stellen Silylether eine wichtige und weit verbreitete Klasse von Schutzgruppen in der Synthesechemie dar, da sie einfach synthetisiert und in Anwesenheit anderer Schutzgruppen selektiv entfernt werden können. Zum anderen ist die konventionelle Synthesemethode für Silylether aus Alkohol und Chlorsilan abhängig von Lösungsmitteln und überschüssiger Stickstoffbase, sodass die Suche nach umweltfreundlicheren Methoden sinnvoll erscheint.<sup>[100]</sup>

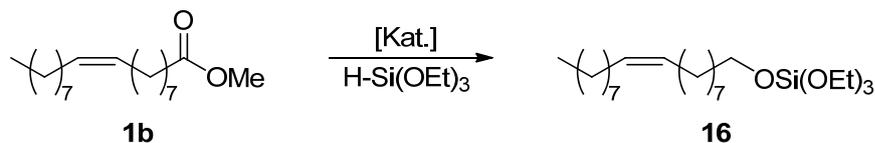


Abbildung 3-41. Homogenkatalytische Reduktion von **1b** zum Silylether **16**.

Katalytische Reduktionen von Carbonsäureestern mit Silanen sind zwar literaturbekannt, führen jedoch in den meisten Fällen zu den entsprechenden Alkoholen, *n*-Alkanen oder Dialkylethern.<sup>[101]</sup> Zur homogenkatalytischen Bildung von Silylethern aus Estern existieren nur wenige Berichte, in denen als Silankomponenten ausschließlich Trialkylsilane zum Einsatz kommen.<sup>[102]</sup> ONAKA *et al.* lieferten den bisher einzigen Beitrag zur gezielten Darstellung von Triethoxysilylethern, wobei die Aktivierung des Triethoxysilans an der Oberfläche fester Basen abläuft.<sup>[103]</sup> Bei der hier beschriebenen Synthese von **16** aus **1b** handelt es sich somit um die erste homogenkatalytische Reduktion von Carbonsäureestern mit Triethoxysilan unter Bildung von Triethoxysilylethern.

Die Identität von **16** wurde nicht nur durch Vergleich mit der aus Oleylalkohol (**6**) und Chlortriethoxysilan auf unabhängigem Weg hergestellten Substanz bestätigt, sondern auch mit Kontrollexperimenten abgesichert: Verwendung von Ölsäureethylester (**1c**) als Edukt bei ansonsten gleichen Bedingungen ergab ebenfalls **16**, während mit Erucasäuremethylester (Abbildung 2-5) der analoge C<sub>22</sub>-Silylether (*Z*)-Docos-13-en-1-yltriethylorthosilicat erhalten

wurde. Trimethoxysilan reduzierte **1b** entsprechend zum (*Z*)-Trimethyloctadec-9-en-1-ylorthosilicat, während für andere Silane keinerlei Aktivität bezüglich der Bildung von Silylethern detektiert werden konnte. Eine Reduktion kurzketziger Substrate, wie **52b** (Tabelle 3-13, Eintrag 4) und Undec-10-ensäuremethylester (**25b**), durch Triethoxysilan konnte unter den gegebenen Bedingungen nicht beobachtet werden.

Tabelle 3-14. Katalysatorsysteme zur Optimierung der Ausbeute an **16**.

Eintrag	Kat. 1 (Mol-%)	Kat. 2 (Mol-%)	Umsatz <sup>[a]</sup> / %	<b>50b</b> <sup>[a]</sup> / %	unidentifiziert <sup>[a]</sup> / %	<b>16</b> <sup>[a]</sup> / %
1	[RhCl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] (2)	–	51	8	19	24
2	<b>48</b> (3)	[(SIPr)Pt(dvds)] (2)	48	8	12	28
3	[RhCl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] (2)	[(SIPr)Pt(dvds)] (3)	73	25	6	40
4	[Ru(cod)(methylallyl) <sub>2</sub> ] (6)	[(SIPr)Pt(dvds)] (6)	> 99	–	25	74
5	[RuClH(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] (5)	[(SIPr)Pt(dvds)] (5)	> 99	3	18	79

Reaktionsbedingungen: Glovebox, **1b** (0.2 mmol), HSi(OEt)<sub>3</sub> (3 Äquiv.), ohne Lösungsmittel, 100 °C, 24 h (Kapitel 5.3.3). [a] Berechnet aus den GC-Peakflächenverhältnissen.

Ein *screening* verschiedener Katalysatorsysteme zur Optimierung der Silyletherausbeute ergab die in Tabelle 3-14 zusammengefassten Ergebnisse. Bezogen auf das Edukt **1b** wurden 3 Äquivalente Triethoxysilan verwendet, Lösungsmittel wurden nicht eingesetzt. Nach einer Reaktionsdauer von 24 h wurden die Ansätze mit Aceton verdünnt, gaschromatographisch untersucht und die Ausbeuten aus den Peakflächenverhältnissen berechnet. Wiederum wurden für die Quantifizierung nur diejenigen Peaks berücksichtigt, die von **1b** oder einer chemischen Reaktion mit Beteiligung von **1b** stammen, während alle weiteren Peaks, also die der Komplexliganden und ihren Reaktionsprodukten, des Acetons, des Triethoxysilans und diejenigen, die aus einer Reaktion des überschüssigen Silans mit sich selbst, dem Lösungsmittel oder dem Säulenmaterial entstanden sind, ausgeschlossen wurden (Abbildung 3-40).

**16** wurde auch in alleiniger Anwesenheit des WILKINSON-Katalysators gebildet, jedoch nur mit einer Ausbeute von 24 % (Tabelle 3-14, Eintrag 1). Im Vergleich dazu lieferte die bereits in Kapitel 3.5.1 beschriebene Kombination aus [RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] und [(SIPr)Pt(dvds)] eine Ausbeute von 40 % (Eintrag 3). Das Palladiumdimer **48** führte zusammen mit [(SIPr)Pt(dvds)] zu 28 % des Silylethers **16** (Eintrag 2). Durch Verwendung von Komponenten auf Rutheniumbasis konnten sowohl die Reaktionsumsätze, als auch die Silyletherausbeuten deutlich gesteigert werden, während gleichzeitig die unerwünschte Hydrieraktivität zum Stearinsäuremethylester (**50b**) gesenkt wurde. So ergab [Ru(cod)(methylallyl)<sub>2</sub>] in Verbindung mit [(SIPr)Pt(dvds)] 74 % Silylether, wobei **50b** nicht detektiert wurde (Eintrag 4). Die besten Ergebnisse wurden mit [RuClH(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] und [(SIPr)Pt(dvds)] erzielt: Diese Katalysator-

kombination lieferte bei vollständigem Umsatz 79 % des Silylethers **16** und nur 3 % Hydrieraktivität, während 18 % der Peakflächen nicht identifiziert werden konnten (Eintrag 5).

Die Auswertung dieser Ergebnisse belegt die Realisierbarkeit einer homogenkatalytischen Synthesemethode für Trialkoxysilylether aus Carbonsäureestern. Die Nachteile des Verfahrens bestehen in einer hohen Reaktionstemperatur, langen Reaktionsdauer und dem benötigten Silanüberschuss von 3 Äquivalenten, der sich aus den beiden vorgelagerten Reduktionsschritten vom Ester zum Alkohol und der anschließenden Silylierung desselben ergibt. Jedoch kann mit dieser neuen Methode, im Gegensatz zur konventionellen Silylethersynthese, auf die Verwendung von Chlorsilanen, Lösungsmitteln und überschüssigen Stickstoffbasen gänzlich verzichtet werden, während das gewünschte Produkt dennoch mit guten Ausbeuten von bis zu 79 % entsteht.

## 4 Diskussion und Ausblick

Die vorliegende Arbeit versucht die Frage zu beantworten, wie ungesättigte Fettsäurederivate aus nachwachsenden Pflanzenölen industriell etablierten (Hydro-)Silylierungsprozessen zugänglich gemacht werden können. Dazu wurden auf der Ebene der Grundlagenforschung Methoden gefunden, um Hydrosilane auf intern ungesättigte Substrate zu übertragen. Homogenen Übergangsmetallkatalysatoren fiel dabei die entscheidende Rolle bei der Verschiebung der internen Doppelbindung ans terminale Ende der Kohlenstoffkette zu.

Neben der Laborsynthese hochreiner Ausgangsstoffe und Referenzstandards waren Untersuchungen zur katalytischen Doppelbindungsmigration in Ölsäurederivaten und ein *screening* aktiver Isomerisierungskatalysatoren Bestandteile dieser Arbeit. Mithilfe der so erzielten Ergebnisse wurde in den nächsten Arbeitsabschnitten das Tandem-Reaktionsprinzip aus Isomerisierung und (Hydro-)Silylierung, welches im Fokus der vorliegenden Arbeit stand, entwickelt. Mit dem Katalysator  $[\{\text{Ir}(\text{cod})(\text{OMe})\}_2]$  und dem Opferalken Norbornen konnten aus Ölsäuremethylester in einer Tandem-Isomerisierung-Silylierungsreaktion selektiv die terminalen Triethylvinylsilane gebildet werden. Für die Tandem-Isomerisierung-Hydrosilylierung wurde mit  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  und  $[(\text{SIPr})\text{Pt}(\text{dvds})]$  eine Kombination zweier Katalysatoren gefunden, die aus internen Alkenen sowohl terminale Triethyl-, als auch Triethoxysilane erzeugen kann. Eine dabei entdeckte Nebenreaktion, bei der Ölsäuremethylester durch Triethoxysilan reduziert wurde, stellte sich als interessante, katalytische Methode zur Synthese von Silylethern heraus.

Die Synthese der benötigten oleochemischen Edukte ergab die Verbindungen **1b–16** in laborüblichen Mengen zusammen mit ihren analytischen Daten. Besonderes Augenmerk wurde auf eine sorgfältige Aufreinigung gelegt, sodass in den meisten Fällen Reinheitsgrade von über 95 % erzielt werden konnten. Dies übertrifft die Reinheit der kommerziell erhältlichen technischen Qualitäten der Fettchemikalien von etwa 70 % deutlich und minimiert das Risiko von allfälligen Nebenreaktionen, die bei Folgeversuchen in Anwesenheit von Verunreinigungen auftreten könnten. Zudem ergeben sich durchweg einfachere analytische Spektren als bei der Verwendung von technischen Edukten. Hierzu ist jedoch anzumerken, dass im Hinblick auf eine industrielle Nutzung der im Rahmen dieser Arbeit gefundenen katalytischen Prozesse solche hochreinen Edukte aus Wirtschaftlichkeitsgründen vermutlich nicht in Frage kommen werden, sondern auf Ausgangsstoffe in technischer Qualität zurückgegriffen werden muss. Es erscheint daher sinnvoll, in künftigen Arbeiten zu untersuchen, ob sich auch Edukte technischer Qualität für die hier entwickelten Methoden eignen.

Die Herstellung des Octadec-17-ensäuremethylesters (**17b**) im präparativen Maßstab kann als Grundstein für die Synthese hochreiner, siliciumhaltiger Ölsäurederivate, welche als Referenz-

substanzen dienen, betrachtet werden. Zwar ist **17b** schon lange bekannt, jedoch fehlen in der entsprechenden Literatur konkrete Angaben zum Reinheitsgrad bzw. lassen indirekte Angaben auf eine geringe Reinheit schließen: Beispielsweise geben REZANKA und SIGLER einen Schmelzbereich von 24–26 °C an,<sup>[76a]</sup> wohingegen in dieser Arbeit 30 °C gemessen wurden. Dies lässt darauf schließen, dass in früheren Arbeiten die Nebenprodukte nicht ausreichend abgetrennt wurden, während mit der hier beschriebenen SPE-Aufreinigung **17b** erstmals ohne quantifizierbare Verunreinigungen isoliert werden konnte. Ein Nachteil dieser Methode ist ihre geringe Effizienz, da selbst mit teuren 10 g SPE-Kartuschen nur mit etwa 0.2 g Rohes-termischung gearbeitet werden kann. Künftige Arbeiten könnten sich daher mit einer Übertragung der Methode auf die präparative HPLC und ihrer anschließenden Optimierung befassen.

Nicht nur die Tatsache, dass die überwiegende Mehrheit der siliciumhaltigen Referenzsubstanzen **26c–47b** noch nicht literaturbeschrieben ist, rechtfertigt den hohen Aufwand für ihre Synthese, Isolierung und Charakterisierung. Die Analytik dieser Verbindungen erbrachte zudem wertvolle Erkenntnisse hinsichtlich ihres gaschromatographischen und massenspektrometrischen Verhaltens und machte damit eine zweifelsfreie Auswertung der komplexen Reaktionsgemische der später durchgeführten katalytischen Ansätze zur isomerisierenden Silylierung und Hydrosilylierung erst möglich. Darüber hinaus wurden die <sup>29</sup>Si-chemischen Verschiebungen der siliciumhaltigen Fettsäurederivate tabelliert, was künftig eine Strukturaufklärung der chemischen Umgebung am Siliciumatom erleichtern wird. Diese Arbeiten wurden jedoch nur für die beiden Modellsilane Triethyl- und Triethoxysilan durchgeführt und könnten zukünftig noch mit weiteren interessanten Hydrosilanen, wie z. B. Ethoxydimethylsilan oder 1,1,3,3-Pentamethyldisiloxan, sinnvoll ergänzt werden.

Bei der Untersuchung der homogenkatalytischen Migration der internen Doppelbindung in Ölsäurederivaten wurden die Gleichgewichtsanteile der jeweiligen  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Positionisomere  $A_{\text{rel}}(\Delta 2)$  mit  $[\{\text{Pd}(\mu\text{-Br})(\text{P}^t\text{Bu}_3)\}_2]$  (**48**) als *benchmark* bestimmt. Mit dieser Methode konnte für jedes Derivat direkt ein Kriterium zur Beurteilung der Katalysatoraktivität abgeleitet und ein *screening* von Katalysatorsystemen durchgeführt werden. So kann leicht und eindeutig entschieden werden, welche Katalysatoren für  $\omega$ -selektive Tandem-Isomerisierung-Funktionalisierungsreaktionen in Frage kommen, da nur bei voller Isomerisierungsaktivität brauchbare Mengen des terminalen Isomers zur Verfügung stehen. Während im Vergleich mit den Vorarbeiten von OHLMANN *et al.* für die beiden strukturell sehr ähnlichen Verbindungen Ölsäureethylester (**1c**) und Ölsäuremethylester (**1b**) ähnliche Werte von 3.5 bzw. 3.1 % gefunden wurden,<sup>[15]</sup> war ansonsten die starke Abhängigkeit der Werte  $A_{\text{rel}}(\Delta 2)$  von der funktionellen Gruppe der Ölsäurederivate erstaunlich. Bei Derivaten, deren 2-Isomer keine ausgeprägte thermodynamische Stabilität gegenüber den anderen Isomeren besitzt, stieß die Me-

thode jedoch an ihre Grenzen: Um den entsprechenden Gleichgewichtsanteil dennoch quantifizieren zu können, musste mit einer aufwändigen Derivatisierung zu den jeweiligen Thiomethylethern gearbeitet werden, was im Hinblick auf ein umfangreiches Katalysatorscreening einen nicht zu vertretenden Aufwand bedeuten würde. Künftige Arbeiten auf diesem Gebiet sollten daher erstens auf Ölsäurederivate beschränkt werden, deren 2-Isomere einfach quantifiziert werden können und zweitens das *screening* von Katalysatorsystemen sinnvoll erweitern.

Mit  $[\{\text{Ir}(\text{cod})(\text{OMe})\}_2]$  als Katalysator und dem Opferalken Norbornen in THF wurde eine Möglichkeit gefunden, aus Ölsäuremethylester (**1b**) und Triethylsilan selektiv die terminalen Vinylsilane zu erzeugen. Es handelt sich somit um die erste isomerisierende dehydrogenierende Silylierungsreaktion, mit der siliciumhaltige Gruppen an die endständige Position der Kohlenstoffkette intern ungesättigter Ölsäurederivate addiert werden können. Dieses Verfahren erfüllt erstmalig das übergeordnete Ziel dieser Arbeit, indem es die Verwendung von intern ungesättigten Oleochemikalien als Edukte für die homogenkatalytische Silylierung ermöglicht und damit einen grundlegenden Beitrag zur Nutzbarmachung nachwachsender Rohstoffe in der Siliciumchemie leistet. Jedoch stehen einer industriellen Nutzung der Methode zwei entscheidende Nachteile im Weg: Ihr hoher Bedarf an Opferalken verringert die Atomökonomie<sup>[97]</sup> drastisch, was sich im Industriemaßstab in immensen Abfallmengen und Entsorgungskosten niederschlagen und die Wirtschaftlichkeit des Prozesses negativ beeinflussen würde. Darüber hinaus können ausschließlich Trialkylsilane, nicht aber die technisch viel interessanteren, zur Silanisierung geeigneten Alkoxy- oder Chlorsilane zur Reaktion gebracht werden. Die weitere Forschung zu diesem Thema sollte daher darauf ausgerichtet sein, den Anteil des Opferalkens zu minimieren und gleichzeitig das Norbornen durch ein günstigeres Alken mit einfacher Entsorgung, z. B. das gasförmige Ethen, zu ersetzen. Eine Aufklärung der mechanistischen Details der Tandem-Isomerisierung-Silylierung könnte die Frage beantworten, warum Silane mit elektronenziehenden Substituenten hier nicht zu den gewünschten Produkten reagieren. Dies kann Anhaltspunkte liefern, wie die Struktur des Katalysators verändert werden muss, damit auch Alkoxy- und Chlorsilane erfolgreich eingesetzt werden können.

Die bimetallische Kombination aus dem *N*-heterocyclischen Carben-Platin(0)-Komplex  $[(\text{SIPr})\text{Pt}(\text{dvds})]$ <sup>[99b]</sup> und dem WILKINSON-Katalysator  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  erwies sich als aktives Modellsystem zur katalytischen,  $\omega$ -selektiven Tandem-Isomerisierung-Hydrosilylierung intern ungesättigter Substrate. Während alle bisher literaturbeschriebenen Hydrosilylierungsmethoden die Doppelbindung nur um eine oder zwei Positionen verschieben können,<sup>[49,40a]</sup> ist das hier entwickelte Katalysatorsystem erstmals in der Lage, auch diejenigen Edukte zu terminal hydrosilylierten Produkten umzusetzen, deren Doppelbindung weiter vom Kettenende entfernt liegt. Diese Reaktion ist damit ebenfalls potentiell dafür geeignet, das übergeordnete Ziel

dieser Arbeit zu erfüllen, wobei die folgenden drei Aspekte im Hinblick auf eine industrielle Nutzung besonders hervorzuheben sind: Im Gegensatz zur oben beschriebenen dehydrogenierenden Silylierung wird auch das Silan-Wasserstoffatom an die Doppelbindung addiert, folglich wird kein Opferalken benötigt und die Tandem-Isomerisierung-Hydrosilylierung verläuft wesentlich atomökonomischer. Zudem läuft die Reaktion in Substanz, d. h. ohne zusätzliches Lösungsmittel, ab, was die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens ebenfalls positiv beeinflusst. Als weiterer interessanter Punkt ist festzuhalten, dass dieses System nicht nur mit Alkylsilanen, sondern auch mit den technisch relevanten Alkoxysilanen kompatibel ist, sodass zur Silanisierung geeignete Alkoxyorganosilane erzeugt werden können. Jedoch zeigen die Ausbeuten an terminal hydrosilylierten Produkten eine zu starke negative Abhängigkeit vom Abstand der Doppelbindung zum Kettenende im jeweiligen Edukt. Bei der Verwendung von Triethoxysilan wurden zudem ausgeprägte Nebenreaktionen beobachtet. Um diese beiden entscheidenden Nachteile abzumildern, sollten künftige Experimente darauf abzielen, den Isomerisierungsteilschritt zu optimieren. Dabei wird es hilfreich sein, sowohl nach neuen, geeigneten Katalysatorkombinationen zu suchen, als auch das bestehende, kombinierte Modellsystem einer detaillierten Analytik zu unterziehen, um aufzuklären, ob und wenn ja, welche chemischen Reaktionen die beiden Komponenten untereinander eingehen.

Die Bildung des Silylethers **16** aus **1b** durch Triethoxysilan stellt keine Tandem-Isomerisierung-Funktionalisierung im Sinne der ursprünglich formulierten Zielsetzung dieser Arbeit dar, sondern trat zunächst als unerwünschte Nebenreaktion auf. Dennoch wurde sie eingehend untersucht, da homogenkatalytische Reduktionen von Carbonsäureestern zu Triethoxysilylethern bisher nicht literaturbekannt sind und ihr synthetisches Potential nicht von der Hand zu weisen ist. Während die konventionelle Methode zur Synthese von Silylethern vom entsprechenden Alkohol und Chlorsilan ausgeht und sowohl überstöchiometrische Mengen an Stickstoffbase, als auch umweltgefährliche Lösungsmittel benötigt,<sup>[100]</sup> kann mit der hier beschriebenen katalytischen Variante auf Chlorsilane, Stickstoffbasen und Lösungsmittel verzichtet werden. Vor dem Hintergrund, dass Silylether keine im Industriemaßstab produzierten Chemikalien sind, sondern es hier um eine reine laborsynthetische Methode geht, fallen die Nachteile der hohen Reaktionstemperatur, langen Reaktionsdauer und des mechanistisch bedingten Silanüberschusses nicht ins Gewicht. Völlig unklar ist jedoch, weshalb gerade kombinierte Katalysatorsysteme eine derart hohe Reduktionsaktivität zeigen, obwohl es sich dabei nicht um eine kombinierte Reaktion im eigentlichen Sinne handeln sollte. Eine genaue analytische Untersuchung des Katalysatorsystems könnte Aufschluss darüber geben, welche Spezies für die katalytische Aktivität verantwortlich ist.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die vorliegende Dissertation neue, grundlegende Erkenntnisse zur Nutzung ungesättigter Pflanzenöle in der Siliciumchemie liefert. Darauf aufbauend können weitere Untersuchungen in Richtung einer technischen Nutzung dazu beitra-

gen, das große Zukunftspotential fettchemischer Verbindungen optimal zu nutzen, den notwendigen Wandel von petro- zu biobasierten Ausgangsstoffen zu vollziehen und die damit verbundene Wertschöpfungskette in Deutschland zu halten.

## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Allgemeine Anmerkungen

#### 5.1.1 Chemikalien, Lösungsmittel und Gase

Die verwendeten Reagenzien wurden, wenn nicht anders angegeben, über den Chemikalienhandel bezogen, wobei Bezugsquelle und Reinheit jeweils angegeben sind. Falls nicht ausdrücklich anders vermerkt, wurden die Chemikalien ohne weitere Vorreinigung eingesetzt. Für Extraktionen und für die Chromatographie wurden Lösungsmittel in technischer Qualität von VWR verwendet. Reaktions- und Derivatisierungsansätze wurden mit HPLC-Lösungsmitteln von VWR durchgeführt. Wasserfreie Lösungsmittel wurden ebenfalls bei VWR bezogen, deuterierte Lösungsmittel für die NMR-Spektroskopie bei Deutero. Helium 5.0, Wasserstoff 3.0 und Ammoniak wurden bei Westfalen bezogen, Stickstoff 5.0 bei Linde.

#### 5.1.2 Geräte und Methoden

##### *Autoklav*

Hochdruckreaktionen wurden in einem Versuchsautoklaven von Premex mit eingesetztem Glasbecher (50 mL) durchgeführt.

##### *Dünnschichtchromatographie (DC)*

Für die Normalphasen-DC kamen Alufolien mit Kieselgel 60 F<sub>254</sub>, für die Umkehrphasen-DC Alufolien mit Kieselgel 60 RP-18 F<sub>254s</sub>, jeweils von Merck, zum Einsatz. DC-Untersuchungen wurden in mit Fließmittel gesättigter Atmosphäre bei geschlossener Kammer durchgeführt, wobei die Laufstrecke 4 cm betrug. Zur Detektion der Substanzen wurden die Platten in verdünnte Schwefelsäure ( $c = 1$  M) getaucht und anschließend mit der Heißluftpistole erhitzt. Das verwendete Fließmittel ist jeweils angegeben.

##### *Festphasenextraktion (SPE)*

Festphasenextraktive Trennungen wurden mit SPE-Kartuschen von Macherey–Nagel durchgeführt. Als feste Phase wurde octadecylmodifiziertes, endgecapptes Kieselgel Chromabond<sup>®</sup> C<sub>18</sub> ec verwendet. Vor dem Auftragen wurde die jeweilige Kartusche nacheinander mit Methanol, Wasser und schließlich dem angegebenen Laufmittel konditioniert.

### *Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung (GC/MS)*

Es wurde ein Gaschromatograph *HP 6890* mit gekoppeltem Massenspektrometer *MS 5973* von Hewlett–Packard verwendet. Die Injektortemperatur betrug 275 °C und das Injektionsvolumen 1.0 µL bei einem Split-Verhältnis von 50 : 1. Die Auftrennung erfolgte über eine mitelpolare Kapillarsäule *Rxi-5ms* (5 % Diphenyl–95 % Dimethylpolysiloxan, Länge 30 m, Innendurchmesser 0.25 mm, Schichtdicke 0.25 µm, Restek) mit Helium als Trägergas und einer Flussrate von 1 mL min<sup>-1</sup>. Der Säulenofen wurde mit dem folgenden Temperaturprogramm betrieben.

Methode: Anfangstemperatur 50 °C (1 min halten), linearer Anstieg mit 15 °C min<sup>-1</sup> auf 100 °C, linearer Anstieg mit 25 °C min<sup>-1</sup> auf 200 °C (14 min halten), linearer Anstieg mit 25 °C min<sup>-1</sup> auf 300 °C Endtemperatur (5 min halten).

Freie Carbonsäuren wurden zu den entsprechenden Methylestern derivatisiert: Die jeweilige Carbonsäure (ca. 25 µmol) wurde in Methanol (0.5 mL) gelöst und mit 3 Tropfen Bortrifluorid-diethyletherat (Merck) versetzt. Die Mischung wurde 30 min auf 60 °C erwärmt, abgekühlt und anschließend direkt injiziert.

Freie Alkohole wurden zu den entsprechenden Trimethylsilylethern derivatisiert: Der jeweilige Alkohol (ca. 25 µmol) wurde in *N,O*-Bis(trimethylsilyl)-trifluoracetamid (BSTFA, Sigma-Aldrich, 0.3 mL) dispergiert, 30 min auf 60 °C erwärmt, abgekühlt und anschließend direkt injiziert.

### *Gefriertrocknung*

Die Proben wurden an einem Labor-Gefriertrockner Alpha von Martin Christ lyophilisiert.

### *Glovebox*

Es kam ein Glovebox-System Unilab<sup>®</sup> von M. Braun zum Einsatz, das mit Stickstoff als Arbeitsgas im Überdruck-Modus und Restgehalten < 1 ppm Wasser und Sauerstoff betrieben wurde.

### *Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)*

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte an einem JNM-ECS-400 von JEOL in perdeutierten Lösungsmitteln. Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  der Signale sind als dimensionslose ppm-Werte angegeben. Bei <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-Spektren wurde das Restsignal des Lösungsmittels nachträglich auf Literaturwerte kalibriert.<sup>[104]</sup> <sup>31</sup>P-Spektren wurden mittels Phosphorsäure-d<sub>3</sub> in D<sub>2</sub>O (Merck,  $\omega = 85\%$ ,  $\delta = 0$  ppm) als externem Standard kalibriert. <sup>29</sup>Si-Spektren wur-

den durch Zugabe eines Tropfens Tetramethylsilan (Sigma-Aldrich 99 %,  $\delta = 0$  ppm) zur Probe kalibriert. Die Multiplizitäten der Signale werden in den gängigen Abkürzungen als Singulett (s), breites Singulett (brs), Dublett (d), Triplett (t), Quartett (q), Quintett (qui) und Multipllett (m) bezeichnet. Kopplungskonstanten  $J$  werden in Hertz angegeben.

### *Säulenchromatographie*

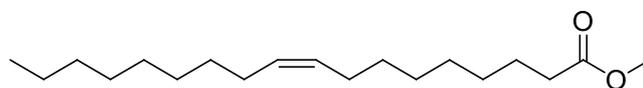
Die säulenchromatographische Aufreinigung der Produkte wurde in Glassäulen an Kieselgel 60 (40–63  $\mu\text{m}$ ) von VWR mit den angegebenen Lösungsmittelgemischen ohne Anlegen von Überdruck durchgeführt. Säulendurchmesser, Adsorbensmenge und Fraktionsvolumina wurden der jeweiligen Substanzmenge so angepasst, wie in der Literatur beschrieben.<sup>[105]</sup>

### *Schmelzpunkt*

Schmelzpunkte wurden an einem MPM-H2 von Schorpp Gerätetechnik gemessen und werden unkorrigiert angegeben.

## 5.2 Synthese der Verbindungen **1b**–**48**

### Ölsäuremethylester ((*Z*)-Octadec-9-ensäuremethylester, **1b**)<sup>[57]</sup>

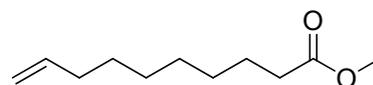


**1b** (C<sub>19</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>, 296.49 g mol<sup>-1</sup>, CAS 112-62-9)

Ölsäure (**1a**, Alfa Aesar 90 %, 799.4 g, 2.83 mol, 1.00 Äquiv.) wurde in Methanol (500 mL) gelöst, mit Schwefelsäure (VWR 95 %, 10 mL, 0.07 Äquiv.) versetzt und 6 h unter Rückfluss erhitzt. Überschüssiges Methanol wurde zuerst vorsichtig abrotiert, die wässrige Phase anschließend verworfen und die verbliebene organische Phase nacheinander mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert, einrotiert und im Feinvakuum von Lösungsmittelresten befreit. Fraktionierte Destillation bei 0.3 mbar ergab **1b** bei einer Kopftemperatur von 140 °C als farbloses Öl (712.0 g, 85 %).

DC (*n*-Hexan–Ethylacetat 4 : 1): *R<sub>f</sub>* 0.60. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 5.37–5.29 (2H, m), 3.65 (3H, s), 2.29 (2H, t, *J* = 7.6 Hz), 2.05–1.97 (4H, m), 1.65–1.58 (2H, m), 1.39–1.19 (20H, m), 0.87 (3H, t, *J* = 6.7 Hz). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 174.4, 130.1, 129.9, 51.5, 34.2, 32.0, 29.9, 29.8, 29.7, 29.5, 29.3 (2), 29.2, 27.3 (2), 25.1, 22.8, 14.2. GC: *t<sub>R</sub>* 15.8 min. EIMS (70 eV): *m/z* (%) 296 (5) [M]<sup>+</sup>, 265 (17), 264 (23), 222 (11), 180 (7), 111 (11), 110 (10), 98 (16), 97 (23), 96 (17), 95 (15), 87 (23), 84 (17), 83 (29), 82 (11), 81 (25), 79 (14), 74 (43), 70 (11), 69 (44), 68 (12), 67 (39), 59 (51), 57 (27), 56 (18), 55 (86), 54 (14), 53 (13), 43 (72), 42 (14), 41 (100), 39 (20), 29 (38), 27 (15).

### Dec-9-ensäuremethylester (**2b**)<sup>[57]</sup>



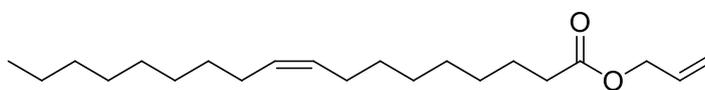
**2b** (C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>, 184.28 g mol<sup>-1</sup>, CAS 25601-41-6)

Dec-9-ensäure (**2a**, Sigma-Aldrich 90 %, 10.04 g, 58.99 mmol, 1.00 Äquiv.) wurde in Methanol (27 mL) gelöst, mit Schwefelsäure (VWR 95 %, 0.8 mL, 0.25 Äquiv.) versetzt und 3 h unter Rückfluss erhitzt. Überschüssiges Methanol wurde zuerst vorsichtig abrotiert, der Rückstand in Diethylether und Wasser aufgenommen, die wässrige Phase verworfen und die verbliebene organische Phase nacheinander mit frischem Wasser, gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert, einrotiert und im Feinvakuum von Lösungsmittelresten befreit. Frak-

tionierte Kurzwegdestillation bei 0.03 mbar ergab **2b** bei einer Kopftemperatur von 45 °C als farblose, ölige Flüssigkeit (8.67 g, 80 %).

DC (*n*-Hexan–Ethylacetat 4 : 1):  $R_f$  0.56.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  5.78 (1H, ddt,  $J = 16.9, 10.2, 6.7$  Hz), 5.04–4.85 (2H, m), 3.65 (3H, s), 2.28 (2H, t,  $J = 7.5$  Hz), 2.02 (2H, dd,  $J = 14.1, 6.9$  Hz), 1.64–1.57 (2H, m), 1.41–1.23 (8H, m).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  174.4, 139.2, 114.3, 51.5, 34.2, 33.9, 29.2, 29.0, 28.9, 25.0. GC:  $t_R$  7.5 min. EIMS (70 eV):  $m/z$  (%) 184 (< 1)  $[\text{M}]^+$ , 152 (19), 135 (18), 123 (14), 111 (11), 110 (38), 97 (10), 96 (24), 87 (48), 84 (31), 83 (25), 82 (18), 81 (13), 74 (100), 69 (49), 68 (22), 67 (18), 59 (32), 56 (10), 55 (78), 53 (10), 43 (27), 42 (14), 41 (64), 39 (26), 29 (17), 27 (13).

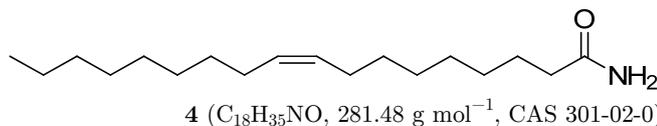
Ölsäureallylester ((*Z*)-Octadec-9-ensäureprop-2-enylester, **3**)<sup>[59]</sup>



**3** ( $\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{O}_2$ , 322.53  $\text{g mol}^{-1}$ , CAS 19855-52-8)

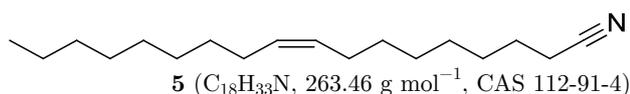
**1a** (Alfa Aesar 90 %, 10.16 g, 35.97 mmol, 1.00 Äquiv.), *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat (Merck, 0.49 g, 2.60 mmol, 0.07 Äquiv.) und Allylkohol (10 mL) wurden 5 h unter Rückfluss erhitzt, abgekühlt, in Diethylether aufgenommen, nacheinander je dreimal mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung ( $\omega = 10$  %) und Wasser gewaschen, über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und einrotiert. Säulenchromatographie (*n*-Hexan–Ethylacetat 4 : 1) lieferte **3** als farblose Flüssigkeit (8.79 g, 76 %).

DC (*n*-Hexan–Ethylacetat 4 : 1):  $R_f$  0.65.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  5.91 (1H, ddt,  $J = 16.1, 10.8, 5.7$  Hz), 5.42–5.21 (4H, m), 4.57 (2H, dt,  $J = 5.7, 1.3$  Hz), 2.32 (2H, t,  $J = 7.6$  Hz), 2.03–1.98 (4H, m), 1.63 (2H, t,  $J = 7.3$  Hz), 1.35–1.23 (20H, m), 0.87 (3H, t,  $J = 6.8$  Hz).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  173.6, 132.5, 130.1, 129.9, 118.2, 65.0, 34.4, 32.0, 29.9, 29.8, 29.7, 29.5, 29.3, 29.2 (2), 27.3 (2), 25.1, 22.8, 14.2. GC:  $t_R$  21.8 min. EIMS (70 eV):  $m/z$  (%) 322 (2)  $[\text{M}]^+$ , 265 (19), 264 (11), 263 (27), 245 (19), 179 (13), 165 (13), 151 (12), 137 (12), 125 (16), 123 (16), 111 (27), 109 (24), 98 (12), 97 (50), 95 (33), 93 (10), 84 (10), 83 (54), 81 (40), 79 (13), 71 (12), 70 (10), 69 (56), 67 (41), 57 (36), 56 (15), 55 (75), 54 (13), 43 (45), 42 (11), 41 (100), 39 (22), 29 (21).

Ölsäureamid ((Z)-Octadec-9-enamid, **4**)<sup>[60]</sup>

Ölsäurechlorid (Sigma-Aldrich 85 %, 5.96 g, 19.81 mmol, 1.00 Äquiv.) wurde unter Stickstoffatmosphäre in wasserfreiem Dichlormethan (50 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Die Mischung wurde 10 min lang mit gasförmigem Ammoniak durchspült, allmählich auf Raumtemperatur erwärmt, in Wasser und Ethylacetat aufgenommen und durch Zugabe von Natriumhydroxid (Carl Roth 99 %) alkalisch gestellt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit Ethylacetat ausgeschüttelt. Alle organischen Phasen wurden vereinigt, dreimal mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert, einrotiert und im Feinvakuum von Lösungsmittelresten befreit, wodurch **4** als gelber Feststoff erhalten wurde (4.80 g, 86 %).

Smp. 67 °C. DC (Ethylacetat):  $R_f$  0.40. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  5.41–5.28 (2H, m), 2.21 (2H, t,  $J = 7.5$  Hz), 2.00 (4H, q,  $J = 6.6$  Hz), 1.68–1.59 (2H, m), 1.28 (20H, d,  $J = 17.2$  Hz), 0.87 (3H, t,  $J = 6.8$  Hz). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  176.1, 130.1, 129.9, 36.1, 32.0, 29.9, 29.8, 29.7, 29.4 (2), 29.3, 29.2, 27.3 (2), 25.6, 22.8, 14.2. GC:  $t_R$  24.7 min. EIMS (70 eV):  $m/z$  (%) 281 (19) [M]<sup>+</sup>, 222 (4), 126 (20), 114 (11), 112 (16), 98 (15), 97 (10), 95 (11), 86 (13), 83 (14), 81 (15), 73 (10), 72 (81), 69 (23), 67 (18), 60 (13), 59 (100), 57 (15), 55 (44), 44 (22), 43 (28), 41 (36), 29 (11).

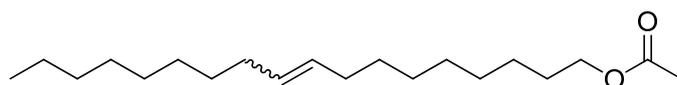
Ölsäurenitril ((Z)-Octadec-9-ennitril, **5**)<sup>[60]</sup>

**4** (abcr 65 %, 4.99 g, 17.74 mmol, 1.00 Äquiv.) wurde unter Stickstoffatmosphäre mit Phosphor(V)-oxid (Merck 98 %, 2.51 g, 17.65 mmol, 0.99 Äquiv.) vermengt und 3 h auf 120 °C erhitzt. Der orangefarbene Feststoff wurde in Wasser und Dichlormethan aufgenommen, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase zweimal mit Dichlormethan ausgeschüttelt. Alle organischen Phasen wurden vereinigt, über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und einrotiert. Säulenchromatographie (*n*-Hexan–Ethylacetat 4 : 1) lieferte **5** als farbloses Öl (2.48 g, 53 %).

DC (*n*-Hexan–Ethylacetat 4 : 1):  $R_f$  0.50. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  5.48–5.25 (2H, m), 2.32 (2H, t,  $J = 7.1$  Hz), 2.07–1.90 (4H, m), 1.68–1.61 (2H, m), 1.45–1.25 (20H, m), 0.87 (3H, t,  $J = 6.8$  Hz). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  130.2, 129.7, 119.9, 32.0, 29.9, 29.7, 29.6, 29.4,

29.3, 29.0, 28.9, 28.8, 27.3, 27.2, 25.5, 22.8, 17.2, 14.2. GC:  $t_R$  16.5 min. EIMS (70 eV):  $m/z$  (%) 263 (22)  $[M]^+$ , 234 (26), 220 (34), 206 (21), 192 (18), 178 (22), 164 (22), 150 (31), 138 (12), 137 (20), 136 (81), 124 (14), 123 (22), 122 (100), 112 (12), 111 (13), 110 (18), 108 (16), 98 (17), 97 (37), 96 (19), 95 (15), 94 (15), 84 (19), 83 (33), 82 (19), 81 (23), 79 (15), 70 (26), 69 (50), 68 (14), 67 (36), 57 (24), 56 (23), 55 (92), 54 (20), 53 (14), 43 (46), 41 (78), 39 (16), 29 (23), 28 (14).

*Essigsäureoctadec-9-enylester (7)*<sup>[57]</sup>

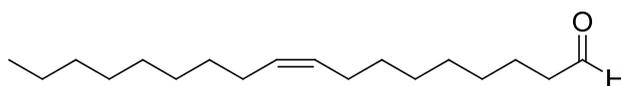


**7** ( $C_{20}H_{38}O_2$ , 310.51 g mol<sup>-1</sup>, CAS 1577-40-8)

Oleylalkohol<sup>[64]</sup> (**6**, 2.32 g, 8.64 mmol, 1.00 Äquiv.), Essigsäureanhydrid (VWR 98 %, 0.94 g, 9.21 mmol, 1.07 Äquiv.) und Schwefelsäure (VWR 95 %, 5 Tropfen) wurden 2 h bei 100 °C gerührt. Die Mischung wurde in Eiswasser und Diethylether aufgenommen, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase zweimal mit Diethylether ausgeschüttelt. Alle organischen Phasen wurden vereinigt, nacheinander je dreimal mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen, über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und einrotiert. Säulenchromatographie (Toluol) ergab **7** als farblose Flüssigkeit (1.77 g, 66 %).

DC (Toluol):  $R_f$  0.53. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  5.40–5.30 (2H, m), 4.04 (2H, t,  $J = 6.8$  Hz), 2.03–1.93 (7H, m), 1.66–1.57 (2H, m), 1.37–1.22 (22H, m), 0.87 (3H, t,  $J = 6.8$  Hz). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  171.4, 130.1, 129.9, 64.8, 32.7 (*E*), 32.0, 29.9 (2), 29.8, 29.7, 29.5 (2), 29.4, 29.3, 28.7, 27.3 (*Z*, 2), 26.0, 22.8, 21.1, 14.2. GC:  $t_R$  19.1, 18.8 min. EIMS (70 eV):  $m/z$  (%) 310 (< 1)  $[M]^+$ , 250 (14), 124 (15), 110 (20), 109 (14), 97 (15), 96 (27), 95 (33), 83 (14), 82 (32), 81 (38), 69 (18), 68 (13), 67 (39), 55 (31), 54 (19), 43 (100), 41 (28), 29 (12). *dr* 1.1 : 1.

*(Z)-Octadec-9-enal (8)*<sup>[65]</sup>



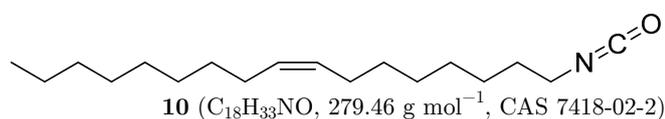
**8** ( $C_{18}H_{34}O$ , 266.46 g mol<sup>-1</sup>, CAS 2423-10-1)

Pyridiniumchlorochromat (Alfa Aesar 98 %, 1.55 g, 7.19 mmol, 1.90 Äquiv.) wurde unter Stickstoffatmosphäre in Dichlormethan (23 mL) suspendiert und mit einer Lösung von **6**<sup>[64]</sup> (1.02 g, 3.78 mmol, 1.00 Äquiv.) in Dichlormethan (4 mL) versetzt. Die Mischung wurde 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt, mit Methyl-*tert*-butylether (40 mL) verdünnt, über Kie-

selgel (10 g) filtriert und einrotiert. Säulenchromatographie (Toluol) ergab **8** als farbloses Öl (0.80 g, 79 %).

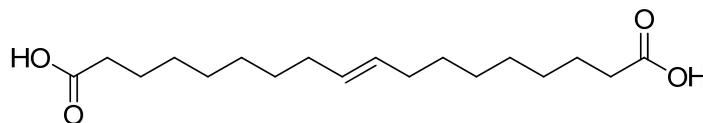
DC (Toluol):  $R_f$  0.56.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  9.75 (1H, t,  $J = 1.8$  Hz), 5.37–5.28 (2H, m), 2.40 (2H, td,  $J = 7.4, 1.8$  Hz), 2.05–1.96 (4H, m), 1.66–1.57 (2H, m), 1.27 (20H, d,  $J = 16.1$  Hz), 0.87 (3H, t,  $J = 6.8$  Hz).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  202.9, 130.1, 129.8, 44.0, 32.0, 29.9, 29.8, 29.6, 29.4 (2), 29.3, 29.2, 27.3 (2), 22.8, 22.2, 14.2. GC:  $t_R$  13.7 min. EIMS (70 eV):  $m/z$  (%) 266 (5)  $[\text{M}]^+$ , 248 (13), 135 (14), 121 (21), 112 (11), 111 (19), 110 (10), 109 (15), 98 (32), 97 (26), 96 (26), 95 (30), 94 (10), 93 (13), 84 (16), 83 (33), 82 (26), 81 (39), 80 (13), 79 (23), 70 (20), 69 (40), 68 (19), 67 (56), 57 (34), 56 (18), 55 (78), 54 (21), 53 (16), 44 (43), 43 (52), 42 (15), 41 (100), 39 (22), 29 (46), 27 (17).

*(Z)*-1-Isocyanatoheptadec-8-en (**10**)<sup>[67]</sup>



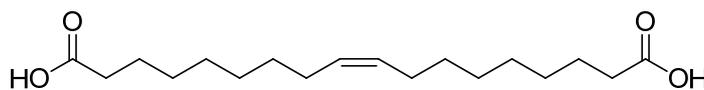
Frisch destilliertes Ölsäurechlorid (Sigma-Aldrich 85 %, 2.28 g, 7.56 mmol, 1.00 Äquiv.) wurde unter Stickstoffatmosphäre in wasserfreiem Toluol (4 mL) gelöst und auf 90 °C erwärmt. Trimethylsilylazid (Merck 97 %, 1.2 mL, 9.04 mmol, 1.20 Äquiv.) wurde vorsichtig zugetropft und die Mischung 6 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden überschüssiges Toluol und Trimethylsilylazid bei Normaldruck abdestilliert und der Rückstand bei 0.07 mbar fraktionierend destilliert, wodurch **10** als farblose Flüssigkeit erhalten wurde (1.09 g, 52 %).

DC (*n*-Hexan–Ethylacetat 4 : 1):  $R_f$  0.70.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  5.39–5.30 (2H, m), 3.28 (2H, t,  $J = 6.7$  Hz), 2.07–1.94 (4H, m), 1.64–1.58 (2H, m), 1.42–1.21 (20H, m), 0.88 (3H, t,  $J = 6.7$  Hz).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  130.2, 129.8, 122.1, 43.1, 32.1, 31.4, 29.9, 29.8, 29.7, 29.5, 29.2, 29.0, 27.4, 27.3, 26.7, 22.8, 14.2. GC:  $t_R$  15.1 min. EIMS (70 eV):  $m/z$  (%) 279 (6)  $[\text{M}]^+$ , 250 (12), 236 (18), 222 (16), 208 (18), 194 (27), 181 (18), 180 (28), 166 (24), 153 (13), 152 (22), 138 (14), 113 (13), 112 (19), 99 (20), 98 (19), 97 (12), 96 (10), 95 (16), 85 (10), 84 (11), 83 (20), 82 (12), 81 (26), 79 (13), 70 (19), 69 (37), 68 (12), 67 (42), 57 (25), 56 (100), 55 (69), 54 (26), 53 (14), 43 (55), 42 (16), 41 (93), 39 (21), 29 (35), 27 (16).

*(E)*-Octadec-9-endisäure (**11a**)<sup>[68]</sup>**11a** (C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub>, 312.44 g mol<sup>-1</sup>, CAS 20701-67-1)

**1a** (Alfa Aesar 90 %, 138.20 g, 0.49 mol, 1.00 Äquiv.) wurde unter Argonatmosphäre bei 45 °C geschmolzen, mit GRUBBS-Katalysator der 2. Generation (Sigma-Aldrich, 0.40 g, 0.47 mmol, 0.001 Äquiv.) versetzt und 18 h bei 45 °C gerührt. Die Mischung wurde zweimal aus *n*-Hexan–Ethylacetat 6 : 1 (550 mL, 750 mL) umkristallisiert, das Produkt abfiltriert und im Feinvakuum von Lösungsmittelresten befreit, wodurch **11a** als grauweißer Feststoff erhalten wurde (17.80 g, 23 %).

Smp. 100 °C. DC (*n*-Hexan–Ethylacetat–Essigsäure 100 : 50 : 1): *R<sub>f</sub>* 0.20. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD): δ 5.39 (2H, s), 2.29 (4H, dt, *J* = 14.5, 7.4 Hz), 1.98 (4H, d, *J* = 4.0 Hz), 1.66–1.54 (4H, m), 1.41–1.25 (16H, m). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD): δ 177.7, 131.5, 34.9, 33.6, 30.7, 30.2, 30.0, 26.1. GC (derivatisiert): *t<sub>R</sub>* 25.4 min. EIMS (70 eV, derivatisiert): *m/z* (%) 340 (12) [M]<sup>+</sup>, 310 (10), 309 (49), 308 (66), 291 (15), 290 (26), 277 (54), 276 (100), 248 (15), 165 (14), 152 (14), 151 (19), 150 (12), 149 (13), 148 (14), 147 (16), 137 (17), 136 (10), 135 (18), 134 (16), 133 (19), 126 (10), 123 (19), 122 (10), 121 (18), 119 (12), 112 (18), 111 (13), 110 (14), 109 (21), 108 (13), 107 (11), 98 (43), 97 (20), 96 (25), 95 (42), 94 (13), 93 (13), 87 (25), 84 (14), 83 (30), 82 (22), 81 (61), 79 (16), 74 (35), 69 (47), 68 (18), 67 (46), 59 (30), 55 (83), 54 (13), 43 (25), 41 (49), 29 (10).

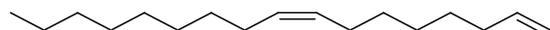
*(Z)*-Octadec-9-endisäure (**12a**)**12a** (C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub>, 312.44 g mol<sup>-1</sup>, CAS 20701-68-2)

Verbindung **12a** wurde von Irina Funk synthetisiert und freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

Smp. 70 °C. DC (*n*-Hexan–Ethylacetat–Essigsäure 100 : 50 : 1): *R<sub>f</sub>* 0.20. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD): δ 5.37–5.33 (2H, m), 2.29 (4H, dt, *J* = 14.7, 7.4 Hz), 2.04 (4H, d, *J* = 4.8 Hz), 1.67–1.55 (4H, m), 1.42–1.28 (16H, m). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD): δ 177.7, 130.8, 34.9, 30.8, 30.3, 30.2 (2), 28.1, 26.1. GC (derivatisiert): *t<sub>R</sub>* 24.6 min. EIMS (70 eV, derivatisiert): *m/z* (%) 340 (6) [M]<sup>+</sup>, 309 (39), 308 (42), 290 (18), 277 (41), 276 (71), 248 (11), 165 (16), 164 (10), 161 (11), 152 (18), 151 (25), 150 (16), 149 (18), 148 (18), 147 (22), 138 (11), 137 (24), 136

(14), 135 (26), 134 (22), 133 (26), 126 (14), 124 (13), 123 (26), 122 (15), 121 (25), 120 (11), 119 (17), 112 (26), 111 (20), 110 (21), 109 (33), 108 (18), 107 (17), 99 (10), 98 (61), 97 (30), 96 (36), 95 (60), 94 (22), 93 (19), 91 (11), 87 (38), 85 (11), 84 (20), 83 (43), 82 (34), 81 (79), 80 (18), 79 (23), 74 (50), 69 (65), 68 (28), 67 (68), 59 (43), 56 (12), 55 (100), 54 (24), 43 (31), 41 (55), 39 (10), 29 (12).

(*Z*)-Heptadeca-1,8-dien (**13**)<sup>[71]</sup>

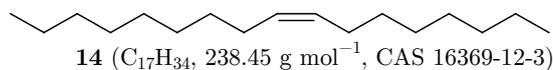


**13** (C<sub>17</sub>H<sub>32</sub>, 236.44 g mol<sup>-1</sup>, CAS 56134-02-2)

**1a** (Alfa Aesar 99 %, 1.04 g, 3.68 mmol, 1.00 Äquiv.), Kupfer(II)-acetat-Monohydrat (0.11 g, 0.55 mmol, 0.15 Äquiv.) und wasserfreies Pyridin (0.4 mL, 4.96 mmol, 1.35 Äquiv.) wurden unter Stickstoffatmosphäre in wasserfreiem Benzol (12 mL) gelöst. Diese Lösung wurde mit einer unter Stickstoffatmosphäre bereiteten Suspension von Blei(IV)-acetat (Sigma-Aldrich 95 %, 2.63 g, 5.93 mmol, 1.61 Äquiv.) in wasserfreiem Benzol (36 mL) versetzt, vorsichtig zum Sieden erhitzt und anschließend 2 h unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde *n*-Hexan (technisch, 100 mL) zugegeben und der ausgefallene Feststoff mittels Filterpapier abgetrennt. Das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer größtenteils eingeeengt, nacheinander zweimal mit verdünnter Salpetersäure ( $c = 2$  M), dreimal mit Ammoniakwasser ( $c = 2$  M) und einmal mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und einrotiert. Der Rückstand wurde in wenig Aceton (technisch) aufgenommen, mittels Filterpapier vom ausgefallenen Feststoff befreit und einrotiert. Säulenchromatographie (*n*-Hexan) lieferte **13** als gelbe Flüssigkeit (0.34 g, 39 %).

DC (*n*-Hexan):  $R_f$  0.63. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  5.82 (1H, ddt,  $J = 16.9, 10.1, 6.7$  Hz), 5.46–5.26 (2H, m), 4.96 (2H, ddd,  $J = 13.6, 11.3, 1.3$  Hz), 2.16–1.92 (6H, m), 1.46–1.20 (18H, m), 0.88 (3H, t,  $J = 6.7$  Hz). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  139.3, 130.2, 129.9, 114.3, 33.9, 32.1, 29.9, 29.8, 29.7, 29.5, 29.0 (2), 27.4, 27.3, 22.8, 14.3. GC:  $t_R$  10.1 min. EIMS (70 eV):  $m/z$  (%) 236 (24) [M]<sup>+</sup>, 138 (14), 124 (22), 123 (19), 111 (11), 110 (39), 109 (42), 97 (37), 96 (91), 95 (70), 83 (51), 82 (89), 81 (91), 79 (17), 70 (15), 69 (62), 68 (59), 67 (90), 57 (32), 56 (20), 55 (100), 54 (60), 53 (15), 43 (47), 42 (12), 41 (87), 39 (24), 29 (28), 27 (11).

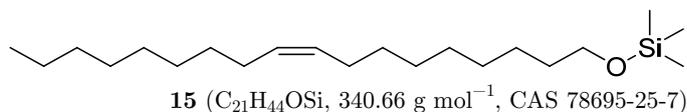
(*Z*)-Heptadec-8-en (**14**)<sup>[72]</sup>



**13** (22 mg, 0.09 mmol, 1.00 Äquiv.) wurde unter Stickstoffatmosphäre in einer Mischung aus wasserfreiem Benzol (1.5 mL) und wasserfreiem Ethanol (0.25 mL) suspendiert, mit WILKINSON-Katalysator (Umicore, 5 mg, 0.01 mmol, 0.06 Äquiv.) versetzt und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurde kurz mit Wasserstoff gespült, ein Wasserstoffballon aufgesetzt und 3 h bei 0 °C gerührt. Säulenchromatographie (*n*-Hexan) ergab **14** als farbloses Öl (20 mg, 90 %).

DC (Ethylacetat): *R<sub>f</sub>* 0.75. GC: *t<sub>R</sub>* 9.9 min. EIMS (70 eV): *m/z* (%) 238 (24) [M]<sup>+</sup>, 236 (15), 125 (15), 124 (12), 112 (10), 111 (33), 110 (21), 109 (19), 98 (16), 97 (61), 96 (48), 95 (35), 85 (12), 84 (23), 83 (68), 82 (48), 81 (49), 79 (14), 71 (19), 70 (35), 69 (70), 68 (30), 67 (62), 57 (45), 56 (33), 55 (100), 54 (37), 53 (13), 43 (65), 42 (12), 41 (99), 39 (23), 29 (34), 27 (17).

(*Z*)-Trimethyl(octadec-9-en-1-yloxy)silan (**15**)<sup>[73]</sup>

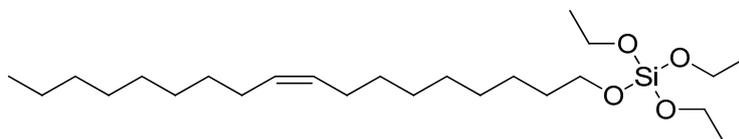


Eine Lösung von **6** (Fluka 60 %, 5.01 g, 18.66 mmol, 1.00 Äquiv.) in wasserfreiem Tetrahydrofuran (35 mL) wurde unter Stickstoffatmosphäre auf 0 °C gekühlt und zuerst mit Chlortrimethylsilan (Merck 99 %, 3.0 mL, 23.64 mmol, 1.27 Äquiv.), dann tropfenweise mit Triethylamin (Sigma-Aldrich 99 %, 3.4 mL, 24.39 mmol, 1.31 Äquiv.) versetzt. Die Mischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt, über Nacht weitergerührt und anschließend mit so viel Wasser versetzt, bis sich der zuvor gebildete weiße Niederschlag vollständig gelöst hatte. Nach viermaliger Extraktion mit Dichlormethan wurden die organischen Phasen vereinigt, mit Wasser gewaschen, über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert, einrotiert und im Feinvakuum von Lösungsmittelresten befreit, wodurch **15** als gelbliches Öl erhalten wurde (6.03 g, 95 %).

DC (*n*-Hexan–Ethylacetat 4 : 1): *R<sub>f</sub>* 0.70. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 5.38–5.31 (2H, m), 3.60 (2H, dt, *J* = 26.7, 6.7 Hz), 2.16–1.93 (4H, m), 1.60–1.48 (2H, m), 1.39–1.19 (22H, m), 0.88 (3H, t, *J* = 6.8 Hz), 0.15–0.06 (9H, m). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 130.1, 130.0, 62.9, 32.9, 32.1, 29.9 (2), 29.8, 29.7, 29.6, 29.5, 29.4, 27.4, 26.0, 22.8, 14.3, –0.3. <sup>29</sup>Si-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.3. GC: *t<sub>R</sub>* 17.9 min. EIMS (70 eV): *m/z* (%) 340 (13) [M]<sup>+</sup>, 326 (13), 325 (34), 297 (11), 129 (21), 124 (14), 123 (15), 110 (18), 109 (23), 103 (22), 101 (10), 97 (20),

96 (39), 95 (35), 91 (16), 89 (12), 83 (23), 82 (42), 81 (29), 75 (100), 73 (46), 69 (24), 68 (11), 67 (26), 57 (14), 55 (35), 43 (22), 41 (25).

*(Z)*-Triethyloctadec-9-en-1-ylorthosilicat (**16**)<sup>[73]</sup>

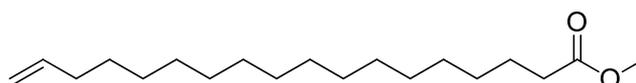


**16** (C<sub>24</sub>H<sub>50</sub>O<sub>4</sub>Si, 430.74 g mol<sup>-1</sup>, keine CAS)

Eine Lösung von **6** (Fluka 60 %, 5.53 g, 20.60 mmol, 1.00 Äquiv.) in wasserfreiem Tetrahydrofuran (35 mL) wurde unter Stickstoffatmosphäre auf 0 °C gekühlt und zuerst mit Chlortriethoxysilan (abcr 95 %, 4.6 mL, 23.43 mmol, 1.14 Äquiv.), dann tropfenweise mit Triethylamin (Sigma-Aldrich 99 %, 3.8 mL, 27.26 mmol, 1.32 Äquiv.) versetzt. Die Mischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt, über Nacht weitergerührt und anschließend mit so viel Wasser versetzt, bis sich der zuvor gebildete weiße Niederschlag vollständig gelöst hatte. Nach viermaliger Extraktion mit Dichlormethan wurden die organischen Phasen vereinigt, mit Wasser gewaschen, über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert, einrotiert und im Feinvakuum von Lösungsmittelresten befreit, wodurch **16** als gelbliches Öl erhalten wurde (8.22 g, 93 %).

DC (*n*-Hexan–Ethylacetat 4 : 1): *R<sub>f</sub>* 0.63. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 5.42–5.27 (2H, m), 3.87–3.61 (8H, m), 2.05–1.93 (4H, m), 1.60–1.53 (2H, m), 1.38–1.21 (31H, m), 0.87 (3H, t, *J* = 6.8 Hz). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 130.0 (2), 63.7, 59.3, 32.5, 32.0, 29.9, 29.8 (2), 29.7, 29.5 (2), 29.4, 27.3, 25.8, 22.8, 18.2, 14.2. <sup>29</sup>Si-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ –81.7. GC: *t<sub>R</sub>* 25.4 min. EIMS (70 eV): *m/z* (%) 430 (5) [M]<sup>+</sup>, 250 (18), 219 (10), 193 (27), 182 (17), 181 (100), 179 (10), 163 (20), 153 (38), 149 (39), 137 (12), 135 (20), 125 (23), 124 (15), 123 (16), 119 (15), 110 (20), 109 (23), 107 (13), 97 (29), 96 (41), 95 (33), 83 (22), 82 (41), 81 (33), 79 (21), 69 (22), 68 (15), 67 (26), 57 (10), 55 (27), 43 (14), 41 (16).

Octadec-17-ensäuremethylester (**17b**)<sup>[76a,76d]</sup>

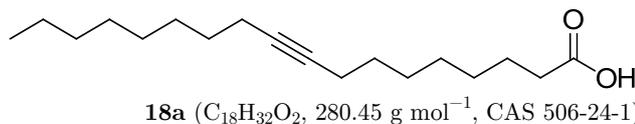


**17b** (C<sub>19</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>, 296.49 g mol<sup>-1</sup>, CAS 18654-84-7)

Zu einer Suspension von Magnesiumkörnern (Sigma-Aldrich 98 %, 0.22 g, 9.05 mmol, 2.01 Äquiv.) in wasserfreiem Tetrahydrofuran (20 mL) wurde unter Argonatmosphäre vorsichtig 7-Bromhept-1-en (Sigma-Aldrich 97 %, 1.4 mL, 9.19 mmol, 2.04 Äquiv.) getropft und die Mischung 30 min unter Rückfluss erhitzt. In einem separaten Kolben wurde Kupfer(I)-

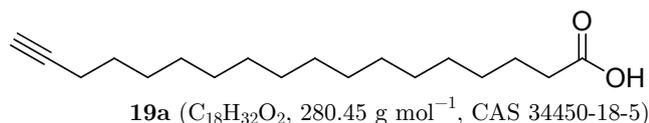
iodid (aber 99.999 %, 1.72 g, 9.03 mmol) unter Argonatmosphäre in wasserfreiem Tetrahydrofuran (10 mL) suspendiert und in einem Isopropanol-Trockeneisbad auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Dazu wurde vorsichtig eine Lösung von Methyllithium in Diethylether (Sigma-Aldrich  $c = 1.6\text{ M}$ , 5.7 mL, 9.04 mmol, 2.01 Äquiv.) getropft, 1 h bei dieser Temperatur gerührt und anschließend im Eisbad langsam auf  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  erwärmt. Sofort als die Mischung eine braune Färbung annahm, wurde wieder auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Die anfangs bereitete Lösung des GRIGNARD-Reagenz Hept-6-en-1-ylmagnesiumbromid in Tetrahydrofuran wurde zur Reaktionsmischung getropft, 1 h bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt und langsam auf  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  erwärmt. Sofort als eine Violettfärbung zu erkennen war, wurde wieder auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und eine Lösung von **22b** (1.47 g, 4.51 mmol, 1.00 Äquiv.) in Tetrahydrofuran (20 mL) zugetropft. Die resultierende Mischung wurde 1 h bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ , dann 2 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend durch Zugabe von gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung (15 mL) gequenchet. Nach Zugabe von Diethylether (50 mL) bildeten sich zwei Phasen und ein brauner, unlöslicher Feststoff, welcher abfiltriert wurde. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige, königsblaue Phase dreimal mit Diethylether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Fraktionen wurden mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und einrotiert. Das braune Öl wurde säulenchromatographisch gereinigt (*n*-Hexan-Diethylether 95 : 5), wodurch die Rohestermischung **17b** + **23b** als weißer Feststoff erhalten wurde (0.56 g, 42 %). Eine Teilmenge (0.23 g) davon wurde mittels Stufengradienten-Elution (erst Acetonitril-Wasser 9 : 1, dann Acetonitril) über eine SPE-Kartusche (10 g) vom Nebenprodukt **23b** abgetrennt, einrotiert und im Feinvakuum von Lösungsmittelresten befreit, wodurch der reine Methylester **17b** als weißer Feststoff erhalten wurde (0.20 g, 96 %).

Smp.  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ . DC (*n*-Hexan-Diethylether 95 : 5):  $R_f$  0.31. RP-DC (Acetonitril):  $R_f$  0.22.  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  5.81 (1H, ddt,  $J = 16.9, 10.1, 6.6\text{ Hz}$ ), 5.02–4.90 (2H, m), 3.66 (3H, s), 2.30 (2H, t,  $J = 7.7\text{ Hz}$ ), 2.07–2.01 (2H, m), 1.65–1.58 (2H, m), 1.41–1.21 (24H, m).  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  174.5, 139.4, 114.2, 51.6, 34.3, 34.0, 29.8 (3), 29.7, 29.6, 29.4, 29.3, 29.1, 25.1. GC:  $t_R$  16.6 min. EIMS (70 eV):  $m/z$  (%) 296 (1)  $[\text{M}]^+$ , 265 (38), 264 (51), 222 (28), 180 (19), 152 (11), 143 (10), 138 (12), 137 (10), 125 (13), 124 (12), 123 (14), 111 (23), 110 (19), 109 (12), 98 (31), 97 (45), 96 (35), 95 (18), 87 (59), 84 (31), 83 (47), 82 (14), 81 (20), 75 (13), 74 (83), 70 (12), 69 (63), 68 (10), 67 (20), 59 (21), 57 (21), 56 (17), 55 (100), 43 (42), 42 (14), 41 (58), 39 (11), 29 (14).

Stearolsäure (Octadec-9-insäure, **18a**)<sup>[78]</sup>

**1a** (Alfa Aesar 90 %, 5.27 g, 16.80 mmol, 1.00 Äquiv.) wurde in Diethylether (30 mL) gelöst, auf 0 °C gekühlt und tropfenweise mit Brom (Sigma-Aldrich 99.5 %, 1.3 mL, 26.21 mmol, 1.56 Äquiv.) versetzt. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wurde 30 min gerührt und überschüssiges Brom mit gesättigter Natriumthiosulfat-Lösung (30 mL) reduziert. Die wässrige Phase wurde verworfen und die organische Phase dreimal mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, mittels Filtration von dem unlöslichen gelben Feststoff abgetrennt, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert, einrotiert und im Feinvakuum von Lösungsmittelresten befreit. Das resultierende gelbe Öl wurde in 1-Propanol (Alfa Aesar 99 %, 75 mL) gelöst, mit Kaliumhydroxid (Merck 85 %, 10.10 g, 179.93 mmol, 10.71 Äquiv.) und wasserfreiem Dimethylsulfoxid (8.9 mL, 125.00 mmol, 7.44 Äquiv.) versetzt und 1 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Mischung in eisgekühlte verdünnte Salzsäure ( $c = 2$  M, 100 mL) gegossen und der Niederschlag über einen BÜCHNER-Trichter abfiltriert und lyophilisiert, wodurch **18a** als weißer Feststoff erhalten wurde (3.67 g, 78 %).

Smp. 46 °C. DC (*n*-Hexan–Ethylacetat–Essigsäure 100 : 50 : 1):  $R_f$  0.45. RP-DC (Acetonitril–Essigsäure 9 : 1):  $R_f$  0.43. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  2.34 (2H, t,  $J = 7.5$  Hz), 2.13 (4H, t,  $J = 6.6$  Hz), 1.68–1.58 (2H, m), 1.51–1.20 (20H, m), 0.87 (3H, t,  $J = 6.4$  Hz). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  180.2, 80.5, 80.2, 34.2, 32.0, 29.4, 29.3 (2), 29.2, 29.1, 29.0, 28.9, 28.8, 24.8, 22.8, 18.9 (2), 14.3. GC (derivatisiert):  $t_R$  16.5 min. EIMS (70 eV, derivatisiert):  $m/z$  (%) 294 (< 1) [M]<sup>+</sup>, 210 (19), 196 (11), 178 (31), 166 (11), 164 (33), 152 (29), 150 (15), 149 (20), 138 (10), 137 (15), 136 (37), 135 (28), 124 (26), 123 (24), 122 (26), 121 (30), 111 (12), 110 (26), 109 (40), 108 (16), 107 (25), 97 (18), 96 (43), 95 (77), 94 (25), 93 (35), 91 (22), 87 (13), 83 (25), 82 (55), 81 (100), 80 (21), 79 (52), 77 (19), 74 (21), 69 (35), 68 (47), 67 (80), 65 (10), 59 (22), 57 (15), 55 (62), 54 (29), 53 (15), 43 (33), 41 (51), 39 (11), 29 (16).

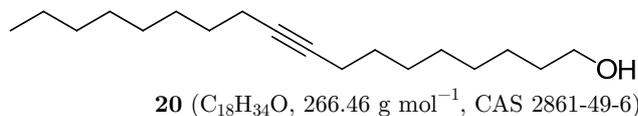
Octadec-17-insäure (**19a**)<sup>[76c,77c]</sup>

Chrom(VI)-oxid (Merck 99 %, 0.80 g, 8.00 mmol) wurde portionsweise unter Rühren in eiskalte verdünnte Schwefelsäure ( $c = 5$  M, 30 mL) eingetragen. Das so hergestellte JONES-Reagenz wurde zu einer eisgekühlten Lösung von **21** (0.55 g, 2.06 mmol, 1.00 Äquiv.) in Ace-

ton (103 mL) getropft, langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 4 h gerührt. Die Mischung wurde wieder auf 0 °C abgekühlt und das überschüssige JONES-Reagenz durch tropfenweise Zugabe von 2-Propanol bis zur bleibenden Grünfärbung gequenchet. Das enthaltene Aceton wurde abrotiert, die Mischung mit wenig Wasser verdünnt und viermal mit Ethylacetat ausgeschüttelt. Die organischen Phasen wurden vereint, mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und einrotiert. Säulenchromatographie (*n*-Hexan–Ethylacetat–Essigsäure 80 : 20 : 1) lieferte **19a** als weißen Feststoff (0.42 g, 73 %).

Smp. 70 °C. DC (*n*-Hexan–Ethylacetat–Essigsäure 80 : 20 : 1):  $R_f$  0.35.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  2.35 (2H, t,  $J = 7.5$  Hz), 2.18 (2H, td,  $J = 7.1, 2.7$  Hz), 1.93 (1H, t,  $J = 2.7$  Hz), 1.67–1.22 (26H, m).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  179.5, 85.0, 68.2, 34.1, 29.8, 29.7, 29.6, 29.4, 29.3, 29.2, 28.9, 28.7, 24.8, 18.6. GC (derivatisiert):  $t_R$  16.8 min. EIMS (70 eV, derivatisiert):  $m/z$  (%) 294 (< 1)  $[\text{M}]^+$ , 207 (13), 149 (10), 135 (11), 125 (10), 123 (14), 121 (10), 111 (20), 110 (14), 109 (29), 97 (31), 96 (47), 95 (57), 94 (11), 93 (10), 87 (55), 83 (35), 82 (44), 81 (84), 79 (22), 75 (15), 74 (100), 69 (44), 68 (22), 67 (50), 59 (22), 57 (13), 55 (73), 54 (11), 53 (11), 43 (33), 41 (47), 39 (11), 29 (10).

*Octadec-9-in-1-ol* (**20**)<sup>[78a,77b]</sup>

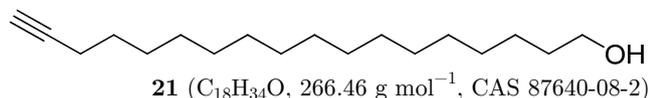


Zu einer Suspension von Lithiumaluminiumhydrid (Merck 98 %, 0.40 g, 10.59 mmol, 2.01 Äquiv.) in wasserfreiem Tetrahydrofuran (8 mL) wurde unter Stickstoffatmosphäre bei 0 °C eine Lösung von **18a** (1.48 g, 5.27 mmol, 1.00 Äquiv.) in wasserfreiem Tetrahydrofuran (8 mL) getropft. Die Mischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt, 24 h gerührt, wieder auf 0 °C gekühlt, tropfenweise mit Wasser gequenchet und mit verdünnter Salzsäure ( $c = 3$  M, 15 mL) auf pH = 2 eingestellt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die verbliebene wässrige Phase zweimal mit Diethylether ausgeschüttelt. Alle organischen Phasen wurden vereinigt, mit verdünnter Salzsäure ( $c = 3$  M) gewaschen, über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert, einrotiert und im Feinvakuum von Lösungsmittelresten befreit, wodurch **20** als weißer Feststoff erhalten wurde (1.17 g, 83 %).

Smp. 30 °C. DC (Dichlormethan–Methanol 99 : 1):  $R_f$  0.32.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  3.62 (2H, t,  $J = 6.7$  Hz), 2.12 (4H, t,  $J = 6.9$  Hz), 1.59–1.21 (24H, m), 0.87 (3H, t,  $J = 6.9$  Hz).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  80.4, 80.3, 63.1, 32.9, 32.0, 29.4, 29.3, 29.2, 29.0, 28.9, 25.8, 22.8, 18.9, 14.2. GC (derivatisiert):  $t_R$  17.7 min. EIMS (70 eV, derivatisiert):  $m/z$  (%) 338 (1)  $[\text{M}]^+$ , 323 (25), 247 (15), 183 (21), 158 (10), 152 (26), 149 (16), 136 (10), 135 (52),

129 (21), 124 (13), 123 (11), 122 (13), 121 (47), 115 (11), 110 (12), 109 (21), 107 (19), 103 (29), 101 (12), 97 (11), 96 (20), 95 (39), 94 (10), 93 (26), 91 (13), 83 (10), 82 (20), 81 (40), 79 (24), 77 (10), 75 (100), 73 (55), 69 (13), 68 (12), 67 (36), 55 (25), 43 (13), 41 (18).

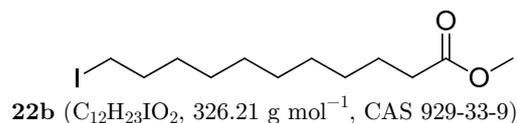
*Octadec-17-in-1-ol* (**21**)<sup>[77b,76c,77c]</sup>



Trockenes Natriumhydrid (Sigma-Aldrich 95 %, 0.91 g, 37.93 mmol, 8.98 Äquiv.) und frisch über Bariumoxid (Sigma-Aldrich 97 %) destilliertes 1,3-Diaminopropan (Alfa Aesar 98 %, 27 mL) wurden unter Stickstoffatmosphäre 2 h bei 70 °C gerührt. Die entstandene braune Lösung wurde auf 0 °C abgekühlt und tropfenweise zu einer eiskalten Lösung von **20** (1.13 g, 4.23 mmol, 1.00 Äquiv.) in frisch destilliertem 1,3-Diaminopropan (15 mL) gegeben. Die Mischung wurde 16 h bei 70 °C gerührt, anschließend wieder auf 0 °C abgekühlt, tropfenweise mit eiskalter verdünnter Salzsäure ( $c = 3$  M) auf pH = 1 eingestellt und dreimal mit Diethylether ausgeschüttelt. Die organischen Phasen wurden vereint, dreimal mit verdünnter Salzsäure ( $c = 3$  M) und zweimal mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und einrotiert. Säulenchromatographie (Dichlormethan–Methanol 99 : 1) lieferte **21** als weißen Feststoff (0.56 g, 50 %).

Smp. 59 °C. DC (Dichlormethan–Methanol 99 : 1):  $R_f$  0.33. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  3.64 (2H, t,  $J = 6.6$  Hz), 2.18 (2H, td,  $J = 7.1, 2.6$  Hz), 1.93 (1H, t,  $J = 2.6$  Hz), 1.60–1.20 (28H, m). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  85.0, 68.2, 63.3, 33.0, 29.8 (2), 29.7, 29.6, 29.3, 28.9, 28.7, 25.9, 18.6. GC (derivatisiert):  $t_R$  17.7 min. EIMS (70 eV, derivatisiert):  $m/z$  (%) 338 (1) [M]<sup>+</sup>, 323 (29), 247 (17), 183 (21), 158 (10), 152 (27), 149 (16), 136 (10), 135 (54), 129 (22), 124 (14), 123 (12), 122 (14), 121 (49), 115 (11), 110 (12), 109 (21), 107 (20), 103 (30), 101 (12), 97 (11), 96 (21), 95 (40), 94 (10), 93 (27), 91 (13), 83 (11), 82 (21), 81 (41), 79 (24), 77 (10), 75 (100), 73 (55), 69 (13), 68 (12), 67 (36), 55 (24), 43 (13), 41 (18).

*11-Iodundecansäuremethylester* (**22b**)<sup>[76d]</sup>

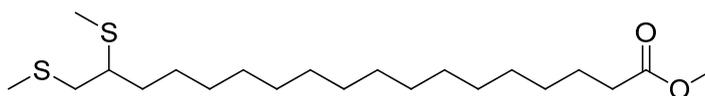


Eine Suspension aus 11-Bromundecansäuremethylester (Sigma-Aldrich 95 %, 2.88 g, 10.30 mmol, 1.00 Äquiv.) und wasserfreiem Natriumiodid (abcr 99 %, 4.77 g, 31.82 mmol, 3.09 Äquiv.) in Aceton (100 mL) wurde unter Stickstoffatmosphäre 4 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das entstandene weiße Salz abfil-

triert, das Filtrat einrotiert, in Wasser (50 mL) aufgenommen und fünfmal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden zuerst mit wässriger Natriumthiosulfat-Lösung ( $\omega = 10\%$ ), dann mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert, einrotiert und im Feinvakuum von Lösungsmittelresten befreit, um **22b** als gelbes Öl zu erhalten (3.18 g, 95 %).

DC (*n*-Hexan–Diethylether 9 : 1):  $R_f$  0.35.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  3.66 (3H, s), 3.18 (2H, t,  $J = 7.0$  Hz), 2.29 (2H, t,  $J = 7.5$  Hz), 1.84–1.77 (2H, m), 1.61 (2H, qui,  $J = 7.4$  Hz), 1.41–1.23 (12H, m).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  174.4, 51.6, 34.2, 33.7, 30.6, 29.4, 29.3, 29.2, 28.6, 25.1, 7.4. GC:  $t_R$  12.2 min. EIMS (70 eV):  $m/z$  (%) 326 (1)  $[\text{M}]^+$ , 295 (39), 200 (15), 199 (100), 167 (83), 155 (20), 149 (82), 125 (22), 111 (18), 109 (11), 107 (11), 97 (41), 95 (10), 93 (10), 87 (23), 83 (76), 81 (18), 74 (43), 71 (12), 69 (74), 67 (13), 59 (28), 57 (20), 55 (77), 43 (35), 41 (58), 39 (14), 29 (16).

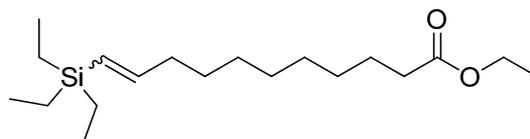
*17,18-Bis(methylthio)octadecansäuremethylester (24b)*<sup>[80a,80b]</sup>



**24b** ( $\text{C}_{21}\text{H}_{42}\text{O}_2\text{S}_2$ , 390.69 g mol<sup>-1</sup>, keine CAS)

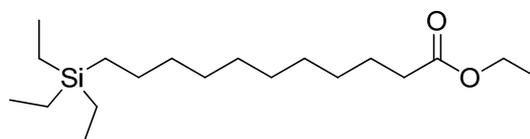
Eine Lösung von **17b** (21 mg, 0.07 mmol, 1.00 Äquiv.) in Dimethyldisulfid (Sigma-Aldrich 99 %, 2.0 mL) wurde mit einer Lösung von Iod (Alfa Aesar 99.8 %, 32 mg, 0.13 mmol, 1.77 Äquiv.) in Methyl-*tert*-butylether (0.5 mL) versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Mischung wurde mit *n*-Hexan (20 mL) verdünnt und dreimal mit Natriumthiosulfat-Lösung ( $c = 0.2$  M) gewaschen, sodass die Iodfärbung verschwand. Die organische Phase wurde über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert, einrotiert und im Feinvakuum von Lösungsmittelresten befreit, wodurch **24b** als braunes Öl erhalten wurde (23 mg, 83 %).

DC (*n*-Hexan–Ethylacetat 4 : 1):  $R_f$  0.54.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  3.65 (3H, s), 2.80 (1H, q,  $J = 9.1$  Hz), 2.70–2.61 (2H, m), 2.29 (2H, t,  $J = 7.6$  Hz), 2.13 (3H, s), 2.07 (3H, s), 1.65–1.43 (4H, m), 1.33–1.12 (24H, m).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  174.5, 51.6, 46.6, 40.0, 34.2, 33.0, 29.8, 29.7, 29.6 (2), 29.4, 29.3, 26.9, 25.1, 16.5, 13.4. GC:  $t_R$  28.3 min. EIMS (70 eV):  $m/z$  (%) 390 (36)  $[\text{M}]^+$ , 343 (13), 331 (24), 330 (64), 329 (94), 311 (11), 299 (20), 298 (55), 297 (100), 263 (13), 249 (20), 109 (14), 97 (16), 95 (25), 87 (26), 83 (21), 81 (24), 74 (22), 69 (26), 67 (19), 61 (39), 59 (10), 55 (36), 43 (17), 41 (19).

11-(Triethylsilyl)undec-10-ensäureethylester (**26c**)<sup>[81]</sup>**26c** (C<sub>19</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub>Si, 326.59 g mol<sup>-1</sup>, keine CAS)

Undec-10-ensäureethylester (**25c**, Sigma-Aldrich 97 %, 198 mg, 0.93 mmol, 1.00 Äquiv.), Bis(cycloocta-1,5-dien)di- $\mu$ -methoxydiiridium(I) (Sigma-Aldrich, 33 mg, 0.05 mmol, 0.05 Äquiv.), 2,2'-Bipyridin (Alfa Aesar 99 %, 16 mg, 0.10 mmol, 0.11 Äquiv.) und Norbornen (Sigma-Aldrich 99 %, 263 mg, 2.79 mmol, 3.00 Äquiv.) wurden unter Stickstoffatmosphäre in wasserfreiem Tetrahydrofuran (6 mL) gelöst und 5 min bei Raumtemperatur gerührt. Triethylsilan (Sigma-Aldrich 99 %, 0.45 mL, 2.82 mmol, 3.02 Äquiv.) wurde zugetropft und die Mischung 48 h bei 40 °C gerührt. Nach dem Abrotieren des Lösungsmittels wurde die Verbindung säulenchromatographisch aufgereinigt (*n*-Hexan–Diethylether 4 : 1), wodurch die beiden diastereomeren Vinylsilane **26c** als (*E/Z*)-Mischung erhalten wurden (225 mg, 74 %).

DC (*n*-Hexan–Diethylether 4 : 1):  $R_f$  0.54. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  6.35 (0.2H, dt,  $J = 14.3, 7.3$  Hz, *Z*), 6.01 (0.7H, dt,  $J = 18.7, 6.3$  Hz, *E*), 5.51 (0.7H, d,  $J = 18.7$  Hz, *E*), 5.37 (0.3H, d,  $J = 14.1$  Hz, *Z*), 4.11 (2H, q,  $J = 7.1$  Hz), 2.27 (2H, t,  $J = 7.5$  Hz), 2.12–2.04 (2H, m), 1.62–1.58 (2H, m), 1.43–1.20 (13H, m), 0.91 (9H, t,  $J = 7.8$  Hz), 0.62–0.49 (6H, m). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  174.0, 150.4 (*Z*), 148.9 (*E*), 125.6 (*E*), 125.1 (*Z*), 60.3, 37.2 (*E*), 34.5 (*E*), 34.2 (*Z*), 29.9 (*Z*), 29.4, 29.3 (2), 29.2, 28.9, 25.1, 14.4, 7.7 (*Z*), 7.5 (*E*), 4.8 (*Z*), 3.6 (*E*). <sup>29</sup>Si-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  -1.8 (*E*), -2.8 (*Z*). GC:  $t_R$  18.2 (*Z*), 17.5 min (*E*). EIMS (70 eV, *Z*):  $m/z$  (%) 326 (1) [M]<sup>+</sup>, 298 (30), 297 (100), 281 (12), 269 (10), 131 (47), 115 (6), 103 (38), 87 (16), 75 (12), 59 (14).  $dr(E : Z)$  2.9 : 1.

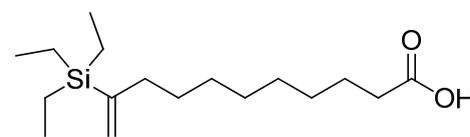
11-(Triethylsilyl)undecansäureethylester (**27c**)**27c** (C<sub>19</sub>H<sub>40</sub>O<sub>2</sub>Si, 328.61 g mol<sup>-1</sup>, keine CAS)

**26c** (81 mg, 0.25 mmol, 1.00 Äquiv.) und Palladium auf Aktivkohle (Sigma-Aldrich  $\omega = 10$  %, 33 mg, 0.13 Äquiv.) wurden im Glaseinsatz des Autoklaven in Diethylether (5 mL) suspendiert und 7 h lang unter einem Wasserstoffdruck von 75 bar bei Raumtemperatur gerührt. Der Katalysator wurde abfiltriert, das Filtrat am Rotationsverdampfer eingengt und

im Feinvakuum von Lösungsmittelresten befreit, wodurch **27c** als farbloses Öl erhalten wurde (82 mg, > 99 %).

DC (*n*-Hexan–Ethylacetat 4 : 1):  $R_f$  0.58.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  4.11 (2H, q,  $J = 7.1$  Hz), 2.27 (2H, t,  $J = 7.6$  Hz), 1.64–1.55 (2H, m), 1.33–1.18 (17H, m), 0.91 (9H, t,  $J = 7.9$  Hz), 0.48 (8H, q,  $J = 7.9$  Hz).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  174.0, 60.2, 34.5, 34.1, 29.7, 29.6, 29.4 (2), 29.3, 25.1, 24.0, 14.4, 11.5, 7.6, 3.5.  $^{29}\text{Si-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  6.7. GC:  $t_R$  18.6 min. EIMS (70 eV):  $m/z$  (%) 328 (< 1)  $[\text{M}]^+$ , 301 (11), 300 (38), 299 (100), 241 (11), 131 (10), 115 (14), 103 (21), 87 (25), 59 (15).

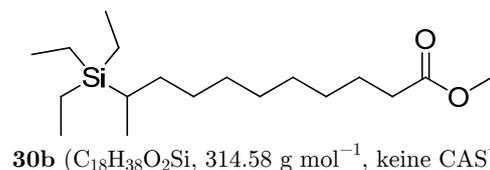
10-(Triethylsilyl)undec-10-ensäure (**29a**)<sup>[82]</sup>



**29a** ( $\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{Si}$ , 298.54 g mol<sup>-1</sup>, keine CAS)

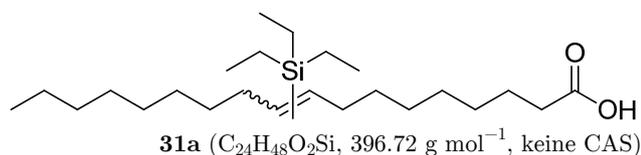
Eine Lösung von Undec-10-ensäure (**28a**, Alfa Aesar 96 %, 96 mg, 0.53 mmol, 1.00 Äquiv.) in wasserfreiem Dichlormethan (1 mL) wurde unter Stickstoffatmosphäre auf 0 °C gekühlt. Triethylsilan (Sigma-Aldrich 99 %, 0.10 mL, 0.63 mmol, 1.19 Äquiv.) wurde zugetropft. Sofort nach Zugabe einer Mikrospatelspitze Pentamethylcyclopentadienyltris(acetonitril)ruthenium(II)-hexafluorophosphat (Strem 98 %) wurde das Eisbad entfernt und die Mischung 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Abrotieren des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (*n*-Hexan–Diethylether–Essigsäure 80 : 20 : 1), wodurch **29a** als farbloses Öl erhalten wurde (123 mg, 78 %).

DC (*n*-Hexan–Diethylether–Essigsäure 80 : 20 : 1):  $R_f$  0.25.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  11.59 (1H, brs), 5.62 (1H, s), 5.28 (1H, s), 2.35 (2H, t,  $J = 7.5$  Hz), 2.07 (2H, t,  $J = 7.6$  Hz), 1.68–1.59 (2H, m), 1.44–1.24 (10H, m), 0.93 (9H, t,  $J = 7.8$  Hz), 0.60 (6H, q,  $J = 8.0$  Hz).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  180.8, 149.3, 125.1, 36.5, 34.3, 29.7, 29.5, 29.4, 29.2, 29.0, 24.8, 7.5, 3.1.  $^{29}\text{Si-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.6. GC (derivatisiert):  $t_R$  15.5 min. EIMS (70 eV, derivatisiert):  $m/z$  (%) 312 (< 1)  $[\text{M}]^+$ , 285 (14), 284 (46), 283 (100), 281 (13), 118 (12), 117 (87), 115 (13), 103 (18), 89 (25), 87 (36), 59 (34), 55 (10).

10-(Triethylsilyl)undecansäuremethylester (**30b**)

**29b** (60 mg, 0.19 mmol, 1.00 Äquiv.) und Palladium auf Aktivkohle (Sigma-Aldrich  $\omega = 10 \%$ , 36 mg, 0.18 Äquiv.) wurden im Glaseinsatz des Autoklaven in Diethylether (5 mL) suspendiert und 23 h lang unter einem Wasserstoffdruck von 75 bar bei Raumtemperatur gerührt. Der Katalysator wurde abfiltriert, das Filtrat am Rotationsverdampfer eingengt und im Feinvakuum von Lösungsmittelresten befreit, wodurch **30b** als farbloses Öl erhalten wurde (40 mg, 66 %).

DC (*n*-Hexan–Ethylacetat 4 : 1):  $R_f$  0.60.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  3.66 (3H, s), 2.30 (2H, t,  $J = 7.6 \text{ Hz}$ ), 1.66–1.56 (2H, m), 1.48–1.05 (13H, m), 0.93 (12H, t,  $J = 7.7 \text{ Hz}$ ), 0.52 (6H, q,  $J = 8.0 \text{ Hz}$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  174.5, 51.6, 34.3, 32.0, 29.8, 29.6, 29.4, 29.3, 28.8, 25.1, 16.7, 14.4, 7.9, 2.4.  $^{29}\text{Si-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.0. GC:  $t_R$  15.9 min. EIMS (70 eV):  $m/z$  (%) 314 (< 1)  $[\text{M}]^+$ , 286 (28), 285 (100), 202 (15), 201 (82), 188 (10), 117 (26), 115 (58), 87 (59), 59 (30), 55 (12).

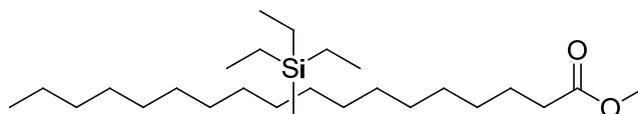
Mischung regioisomerer 9- und 10-(Triethylsilyl)octadec-9-ensäure (**31a**)<sup>[82]</sup>

Eine Lösung von **18a** (Alfa Aesar 98 %, 90 mg, 0.32 mmol, 1.00 Äquiv.) in wasserfreiem Dichlormethan (1 mL) wurde unter Stickstoffatmosphäre auf 0 °C gekühlt. Triethylsilan (Sigma-Aldrich 99 %, 0.06 mL, 0.38 mmol, 1.17 Äquiv.) wurde zugetropft. Sofort nach Zugabe von Pentamethylcyclopentadienyltris(acetonitril)ruthenium(II)-hexafluorophosphat (Strem 98 %, 5 mg, 0.01 mmol, 0.03 Äquiv.) wurde das Eisbad entfernt und die Mischung 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Abrotieren des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (*n*-Hexan–Diethylether–Essigsäure 80 : 20 : 1), wodurch das Säuregemisch **31a** nach Entfernen von Lösungsmittelresten im Feinvakuum als hellgelbes Öl erhalten wurde (103 mg, 81 %).

DC (*n*-Hexan–Diethylether–Essigsäure 80 : 20 : 1):  $R_f$  0.20.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  11.51 (1H, brs), 5.97 (1H, t,  $J = 7.2 \text{ Hz}$ ), 2.34 (2H, t,  $J = 7.4 \text{ Hz}$ ), 2.09–2.03 (2H, m), 1.98

(2H, brs), 1.69–1.59 (2H, m), 1.40–1.20 (20H, m), 0.95–0.87 (12H, m), 0.64 (6H, q,  $J = 7.9$  Hz).  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  180.7 (2), 144.3, 144.0, 136.4, 136.1, 38.6, 38.5, 34.3, 32.3, 32.2, 32.1, 31.3, 31.2, 30.3 (2), 29.7 (2), 29.6, 29.5 (2), 29.4, 29.3 (2), 29.2, 24.8, 22.9, 14.3, 7.8, 4.4.  $^{29}\text{Si}$ -NMR (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.2. GC (derivatisiert):  $t_{\text{R}}$  26.6 min. EIMS (70 eV, derivatisiert):  $m/z$  (%) 410 (9)  $[\text{M}]^+$ , 383 (42), 382 (95), 381 (100), 379 (20), 350 (10), 349 (30), 253 (7), 201 (17), 135 (14), 121 (14), 117 (95), 115 (37), 105 (15), 103 (43), 95 (19), 89 (31), 87 (81), 81 (20), 75 (14), 69 (13), 67 (17), 59 (58), 57 (11), 55 (18), 43 (18).

Mischung regioisomerer 9- und 10-(Triethylsilyl)octadecansäuremethylester (**32b**)

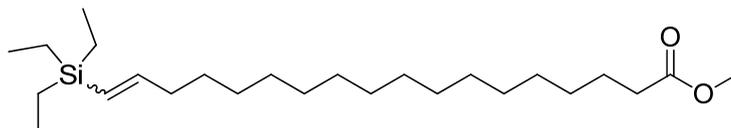


**32b** ( $\text{C}_{25}\text{H}_{52}\text{O}_2\text{Si}$ ,  $412.76 \text{ g mol}^{-1}$ , keine CAS)

**31b** (38 mg, 0.09 mmol, 1.00 Äquiv.) und Palladium auf Aktivkohle (Sigma-Aldrich  $\omega = 10$  %, 15 mg, 0.15 Äquiv.) wurden im Glaseinsatz des Autoklaven in Diethylether (5 mL) suspendiert und 18 h lang unter einem Wasserstoffdruck von 75 bar bei Raumtemperatur gerührt. Der Katalysator wurde abfiltriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer eingengt. Das so erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (*n*-Hexan–Diethylether 9 : 1), wodurch **32b** als gelbes Öl erhalten wurde (11 mg, 29 %).

DC (*n*-Hexan–Diethylether 4 : 1):  $R_{\text{f}}$  0.55.  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  3.66 (3H, s), 2.30 (2H, t,  $J = 7.6$  Hz), 1.66–1.56 (2H, m), 1.39–1.17 (27H, m), 0.95–0.83 (12H, m), 0.53 (6H, q,  $J = 7.9$  Hz).  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  174.5, 51.6, 34.3, 32.1, 30.2 (2), 30.1, 29.8, 29.7, 29.6, 29.5 (2), 29.4 (2), 29.3, 25.1, 22.8 (2), 14.3, 8.0, 3.1.  $^{29}\text{Si}$ -NMR (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.9. GC:  $t_{\text{R}}$  26.5 min. EIMS (70 eV):  $m/z$  (%) 412 (2)  $[\text{M}]^+$ , 385 (20), 384 (62), 383 (99), 381 (12), 203 (10), 202 (32), 201 (100), 188 (37), 173 (21), 147 (12), 117 (40), 116 (14), 115 (87), 97 (13), 89 (10), 88 (11), 87 (84), 83 (15), 74 (14), 69 (15), 59 (38), 57 (10), 55 (17), 43 (11).

18-(Triethylsilyl)octadec-17-ensäuremethylester (**33b**)<sup>[81]</sup>



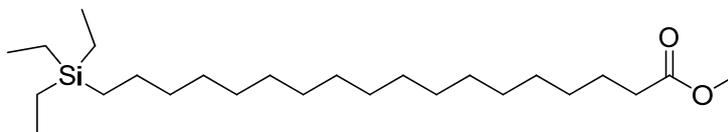
**33b** ( $\text{C}_{25}\text{H}_{50}\text{O}_2\text{Si}$ ,  $410.75 \text{ g mol}^{-1}$ , keine CAS)

**17b** (41 mg, 0.14 mmol, 1.00 Äquiv.), Bis(cycloocta-1,5-dien)di- $\mu$ -methoxydiiridium(I) (Sigma-Aldrich, 5 mg, 0.01 mmol, 0.05 Äquiv.), 2,2'-Bipyridin (Alfa Aesar 99 %, 3 mg, 0.02 mmol, 0.14 Äquiv.) und Norbornen (Sigma-Aldrich 99 %, 40 mg, 0.43 mmol, 3.08 Äquiv.) wurden unter Stickstoffatmosphäre in wasserfreiem Tetrahydrofuran (1 mL)

gelöst und 5 min bei Raumtemperatur gerührt. Triethylsilan (Sigma-Aldrich 99 %, 0.07 mL, 0.44 mmol, 3.18 Äquiv.) wurde zugetropft und die Mischung 2 h bei 40 °C gerührt. Nach dem Abrotieren des Lösungsmittels wurde die Verbindung säulenchromatographisch aufgereinigt (*n*-Hexan–Diethylether 9 : 1), wodurch die beiden diastereomeren Vinylsilane **33b** als (*E/Z*)-Mischung erhalten wurden (41 mg, 72 %).

DC (*n*-Hexan–Diethylether 9 : 1):  $R_f$  0.37.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  6.37 (0.9H, dt,  $J = 14.4, 7.3$  Hz, *Z*), 6.02 (0.1H, dt,  $J = 18.7, 6.3$  Hz, *E*), 5.52 (0.1H, dt,  $J = 18.6, 1.4$  Hz, *E*), 5.38 (0.9H, dt,  $J = 14.2, 1.2$  Hz, *Z*), 3.66 (3H, s), 2.30 (2H, t,  $J = 7.6$  Hz), 2.14–2.06 (2H, m), 1.65–1.58 (2H, m), 1.38–1.22 (24H, m), 0.94 (9H, t,  $J = 7.9$  Hz), 0.63–0.51 (6H, m).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  174.5, 150.5 (*Z*), 149.0 (*E*), 125.6 (*E*), 125.0 (*Z*), 51.6, 37.2 (*E*), 34.3, 29.9, 29.8, 29.7, 29.6 (2), 29.4, 29.3, 25.1, 7.7 (*Z*), 7.5 (*E*), 4.9 (*Z*), 3.7 (*E*).  $^{29}\text{Si-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  –1.8 (*E*), –2.8 (*Z*). GC:  $t_R$  27.6 (*Z*), 27.4 min (*E*). EIMS (70 eV, *Z*):  $m/z$  (%) 410 (< 1)  $[\text{M}]^+$ , 383 (19), 382 (61), 381 (100), 379 (12), 117 (59), 115 (13), 89 (16), 87 (27), 74 (11), 59 (16).  $dr(E : Z)$  0.3 : 1.

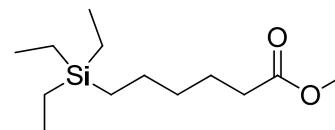
#### 18-(Triethylsilyl)octadecansäuremethylester (**34b**)



**34b** ( $\text{C}_{25}\text{H}_{52}\text{O}_2\text{Si}$ , 412.76 g mol $^{-1}$ , keine CAS)

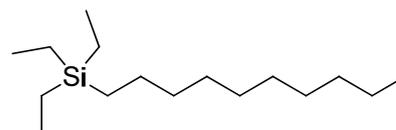
**33b** (25 mg, 0.06 mmol, 1.00 Äquiv.) und Palladium auf Aktivkohle (Sigma-Aldrich  $\omega = 10$  %, 11 mg, 0.17 Äquiv.) wurden im Glaseinsatz des Autoklaven in Diethylether (3 mL) suspendiert und 7 h lang unter einem Wasserstoffdruck von 75 bar bei Raumtemperatur gerührt. Der Katalysator wurde abfiltriert, das Filtrat am Rotationsverdampfer eingengt und im Feinvakuum von Lösungsmittelresten befreit, wodurch **34b** als farbloses Öl erhalten wurde (23 mg, 92 %).

DC (*n*-Hexan–Diethylether 9 : 1):  $R_f$  0.41.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  3.66 (3H, s), 2.30 (2H, t,  $J = 7.5$  Hz), 1.66–1.55 (2H, m), 1.25 (30H, brs), 0.95–0.85 (9H, m), 0.49 (6H, q,  $J = 7.9$  Hz).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  174.5, 51.6, 34.3, 34.1, 29.8, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 25.1, 24.0, 11.5, 7.6, 3.5.  $^{29}\text{Si-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  6.7. GC:  $t_R$  27.5 min. EIMS (70 eV):  $m/z$  (%) 412 (< 1)  $[\text{M}]^+$ , 385 (14), 384 (49), 383 (100), 201 (15), 117 (23), 115 (19), 87 (39), 74 (13), 59 (19).

6-(Triethylsilyl)hexansäuremethylester (**36b**)**36b** (C<sub>13</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>Si, 244.45 g mol<sup>-1</sup>, keine CAS)

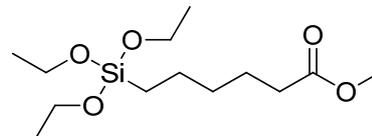
WILKINSON-Katalysator (Umicore, 5 mg, 0.01 mmol, 0.01 Äquiv.), Hex-5-ensäuremethylester (**35b**, TCI 97 %, 65 mg, 0.51 mmol, 1.00 Äquiv.) und Triethylsilan (Sigma-Aldrich 99 %, 105 mg, 0.90 mmol, 1.78 Äquiv.) wurden in einer Glovebox unter Stickstoffatmosphäre 18 h bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde ein Aliquot entnommen, mit Aceton verdünnt und gaschromatographisch analysiert.

GC:  $t_R$  8.0 min. EIMS (70 eV):  $m/z$  (%) 244 (11) [M]<sup>+</sup>, 202 (21), 201 (100), 117 (37), 115 (53), 103 (24), 89 (26), 87 (52), 75 (18), 61 (16), 59 (34), 55 (32).

Decyltriethylsilan (**38**)**38** (C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>Si, 256.54 g mol<sup>-1</sup>, CAS 18408-00-9)

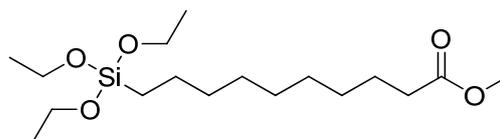
WILKINSON-Katalysator (Umicore, 21 mg, 0.02 mmol, 0.01 Äquiv.), Dec-1-en (**37**, Sigma-Aldrich 94 %, 295 mg, 2.10 mmol, 1.00 Äquiv.) und Triethylsilan (Sigma-Aldrich 99 %, 304 mg, 2.61 mmol, 1.24 Äquiv.) wurden in einer Glovebox unter Stickstoffatmosphäre 46 h bei 95 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde ein Aliquot entnommen, mit Aceton verdünnt und gaschromatographisch analysiert.

DC (*n*-Hexan–Ethylacetat 8 : 1):  $R_f$  0.75. <sup>29</sup>Si-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  6.7. GC:  $t_R$  9.6 min. EIMS (70 eV):  $m/z$  (%) 256 (< 1) [M]<sup>+</sup>, 229 (12), 228 (47), 227 (100), 199 (33), 115 (29), 87 (57), 59 (19), 43 (20), 41 (16), 29 (11).

6-(Triethoxysilyl)hexansäuremethylester (**39b**)**39b** (C<sub>13</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub>Si, 292.44 g mol<sup>-1</sup>, keine CAS)

**35b** (TCI 97 %, 273 mg, 2.13 mmol, 1.00 Äquiv.), WILKINSON-Katalysator (Umicore, 29 mg, 0.03 mmol, 0.01 Äquiv.) und Triethoxysilan (Alfa Aesar 96 %, 403 mg, 2.45 mmol, 1.15 Äquiv.) wurden in einer Glovebox unter Stickstoffatmosphäre 21 h bei 80 °C gerührt. Säulenchromatographische Aufreinigung (*n*-Hexan–Ethylacetat 4 : 1) ergab **39b** als farbloses Öl (491 mg, 79 %).

DC (*n*-Hexan–Ethylacetat 8 : 1): *R<sub>f</sub>* 0.38. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 3.79 (6H, qd, *J* = 6.9, 0.7 Hz), 3.64 (3H, s), 2.28 (2H, t, *J* = 7.5 Hz), 1.65–1.57 (2H, m), 1.45–1.30 (4H, m), 1.20 (9H, td, *J* = 7.1, 0.7 Hz), 0.63–0.59 (2H, m). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 174.4, 58.4, 51.5, 34.1, 32.7, 24.7, 22.6, 18.4, 10.4. <sup>29</sup>Si-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ -45.0. GC: *t<sub>R</sub>* 9.2 min. EIMS (70 eV): *m/z* (%) 292 (< 1) [M]<sup>+</sup>, 261 (48), 246 (69), 236 (14), 231 (35), 221 (29), 217 (100), 215 (42), 203 (57), 201 (23), 193 (46), 189 (51), 179 (11), 175 (50), 169 (12), 167 (14), 163 (69), 159 (44), 157 (14), 149 (60), 145 (46), 141 (18), 139 (16), 135 (63), 131 (39), 129 (30), 127 (24), 119 (67), 115 (21), 113 (17), 111 (32), 107 (62), 103 (53), 101 (31), 99 (18), 97 (18), 93 (50), 91 (59), 85 (11), 79 (66), 77 (53), 69 (44), 63 (63), 59 (66), 55 (67), 45 (51), 41 (45), 39 (17), 29 (57), 15 (12).

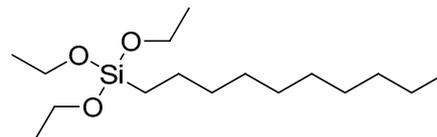
10-(Triethoxysilyl)decansäuremethylester (**40b**)**40b** (C<sub>17</sub>H<sub>36</sub>O<sub>5</sub>Si, 348.55 g mol<sup>-1</sup>, keine CAS)

**2b** (315 mg, 1.71 mmol, 1.00 Äquiv.), WILKINSON-Katalysator (Umicore, 18 mg, 0.02 mmol, 0.01 Äquiv.) und Triethoxysilan (Alfa Aesar 96 %, 376 mg, 2.29 mmol, 1.34 Äquiv.) wurden in einer Glovebox unter Stickstoffatmosphäre 6 h bei 80 °C gerührt. Säulenchromatographische Aufreinigung (*n*-Hexan–Ethylacetat 4 : 1) ergab **40b** als farbloses Öl (496 mg, 83 %).

DC (*n*-Hexan–Ethylacetat 8 : 1): *R<sub>f</sub>* 0.41. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 3.80 (6H, q, *J* = 6.9 Hz), 3.65 (3H, s), 2.28 (2H, t, *J* = 7.6 Hz), 1.63–1.56 (2H, m), 1.43–1.19 (21H, m), 0.63–0.59 (2H, m). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 174.4, 58.4, 51.5, 34.2, 33.3, 29.4 (2), 29.3 (2), 25.1, 22.9, 18.4, 10.5. <sup>29</sup>Si-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ -44.6. GC: *t<sub>R</sub>* 13.2 min. EIMS

(70 eV):  $m/z$  (%) 348 (< 1)  $[M]^+$ , 317 (14), 303 (27), 302 (36), 259 (14), 250 (14), 249 (61), 236 (12), 164 (22), 163 (100), 149 (10), 135 (20), 119 (54), 107 (18), 91 (15), 79 (26), 74 (24), 63 (13), 59 (19), 55 (24), 43 (16), 41 (14).

*Decyltriethoxysilan (41)*

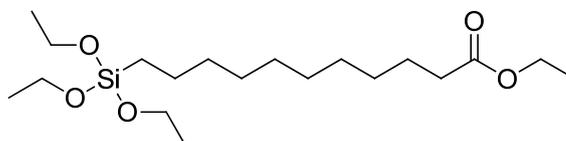


**41** ( $C_{16}H_{36}O_3Si$ , 304.54 g mol<sup>-1</sup>, CAS 2943-73-9)

WILKINSON-Katalysator (Umicore, 26 mg, 0.03 mmol, 0.01 Äquiv.), **37** (Sigma-Aldrich 94 %, 312 mg, 2.22 mmol, 1.00 Äquiv.) und Triethoxysilan (Alfa Aesar 96 %, 610 mg, 3.71 mmol, 1.67 Äquiv.) wurden in einer Glovebox unter Stickstoffatmosphäre 16 h bei 80 °C gerührt. Säulenchromatographische Aufreinigung (*n*-Hexan–Ethylacetat 4 : 1) ergab **41** als farbloses Öl (615 mg, 91 %).

DC (*n*-Hexan–Ethylacetat 8 : 1):  $R_f$  0.60. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 3.81 (6H, q,  $J = 6.9$  Hz), 1.44–1.20 (25H, m), 0.87 (3H, t,  $J = 6.8$  Hz), 0.64–0.60 (2H, m). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 58.4, 33.3, 32.1, 29.8, 29.7, 29.5, 29.4, 22.9, 22.8, 18.4, 14.2, 10.5. <sup>29</sup>Si-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ -44.5. GC:  $t_R$  9.6 min. EIMS (70 eV):  $m/z$  (%) 304 (40)  $[M]^+$ , 289 (18), 259 (73), 245 (31), 213 (17), 201 (29), 191 (14), 187 (50), 178 (10), 173 (16), 163 (100), 159 (71), 157 (24), 155 (10), 149 (84), 147 (60), 143 (42), 141 (23), 135 (81), 133 (58), 129 (52), 127 (31), 119 (87), 115 (30), 113 (16), 107 (82), 103 (73), 99 (34), 97 (14), 91 (86), 85 (17), 83 (15), 79 (76), 73 (68), 69 (29), 67 (15), 63 (87), 55 (76), 47 (13), 45 (60), 43 (87), 39 (40), 29 (87).

*11-(Triethoxysilyl)undecansäureethylester (42c)*

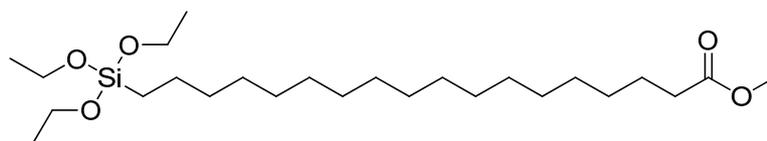


**42c** ( $C_{19}H_{40}O_5Si$ , 376.60 g mol<sup>-1</sup>, CAS 4267-55-4)

WILKINSON-Katalysator (Umicore, 8 mg, 0.01 mmol, 0.01 Äquiv.) wurde unter Stickstoffatmosphäre in Triethoxysilan (Alfa Aesar 96 %, 169 mg, 1.03 mmol, 1.18 Äquiv.) suspendiert, auf 0 °C gekühlt und tropfenweise mit **25c** (Sigma-Aldrich 97 %, 185 mg, 0.87 mmol, 1.00 Äquiv.) versetzt. Die Mischung wurde über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend 3 h bei 100 °C gerührt. Säulenchromatographie (*n*-Hexan–Diethylether 4 : 1) ergab **42c** als gelbes Öl (61 mg, 19 %).

DC (*n*-Hexan–Diethylether 4 : 1):  $R_f$  0.43.  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  174.0, 60.3, 58.4, 34.5, 33.3, 29.8, 29.6, 29.4 (2), 29.3, 25.1, 22.9, 18.4, 14.4, 10.5.  $^{29}\text{Si}$ -NMR (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  –44.5. GC:  $t_R$  17.4 min. EIMS (70 eV):  $m/z$  (%) 376 (< 1)  $[\text{M}]^+$ , 332 (12), 331 (45), 330 (37), 264 (12), 263 (63), 189 (14), 164 (13), 163 (100), 135 (10), 119 (26), 79 (10).

18-(Triethoxysilyl)octadecansäuremethylester (**43b**)

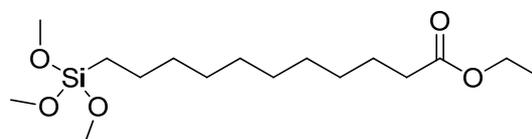


**43b** ( $\text{C}_{25}\text{H}_{52}\text{O}_5\text{Si}$ ,  $460.76 \text{ g mol}^{-1}$ , keine CAS)

Eine Mischung von WILKINSON-Katalysator (Umicore, 5 mg, 0.01 mmol, 0.01 Äquiv.) und **17b** (155 mg, 0.52 mmol, 1.00 Äquiv.) wurde unter Stickstoffatmosphäre auf 0 °C gekühlt. Triethoxysilan (Alfa Aesar 96 %, 0.12 mL, 0.65 mmol, 1.24 Äquiv.) wurde zugetropft, die Mischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt, dann 3 h bei 80 °C und anschließend weitere 2 h bei 100 °C gerührt. Säulenchromatographische Aufreinigung (*n*-Hexan–Diethylether 4 : 1) ergab **43b** als weißen Feststoff (32 mg, 13 %).

DC (*n*-Hexan–Diethylether 4 : 1):  $R_f$  0.58.  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  3.81 (6H, q,  $J = 7.0 \text{ Hz}$ ), 3.66 (3H, s), 2.29 (2H, t,  $J = 7.5 \text{ Hz}$ ), 1.65–1.56 (2H, m), 1.42–1.20 (37H, m), 0.64–0.60 (2H, m).  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  174.5, 58.4, 51.6, 34.3, 33.3, 29.8, 29.7 (2), 29.6, 29.4, 29.3, 25.1, 22.9, 18.4, 10.5. GC:  $t_R$  27.1 min. EIMS (70 eV):  $m/z$  (%) 460 (4)  $[\text{M}]^+$ , 429 (15), 417 (19), 416 (10), 415 (31), 414 (33), 305 (16), 251 (10), 250 (29), 249 (92), 236 (42), 165 (11), 164 (27), 163 (100), 149 (10), 135 (17), 119 (46), 107 (12), 91 (11), 87 (10), 79 (12), 74 (18), 55 (13).

11-(Trimethoxysilyl)undecansäureethylester (**44c**)

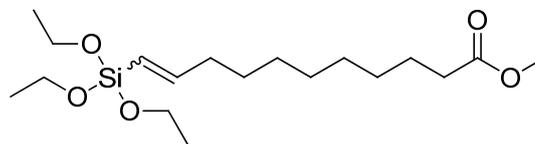


**44c** ( $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{O}_5\text{Si}$ ,  $334.52 \text{ g mol}^{-1}$ , CAS 1432737-52-4)

WILKINSON-Katalysator (Umicore, 9 mg, 0.01 mmol, 0.01 Äquiv.) wurde unter Stickstoffatmosphäre in Trimethoxysilan (Sigma-Aldrich 95 %, 144 mg, 1.18 mmol, 1.24 Äquiv.) suspendiert und auf 0 °C gekühlt. **25c** (Sigma-Aldrich 97 %, 202 mg, 0.95 mmol, 1.00 Äquiv.) wurde tropfenweise zugegeben, die Mischung auf Raumtemperatur erwärmt und 3 h bei 100 °C gerührt. Säulenchromatographie (*n*-Hexan–Diethylether 4 : 1) ergab **44c** als in gängigen Lösungsmitteln unlösliches, farbloses Öl (17 mg, 5 %).

DC (*n*-Hexan–Diethylether 4 : 1):  $R_f$  0.33. GC:  $t_R$  14.5 min. EIMS (70 eV):  $m/z$  (%) 334 (< 1)  $[M]^+$ , 302 (27), 289 (24), 221 (36), 203 (17), 161 (13), 122 (10), 121 (100), 91 (31).

11-(Triethoxysilyl)undec-10-ensäuremethylester (**45b**)<sup>[83]</sup>

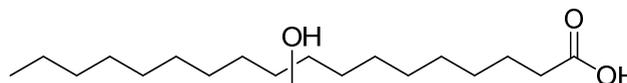


**45b** ( $C_{18}H_{36}O_5Si$ ,  $360.56 \text{ g mol}^{-1}$ , keine CAS)

WILKINSON-Katalysator (Umicore, 7 mg, 0.01 mmol, 0.01 Äquiv.) wurde unter Stickstoffatmosphäre in Triethoxysilan (Alfa Aesar 96 %, 151 mg, 0.92 mmol, 1.24 Äquiv.) suspendiert und auf 0 °C gekühlt. Undec-10-ensäuremethylester (**28b**, abcr 98 %, 145 mg, 0.74 mmol, 1.00 Äquiv.) wurde zugetropft, langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 48 h weitergerührt. Es wurde ein Aliquot entnommen, mit Aceton verdünnt und gaschromatographisch analysiert.

GC:  $t_R$  15.5 (*Z*), 15.0 min (*E*). EIMS (70 eV, *Z*):  $m/z$  (%) 360 (1)  $[M]^+$ , 329 (14), 315 (25), 314 (39), 271 (12), 257 (14), 249 (25), 218 (14), 217 (24), 189 (12), 164 (14), 163 (100), 149 (16), 147 (10), 135 (13), 119 (36), 107 (12), 91 (11), 79 (14), 55 (10).  $dr(E : Z)$  1.3 : 1.

Mischung regioisomerer 9- und 10-Hydroxyoctadecansäure (**46a**)<sup>[84,31e]</sup>



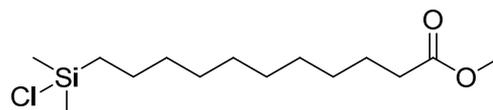
**46a** ( $C_{18}H_{36}O_3$ ,  $300.48 \text{ g mol}^{-1}$ , keine CAS)

Eine Lösung von Natriumborhydrid (Merck 98 %, 0.78 g, 20.51 mmol, 0.41 Äquiv.) in Bis(2-methoxyethyl)ether (70 mL) wurde unter Stickstoffatmosphäre auf 0 °C gekühlt und mit **1b** (Sigma-Aldrich 70 %, 17.0 mL, 50.11 mmol, 1.00 Äquiv.) versetzt. Zu dieser Mischung wurde Bortrifluoriddiethyletherat (Merck, 3.4 mL, 27.55 mmol, 0.55 Äquiv.) getropft, auf Raumtemperatur erwärmt und 3 h gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel bei 60 °C im Feinvakuum abdestilliert, der Rückstand in Wasser (16 mL) und Ethanol (107 mL) gelöst, mit Natriumhydroxid (Carl Roth 99 %, 5.33 g, 133.35 mmol, 2.66 Äquiv.) versetzt und bei 60 °C bis zur Bildung einer klaren Lösung gerührt. Die Mischung wurde auf 0 °C abgekühlt, tropfenweise mit Wasserstoffperoxid (Merck  $\omega = 30$  %, 12.7 mL, 124.31 mmol, 2.48 Äquiv.) versetzt und 16 h unter Rückfluss erhitzt. Die Mischung wurde mit Wasser (270 mL) verdünnt, mit rauchender Salzsäure (VWR 37 %, 14 mL) angesäuert und dreimal mit Diethylether ausgeschüttelt. Die organischen Phasen wurden vereint, mit verdünnter Salzsäure ( $c = 0.6 \text{ M}$ ) gewaschen, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, filtriert und einrotiert.

Zweimalige säulenchromatographische Reinigung (Dichlormethan–Methanol 95 : 5, Diethylether–*n*-Hexan–Essigsäure 90 : 10 : 1) lieferte **46a** als weißen Feststoff (1.78 g, 12 %).

Smp. 80 °C. DC (Diethylether–*n*-Hexan–Essigsäure 90 : 10 : 1):  $R_f$  0.51.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  3.58 (1H, brs), 2.34 (2H, t,  $J = 7.4$  Hz), 1.69–1.57 (2H, m), 1.50–1.18 (26H, m), 0.88 (3H, t,  $J = 6.2$  Hz).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  174.4, 72.2, 37.6, 37.5, 34.1, 32.0, 29.9, 29.8, 29.7, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3 (2), 29.1 (2), 25.8, 25.7, 24.8, 22.8, 14.3. GC (zweifach silyliert):  $t_R$  24.7 min. EIMS (70 eV, zweifach silyliert):  $m/z$  (%) 444 (< 1)  $[\text{M}]^+$ , 429 (19), 414 (10), 413 (27), 359 (14), 339 (19), 333 (12), 332 (31), 331 (78), 319 (16), 318 (36), 317 (100), 302 (10), 288 (16), 230 (16), 229 (74), 217 (31), 216 (13), 215 (62), 204 (23), 187 (15), 147 (17), 129 (35), 117 (12), 109 (10), 103 (19), 97 (11), 83 (23), 81 (11), 75 (66), 74 (10), 73 (93), 69 (22), 67 (10), 55 (19), 43 (10).

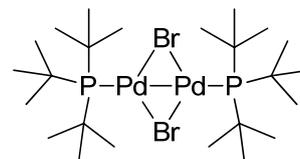
11-(Chlordimethylsilyl)undecansäuremethylester (**47b**)<sup>[85,50b,52e]</sup>



**47b** ( $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{ClO}_2\text{Si}$ , 292.92 g mol $^{-1}$ , CAS 53749-38-5)

Hexachloridoplatin(IV)-säure-Hexahydrat (Umicore, 0.12 g, 0.23 mmol, 0.01 Äquiv.) wurde im Feinvakuum 2 h bei 160 °C getrocknet. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde dazu unter Stickstoffatmosphäre eine Mischung aus Undec-10-ensäuremethylester (**25b**, Merck 96 %, 4.43 g, 22.32 mmol, 1.00 Äquiv.) und Chlordimethylsilan (abcr 97 %, 3.7 mL, 27.33 mmol, 1.22 Äquiv.) gegeben und 18 h bei 40 °C gerührt. Überschüssiges Chlordimethylsilan wurde im Feinvakuum entfernt und der Rückstand einer zweimaligen Kugelrohrdestillation (0.01 mbar, Ofentemperatur 160 °C) unterworfen, wodurch **47b** als bräunliche Flüssigkeit erhalten wurde (2.10 g, 32 %).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  3.65 (3H, s), 2.29 (2H, t,  $J = 7.5$  Hz), 1.64–1.57 (2H, m), 1.43–1.23 (14H, m), 0.82–0.78 (2H, m), 0.39 (6H, s).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  174.5, 51.6, 34.2, 33.1, 29.6, 29.4, 29.3 (2), 25.1, 23.1, 19.1, 1.8. GC:  $t_R$  12.0 min. EIMS (70 eV):  $m/z$  (%) 292 (11)  $[\text{M}]^+$ , 279 (37), 278 (19), 277 (78), 263 (17), 261 (30), 249 (22), 235 (17), 193 (13), 182 (12), 181 (79), 180 (31), 179 (100), 168 (16), 167 (10), 166 (42), 149 (12), 143 (22), 130 (14), 129 (10), 123 (11), 121 (19), 119 (10), 111 (45), 109 (82), 98 (11), 97 (26), 96 (12), 95 (91), 94 (30), 93 (94), 87 (73), 83 (23), 81 (25), 79 (39), 75 (19), 74 (85), 69 (35), 67 (22), 65 (27), 63 (15), 59 (52), 57 (11), 56 (17), 55 (87), 43 (42), 42 (14), 41 (46), 39 (13), 29 (15).

*Di-μ-bromobis(tri-tert-butylphosphino)dipalladium(I)* (**48**)<sup>[90]</sup>

**48** (C<sub>24</sub>H<sub>54</sub>Br<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub>, 777.28 g mol<sup>-1</sup>, CAS 185812-86-6)

Eine Suspension von Dibromo(cycloocta-1,5-dien)palladium(II) (Sigma-Aldrich, 0.68 g, 1.82 mmol, 1.00 Äquiv.) in wasserfreiem Toluol (2.5 mL) wurde unter Argonatmosphäre auf 0 °C gekühlt, tropfenweise mit einer Lösung von Tri-*tert*-butylphosphin (Sigma-Aldrich 98 %, 0.46 g, 2.27 mmol, 1.25 Äquiv.) in wasserfreiem Toluol (5 mL) versetzt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die resultierende dunkelgrüne Suspension wurde wieder auf 0 °C abgekühlt und tropfenweise mit einer Lösung von Natriumhydroxid (Carl Roth 99 %, 73 mg, 1.83 mmol, 1.00 Äquiv.) in wasserfreiem Methanol (1.5 mL) versetzt. Die Mischung wurde innerhalb 1 h auf Raumtemperatur erwärmt und mit wasserfreiem Methanol (4 mL) verdünnt. Der ausgefallene Feststoff wurde über eine Schlenkfritte unter Argonatmosphäre abfiltriert und im Feinvakuum von Lösungsmittelresten befreit, wodurch tannengrüne Kristalle von **48** erhalten wurden (0.35 g, 49 %).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, wasserfreies C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 1.32 (54H, t, *J* = 6.2 Hz). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, wasserfreies C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 36.2, 32.4. <sup>31</sup>P-NMR (160 MHz, wasserfreies C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 86.8.

## 5.3 Allgemeine Arbeitsvorschriften

### 5.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Tandem-Isomerisierung-Silylierung von Ölsäurederivaten

Das jeweilige Edukt (0.20 mmol, 1.00 Äquiv.) und Bis(cycloocta-1,5-dien)di- $\mu$ -methoxydiiridium(I) (Sigma-Aldrich, 0.01–0.02 mmol, 0.05–0.10 Äquiv.) wurden unter Stickstoffatmosphäre in wasserfreiem Tetrahydrofuran (2 mL) gelöst, mit Norbornen (Sigma-Aldrich 99 %, 56 mg, 0.60 mmol, 3.00 Äquiv.) versetzt und 5 min bei Raumtemperatur gerührt. Das jeweilige Silan (0.60 mmol, 3.00 Äquiv.) wurde zugetropft und die Mischung 24 h bei 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde ein Aliquot entnommen, mit Aceton verdünnt und direkt gaschromatographisch untersucht.

### 5.3.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Tandem-Isomerisierung-Hydrosilylierung interner Alkene

In der Glovebox wurde eine Rollrandflasche mit dem jeweiligen Edukt (0.20–0.30 mmol, 1.00 Äquiv.), WILKINSON-Katalysator (Umicore, 0.02 Äquiv.) und [(SIPr)Pt(dvds)] (Umicore, 0.03 Äquiv.) befüllt, mit einem Naturkautschukseptum verschlossen und anschließend bei Raumtemperatur tropfenweise mit dem jeweiligen Silan (3.00 Äquiv.) versetzt. Die Mischung wurde 24 h bei 100 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde ein Aliquot entnommen, mit Aceton verdünnt und direkt gaschromatographisch untersucht.

### 5.3.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur katalytischen Reduktion von Ölsäuremethylester (**1b**) zum Silylether **16**

In der Glovebox wurde eine Rollrandflasche mit **1b** (59 mg, 0.20 mmol, 1.00 Äquiv.) und den beiden Katalysatoren befüllt, mit einem Naturkautschukseptum verschlossen und anschließend bei Raumtemperatur tropfenweise mit Triethoxysilan (Alfa Aesar 96 %, 0.11 mL, 0.60 mmol, 3.00 Äquiv.) versetzt. Die Mischung wurde 24 h bei 100 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde ein Aliquot entnommen, mit Aceton verdünnt und direkt gaschromatographisch untersucht.

## 6 Literatur und Anmerkungen

Die Abkürzungen der Zeitschriftentitel wurden dem *CAS Source Index (CASSI) Search Tool* (<http://cassi.cas.org>) entnommen.

- [1.] a) Biermann, U.; Bornscheuer, U.; Meier, M. A. R.; Metzger, J. O.; Schäfer, H. J. *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3938-3956; b) United States Department of Agriculture, *Oilseeds: World Markets and Trade*, <http://www.fas.usda.gov/data/oilseeds-world-markets-and-trade>.
- [2.] Behr, A.; Gomes, J. P. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2010**, *112*, 31-50.
- [3.] a) Metzger, J. O. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2009**, *111*, 865-876; b) Lu, Y.; Larock, R. C. *ChemSusChem* **2009**, *2*, 136-147.
- [4.] Baumann, H.; Bühler, M.; Fochem, H.; Hirsinger, F.; Zoebelin, H.; Falbe, J. *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 41-62.
- [5.] Corma, A.; Iborra, S.; Velty, A. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2411-2502.
- [6.] Metzger, J.; Bornscheuer, U. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2006**, *71*, 13-22.
- [7.] Biermann, U.; Friedt, W.; Lang, S.; Lühs, W.; Machmüller, G.; Metzger, J. O.; Rüschen. Klaas, M.; Schäfer, H. J.; Schneider, M. P. *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2292-2310.
- [8.] Perkins, R. B., Jr.; Roden, J. J., III; Pryde, E. H. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1975**, *52*, 473-477.
- [9.] Biermann, U.; Metzger, J. O. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2008**, *110*, 805-811.
- [10.] a) Mutlu, H.; Meier, M. A. R. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2010**, *112*, 10-30; b) Ogunniyi, D. S. *Bioresour. Technol.* **2006**, *97*, 1086-1091; c) Ranganathan, S.; Kumar, R.; Maniktala, V. *Tetrahedron* **1984**, *40*, 1167-1178; d) Naughton, F. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1974**, *51*, 65-71.
- [11.] a) Van der Steen, M.; Stevens, C. V. *ChemSusChem* **2009**, *2*, 692-713; b) Genas, M. *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 535-540; c) Krafft, F. *Analyst* **1878**, *3*, 329a.
- [12.] In Ermangelung eines deutschen Trivialnamens wurde die Bezeichnung *oropheic acid* gemäß den von Albert J. Dijkstra im Internet veröffentlichten Transkriptionsregeln übersetzt: *Trivial Names of Fatty Acids Part 2. Transcription Rules into Various Languages*, <http://lipidlibrary.aocs.org/History/content.cfm?ItemNumber=40995>.

- [13.] a) Cavin, A.; Potterat, O.; Wolfender, J.-L.; Hostettmann, K.; Dyatmyko, W. *J. Nat. Prod.* **1998**, *61*, 1497-1501; b) Badami, R. C.; Patil, K. B. *Prog. Lipid Res.* **1980**, *19*, 119-153.
- [14.] Deuss, P. J.; Barta, K.; de Vries, J. G. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 1174-1196.
- [15.] Ohlmann, D. M.; Gooßen, L. J.; Dierker, M. *Chem. Eur. J.* **2011**, 9508-9519.
- [16.] a) Shih, K.-C.; Angelici, R. J. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 7784-7792; b) Angelici, R. J.; Shih, K.-C. US Patent 5,859,268, **1999**.
- [17.] Schwartz, J.; Labinger, J. A. *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 402-409.
- [18.] a) Marek, I.; Chinkov, N.; Levin, A. *Synlett* **2006**, 501-514; b) Annby, U.; Karlsson, S.; Gronowitz, S.; Hallberg, A.; Alvhäll, J. *Acta Chem. Scand.* **1993**, *47*, 425-433; c) Karlsson, S.; Hallberg, A.; Gronowitz, S. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1989**, *66*, 1815-1821; d) Alvhäll, J.; Gronowitz, S.; Hallberg, A. *Chem. Scr.* **1988**, *28*, 285-288; e) Karlsson, S.; Hallberg, A.; Gronowitz, S. *Chem. Scr.* **1988**, *28*, 185-189; f) Annby, U.; Gronowitz, S.; Hallberg, A. *Chem. Scr.* **1987**, *27*, 445-452; g) Alvhäll, J.; Gronowitz, S.; Hallberg, A. *Chem. Scr.* **1985**, *25*, 393-397; h) Alvhäll, J.; Gronowitz, S.; Hallberg, A.; Svenson, R. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1984**, *61*, 430-436; i) Svenson, R.; Gronowitz, S. *Chem. Scr.* **1982**, *19*, 149-153.
- [19.] McKinney, R. J. *Organometallics* **1985**, *4*, 1142-1143.
- [20.] a) Vilches-Herrera, M.; Domke, L.; Börner, A. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 1706-1724; b) Smith, M. B.; March, J. *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*, 6th ed.; John Wiley & Sons: Hoboken (New Jersey), 2007.
- [21.] Morrill, T. C.; D'Souza, C. A. *Organometallics* **2003**, *22*, 1626-1629.
- [22.] Roesle, P.; Caporaso, L.; Schnitte, M.; Goldbach, V.; Cavallo, L.; Mecking, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16871-16881.
- [23.] a) Cecchi, G.; Cerrato, R.; Ucciani, E. *Rev. Fr. Corps Gras* **1982**, *29*, 437-443; b) van der Plank, P.; van Oosten, H. J. *J. Catal.* **1975**, *38*, 223-230; c) Lai, R.; Ucciani, E.; Naudet, M. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1969**, 793-797; d) Frankel, E.; Emken, E.; Davison, V. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1966**, *43*, 307-311.
- [24.] a) van der Plank, P. *Fette, Seifen, Anstrichm.* **1978**, *80*, 386-388; b) Kubota, Y. *Fette, Seifen, Anstrichm.* **1976**, *78*, 118-123.
- [25.] a) Pelloquin, A.; Ucciani, E. *Rev. Fr. Corps Gras* **1973**, *20*, 557-565; b) Roesle, P.; Dürr, C. J.; Möller, H. M.; Cavallo, L.; Caporaso, L.; Mecking, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17696-17703.

- [26.] a) Treptow, R. S. *J. Chem. Educ.* **1980**, *57*, 417; b) Le Chatelier, H. *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1884**, *99*, 786-789.
- [27.] a) Behr, A.; Vorholt, A. J.; Ostrowski, K. A.; Seidensticker, T. *Green Chem.* **2014**, *16*, 982-1006; b) Yuki, Y.; Takahashi, K.; Tanaka, Y.; Nozaki, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17393-17400; c) Boulanger, J.; Ponchel, A.; Bricout, H.; Hapiot, F.; Monflier, E. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2012**, *114*, 1439-1446; d) Behr, A.; Obst, D.; Westfechtel, A. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2005**, *107*, 213-219; e) Liu, X.; Kong, F.; Zheng, X.; Jin, Z. *Catal. Commun.* **2003**, *4*, 129-133; f) Pryde, E. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1984**, *61*, 419-425; g) Frankel, E.; Pryde, E. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1977**, *54*, A873-A881; h) Frankel, E.; Metlin, S.; Rohwedder, W.; Wender, I. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1969**, *46*, 133-138.
- [28.] Gruber, B.; Biermann, M. *Fette, Seifen, Anstrichm.* **1985**, *87*, 400-403.
- [29.] Jiménez-Rodríguez, C.; Eastham, G. R.; Cole-Hamilton, D. J. *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8*, 878-881.
- [30.] a) Liu, Q.; Yuan, K.; Arockiam, P.-B.; Franke, R.; Doucet, H.; Jackstell, R.; Beller, M. *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 4575-4580; b) Vorholt, A.; Neubert, P.; Behr, A. *Chem. Ing. Tech.* **2013**, *85*, 1-9; c) Christl, J. T.; Roesle, P.; Stempfle, F.; Wucher, P.; Göttker-Schnetmann, I.; Müller, G.; Mecking, S. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 17131-17140; d) Behr, A.; Vorholt, A. J.; Rentmeister, N. *Chem. Eng. Sci.* **2013**, *99*, 38-43; e) Furst, M. R. L.; Seidensticker, T.; Cole-Hamilton, D. J. *Green Chem.* **2013**, *15*, 1218-1225; f) Furst, M. R. L.; Goff, R. L.; Quinzler, D.; Mecking, S.; Botting, C. H.; Cole-Hamilton, D. J. *Green Chem.* **2012**, *14*, 472-477; g) Walther, G.; Deutsch, J.; Martin, A.; Baumann, F.-E.; Fridag, D.; Franke, R.; Köckritz, A. *ChemSusChem* **2011**, *4*, 1052-1054; h) Stempfle, F.; Quinzler, D.; Heckler, I.; Mecking, S. *Macromolecules* **2011**, *44*, 4159-4166; i) Cole-Hamilton, D. J. *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8744-8746; j) Quinzler, D.; Mecking, S. *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 4402-4404; k) Zhu, Y.; Patel, J.; Mujcinovic, S.; Jackson, W. R.; Robinson, A. J. *Green Chem.* **2006**, *8*, 746-749.
- [31.] a) Zhu, Y.; Jang, S. H. A.; Tham, Y. H.; Algin, O. B.; Maguire, J. A.; Hosmane, N. S. *Organometallics* **2012**, *31*, 2589-2596; b) Lee, G. M.; Vogels, C. M.; Decken, A.; Westcott, S. A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2433-2438; c) Ghebreyessus, K. Y.; Angelici, R. J. *Organometallics* **2006**, *25*, 3040-3044; d) Logan, T. J. *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 3657-3660; e) Fore, S. P.; Bickford, W. G. *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 920-922.
- [32.] Allgeier, A. M.; Lenges, C. P. US Patent 2005/0059737, **2005**.
- [33.] a) Akula, S.; Kumar, P. P.; Prasad, R. B. N.; Kanjilal, S. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 3471-3473; b) Gooßen, L. J.; Ohlmann, D. M.; Dierker, M. *Green Chem.* **2010**, *12*, 197-200; c) Zhou, Y.; Woo, L. K.; Angelici, R. J. *Appl. Catal., A* **2007**, *333*, 238-244; d) Cermak, S.; Isbell, T. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2000**, *77*, 243-248; e) Showell, J.; Swern,

- D.; Noble, W. *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 2697-2704; f) Clutterbuck, P. W. *J. Chem. Soc., Trans.* **1924**, *125*, 2330-2333.
- [34.] Lucas, T.; Schäfer, H. *J. Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2014**, *116*, 52-62.
- [35.] a) Liu, C.; Liu, F.; Cai, J.; Xie, W.; Long, T. E.; Turner, S. R.; Lyons, A.; Gross, R. A. *Biomacromolecules* **2011**, *12*, 3291-3298; b) Huf, S.; Krügener, S.; Hirth, T.; Rupp, S.; Zibek, S. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2011**, *113*, 548-561; c) Lu, W.; Ness, J. E.; Xie, W.; Zhang, X.; Minshull, J.; Gross, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15451-15455; d) Zibek, S.; Wagner, W.; Hirth, T.; Rupp, S.; Huf, S. *Chem. Ing. Tech.* **2009**, *81*, 1797-1808; e) Schörken, U.; Kempers, P. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2009**, *111*, 627-645; f) Craft, D. L.; Madduri, K. M.; Eshoo, M.; Wilson, C. R. *Appl. Environ. Microbiol.* **2003**, *69*, 5983-5991; g) Scheller, U.; Zimmer, T.; Becher, D.; Schauer, F.; Schunck, W.-H. *J. Biol. Chem.* **1998**, *273*, 32528-32534; h) Picataggio, S.; Rohrer, T.; Deanda, K.; Lanning, D.; Reynolds, R.; Mielenz, J.; Eirich, L. D. *Nat. Biotechnol.* **1992**, *10*, 894-898.
- [36.] Rösch, L.; John, P.; Reitmeier, R. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH: Weinheim, 2000; pp. 637-674.
- [37.] Seyferth, D. *Organometallics* **2001**, *20*, 4978-4992.
- [38.] Arkles, B. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*; Othmer, K. Ed.; John Wiley & Sons: London, 1997; pp. 38-69.
- [39.] Sommer, L. H.; Pietrusza, E. W.; Whitmore, F. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 188.
- [40.] a) Speier, J. L.; Webster, J. A.; Barnes, G. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 974-979; b) Speier, J. L. In *Adv. Organomet. Chem.*; Stone, F. G. A.; West, R. Eds.; Academic Press: Waltham (Massachusetts), 1979; pp. 407-447.
- [41.] Karstedt, B. D. US Patent 3,775,452, **1973**.
- [42.] Troegel, D.; Stohrer, J. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1440-1459.
- [43.] Chalk, A. J.; Harrod, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 16-21.
- [44.] a) Marciniak, B. *Hydrosilylation: A Comprehensive Review on Recent Advances*, 1st ed.; Springer: Dordrecht, 2009; b) Marciniak, B. *Silicon Chem.* **2002**, *1*, 155-174; c) Marciniak, B. *Appl. Organomet. Chem.* **2000**, *14*, 527-538; d) Marciniak, B. *Comprehensive Handbook on Hydrosilylation*, 1st ed.; Pergamon Press: Oxford, 1992.
- [45.] Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L.; Steudel, R. *Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, 4th ed.; De Gruyter: Berlin, 2012.

- [46.] Lewis, L. N.; Lewis, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7228-7231.
- [47.] Stein, J.; Lewis, L. N.; Gao, Y.; Scott, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3693-3703.
- [48.] a) Kiso, Y.; Kumada, M.; Tamao, K.; Umeno, M. *J. Organomet. Chem.* **1973**, *50*, 297-310; b) Benkeser, R. A.; Muench, W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 285-286.
- [49.] a) Oro, L. A.; Fernandez, M. J.; Esteruelas, M. A.; Jimenez, M. S. *J. Mol. Catal.* **1986**, *37*, 151-156; b) Cornish, A. J.; Lappert, M. F. *J. Organomet. Chem.* **1984**, *271*, 153-168; c) Cornish, A. J.; Lappert, M. F.; Filatovs, G. L.; Nile, T. A. *J. Organomet. Chem.* **1979**, *172*, 153-163; d) Chalk, A. J. *J. Organomet. Chem.* **1970**, *21*, 207-213; e) Saam, J. C.; Speier, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 4104-4106.
- [50.] a) Saghian, N.; Gertner, D. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1974**, *51*, 363-367; b) Behr, A.; Naendrup, F.; Obst, D. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2002**, *104*, 161-166.
- [51.] a) Calas, R.; Duffaut, N. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1953**, 792; b) Speier, J. L.; Zimmerman, R.; Webster, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 2278-2281; c) Speier, J. L. US Patent 2,723,987, **1955**.
- [52.] a) Pędziwiatr-Werbicka, E.; Miłowska, K.; Podlas, M.; Marcinkowska, M.; Ferenc, M.; Brahmi, Y.; Katir, N.; Majoral, J.-P.; Felczak, A.; Boruszewska, A.; Lisowska, K.; Bryszewska, M.; El Kadib, A. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9596-9606; b) El Kadib, A.; Katir, N.; Finiels, A.; Castel, A.; Marcotte, N.; Molvinger, K.; Biolley, C.; Gaveau, P.; Bousmina, M.; Brunel, D. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 1591-1602; c) El Kadib, A.; Castel, A.; Delpech, F.; Rivière, P. *Chem. Phys. Lipids* **2007**, *148*, 112-120; d) El Kadib, A.; Katir, N.; Castel, A.; Delpech, F.; Rivière, P. *Appl. Organomet. Chem.* **2007**, *21*, 590-594; e) Delpech, F.; Asgatay, S.; Castel, A.; Rivière, P.; Rivière-Baudet, M.; Amin-Alami, A.; Manriquez, J. *Appl. Organomet. Chem.* **2001**, *15*, 626-634.
- [53.] a) Galià, M.; de Espinosa, L. M.; Ronda, J. C.; Lligadas, G.; Cádiz, V. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2010**, *112*, 87-96; b) Lligadas, G.; Ronda, J. C.; Galià, M.; Cádiz, V. *Biomacromolecules* **2006**, *7*, 2420-2426; c) Lligadas, G.; Callau, L.; Ronda, J. C.; Galià, M.; Cádiz, V. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 6295-6307; d) Behr, A.; Naendrup, F.; Obst, D. *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 1142-1145; e) Behr, A.; Toslu, N. *Chem. Eng. Technol.* **2000**, *23*, 122-125; f) Calas, R.; Duffaut, N. *Rev. Fr. Corps Gras* **1956**, *3*, 5-9; g) Calas, R.; Duffaut, N. *Oléagineux* **1953**, *8*, 21-23; h) Calas, R.; Duffaut, N. *Bull. Mens. Inf. ITERG* **1953**, *7*, 438-440; i) Gadsby, G. N. *Research* **1950**, *3*, 338-339.
- [54.] Curtis-Long, M. J.; Aye, Y. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 5402-5416.
- [55.] a) Appalasami, S.; de Vries, R. J. *Palm Oil Developments* **1990**, 18-29; b) Leonard, E. C.; Kapald, S. L. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1984**, *61*, 176-179.

- [56.] Käß, H. *Marktanalyse: Industrielle Einsatzmöglichkeiten von High Oleic Pflanzenölen*. In *Gülzower Fachgespräche*; Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR): Gülzow, 2001; pp. 1-71.
- [57.] Autorenkollektiv. *Organikum. Organisch-chemisches Grundpraktikum*, 22nd ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2004.
- [58.] Hallgren, B.; Ryhage, R.; Stenhagen, E. *Acta Chem. Scand.* **1959**, *13*, 845-847.
- [59.] González-Paz, R. J.; Lluch, C.; Lligadas, G.; Ronda, J. C.; Galià, M.; Cádiz, V. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 2407-2416.
- [60.] Barton, D. H. R.; Jaszberenyi, J. C.; Theodorakis, E. A. *Tetrahedron* **1992**, *48*, 2613-2626.
- [61.] Ucciani, E.; Piantoni, R.; Naudet, M. *Chem. Phys. Lipids* **1968**, *2*, 240-255.
- [62.] Simoneit, B. R. T.; Rushdi, A. I.; bin Abas, M. R.; Didyk, B. M. *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37*, 16-21.
- [63.] McLafferty, F. W. *Anal. Chem.* **1962**, *34*, 26-30.
- [64.] Oleylalkohol (**6**) mit einer Reinheit von 96 % wurde von Christian Beck synthetisiert und freundlicherweise zur Verfügung gestellt.
- [65.] Pemha, R.; Pegnyemb, D. E.; Mosset, P. *Tetrahedron* **2012**, *68*, 2973-2983.
- [66.] Christiansen, K.; Mahadevan, V.; Viswanathan, C. V.; Holman, R. T. *Lipids* **1969**, *4*, 421-427.
- [67.] Washburne, S. S.; Peterson, W. R., Jr. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1972**, *49*, 694-695.
- [68.] a) Hojabri, L.; Kong, X.; Narine, S. S. *Biomacromolecules* **2010**, *11*, 911-918; b) Ngo, H.; Jones, K.; Foglia, T. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2006**, *83*, 629-634.
- [69.] Pardal, F.; Salhi, S.; Rousseau, B.; Tessier, M.; Claude, S.; Fradet, A. *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, *209*, 64-74.
- [70.] (*Z*)-Octadec-9-endisäure (**12a**) wurde von Irina Funk synthetisiert und freundlicherweise zur Verfügung gestellt.
- [71.] a) Hänchen, A.; Süßmuth, R. D. *Synlett* **2009**, 2483-2486; b) Boland, W.; Jaenicke, L. *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 92-98.
- [72.] Blay, G.; Cardona, L.; García, B.; Pedro, J. R.; Sánchez, J. J. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 3815-3819.

- [73.] Yu, Z.; Yan, S.; Zhang, G.; He, W.; Wang, L.; Li, Y.; Zeng, F. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 111-117.
- [74.] Sharkey, A. G.; Friedel, R. A.; Langer, S. H. *Anal. Chem.* **1957**, *29*, 770-776.
- [75.] Rainone, R.; Malaspina, T.; Xavier, L. A.; Riveros, J. M. *Eur. J. Mass Spectrom.* **2010**, *16*, 379-388.
- [76.] a) Rezanka, T.; Sigler, K. *Phytochemistry* **2007**, *68*, 925-934; b) Plate, M.; Overs, M.; Schäfer, H. J. *Synthesis* **1998**, 1255-1258; c) Shirane, N.; Sui, Z.; Peterson, J. A.; Ortiz de Montellano, P. R. *Biochemistry* **1993**, *32*, 13732-13741; d) Kling, M. R.; Easton, C. J.; Poulos, A. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1993**, 1183-1189; e) Mach, R. H.; Kung, H. F.; Jungwiwattanaporn, P.; Guo, Y. Z. *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 4069-4072; f) Richard, M. A.; Deutch, J.; Whitesides, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6613-6625; g) Barve, J. A.; Gunstone, F. D. *Chem. Phys. Lipids* **1971**, *7*, 311-323; h) Gunstone, F. D.; Ismail, I. A. *Chem. Phys. Lipids* **1967**, *1*, 209-224; i) Gupta, S. C. *J. Sci. Ind. Res.* **1954**, *13B*, 885; j) Huber, W. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 2730-2733; k) Kapp, R.; Knoll, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, *65*, 2062-2064.
- [77.] a) Yap, M. C.; Kostiuik, M. A.; Martin, D. D. O.; Perinpanayagam, M. A.; Hak, P. G.; Siddam, A.; Majjigapu, J. R.; Rajaiah, G.; Keller, B. O.; Prescher, J. A.; Wu, P.; Bertozzi, C. R.; Falck, J. R.; Berthiaume, L. G. *J. Lipid Res.* **2010**, *51*, 1566-1580; b) Augustin, K. E.; Schäfer, H. J. *Liebigs Ann. Chem.* **1991**, 1037-1040; c) Shak, S.; Reich, N. O.; Goldstein, I. M.; Ortiz de Montellano, P. R. *J. Biol. Chem.* **1985**, *260*, 13023-13028; d) Brown, C. A.; Yamashita, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 891-892.
- [78.] a) Yue, J.; Narine, S. S. *Chem. Phys. Lipids* **2008**, *152*, 1-8; b) Silbert, L. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1984**, *61*, 1090-1092.
- [79.] Roomi, M. W.; Subbaram, M. R.; Achaya, K. T. *J. Chromatogr. A* **1964**, *16*, 106-110.
- [80.] a) Rothstock, S. *Isomerisierung und isomerisierende Hydroformylierung von Fettstoffen*. Dissertation, Universität Dortmund, **2007**; b) Dunkelblum, E.; Tan, S. H.; Silk, P. J. *J. Chem. Ecol.* **1985**, *11*, 265-277; c) Francis, G. W.; Veland, K. *J. Chromatogr.* **1981**, *219*, 379-384.
- [81.] Lu, B.; Falck, J. R. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 1701-1705.
- [82.] Trost, B. M.; Ball, Z. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17644-17655.
- [83.] Ojima, I.; Clos, N.; Donovan, R. J.; Ingallina, P. *Organometallics* **1990**, *9*, 3127-3133.
- [84.] Rathke, M. W.; Inoue, N.; Varma, K. R.; Brown, H. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 2870-2871.

- [85.] Dugas, V.; Chevalier, Y. *Langmuir* **2011**, *27*, 14188-14200.
- [86.] Kallury, K. M. R.; Krull, U. J.; Thompson, M. *Org. Mass Spectrom.* **1991**, *26*, 81-84.
- [87.] a) Mamone, P.; Grünberg, M. F.; Fromm, A.; Khan, B. A.; Gooßen, L. J. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 3716-3719; b) Ohlmann, D. M.; Tschauder, N.; Stockis, J.-P.; Gooßen, K.; Dierker, M.; Gooßen, L. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13716-13729.
- [88.] Vilar, R.; Mingos, D. M. P.; Cardin, C. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 4313-4314.
- [89.] a) Colacot, T. J. *Platinum Met. Rev.* **2009**, *53*, 183-188; b) Durà-Vilà, V.; Mingos, D. M. P.; Vilar, R.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Chem. Commun.* **2000**, 1525-1526.
- [90.] Colacot, T. J.; Hooper, M. W.; Grasa, G. A. International Patent WO2011012889, **2011**.
- [91.] Ohlmann, D. M. *Neue katalytische Reaktionen zur Funktionalisierung ungesättigter Fettsäuren und ihrer Derivate*. Dissertation, Technische Universität Kaiserslautern, **2012**.
- [92.] France, M. B.; Feldman, J.; Grubbs, R. H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1307-1308.
- [93.] (*E/Z*)-Octadec-9-en mit einer Reinheit von 98 % wurde von Christian Beck synthetisiert und freundlicherweise zur Verfügung gestellt.
- [94.] Carlson, D. A.; Roan, C. S.; Yost, R. A.; Hector, J. *Anal. Chem.* **1989**, *61*, 1564-1571.
- [95.] Marciniak, B. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2374-2390.
- [96.] (*Z*)-Ethyloctadec-9-en-1-ylcarbonat (**51**) wurde von Veronika Huber synthetisiert und freundlicherweise zur Verfügung gestellt.
- [97.] Trost, B. M. *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 285-307.
- [98.] a) Matisons, J. G. In *Silicone Surface Science*; Owen, M. J.; Dvornic, P. R. Eds.; Springer: Dordrecht, 2012; pp. 281-298; b) Arkles, B. *CHEMTECH* **1977**, *7*, 766-778.
- [99.] a) Dierick, S.; Markó, I. E. In *N-Heterocyclic Carbenes*; Nolan, S. P. Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2014; pp. 111-150; b) Berthon-Gelloz, G.; Buisine, O.; Brière, J.-F.; Michaud, G.; Stérin, S.; Mignani, G.; Tinant, B.; Declercq, J.-P.; Chapon, D.; Markó, I. E. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 6156-6168; c) Markó, I. E.; Stérin, S.; Buisine, O.; Berthon, G.; Michaud, G.; Tinant, B.; Declercq, J.-P. *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 1429-1434.

- [100.] Maifeld, S. V.; Miller, R. L.; Lee, D. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 6363-6366.
- [101.] a) Corriu, R. J. P.; Perz, R.; Reye, C. *Tetrahedron* **1983**, *39*, 999-1009; b) Gevorgyan, V.; Rubin, M.; Liu, J.-X.; Yamamoto, Y. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 1672-1675; c) Sakai, N.; Moriya, T.; Konakahara, T. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 5920-5922.
- [102.] a) Nagashima, H. *Synlett* **2015**, *26*, 866-890; b) Biermann, U.; Metzger, J. O. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2014**, *116*, 74-79.
- [103.] Onaka, M.; Higuchi, K.; Nanami, H.; Izumi, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, *66*, 2638-2645.
- [104.] a) Fulmer, G. R.; Miller, A. J. M.; Sherden, N. H.; Gottlieb, H. E.; Nudelman, A.; Stoltz, B. M.; Bercaw, J. E.; Goldberg, K. I. *Organometallics* **2010**, *29*, 2176-2179; b) Gottlieb, H. E.; Kotlyar, V.; Nudelman, A. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512-7515.
- [105.] Still, W. C.; Kahn, M.; Mitra, A. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2923-2925.

## 7 Anhang

### 7.1 Abkürzungsverzeichnis

acac	Acetylacetonat
Ac	Acetyl
AIBN	Azobis(isobutyronitril)
Äquiv.	Äquivalente
biphephos	6,6'-((3,3'-Di- <i>tert</i> -butyl-5,5'-dimethoxy-[1,1'-biphenyl]-2,2'-diyl)bis(oxy))didibenzo[ <i>d,f</i> ][1,3,2]dioxaphosphepin
brs	breites Singulett
BSTFA	<i>N,O</i> -Bis(trimethylsilyl)-trifluoracetamid
cod	Cycloocta-1,5-dien
coe	Cycloocten
<i>C.</i>	<i>Candida</i>
CAS	<i>chemical abstracts service</i>
Cp	Cyclopentadienyl-Anion
Cy	Cyclohexyl
CYP	Cytochrom P450
d	Dublett
dppe	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan
<i>dr</i>	<i>diastereomeric ratio</i>
dtbpm	1,2-Bis((di- <i>tert</i> -butylphosphino)methyl)benzol
dvds	1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-divinylsiloxan
DC	Dünnschichtchromatographie
ec	<i>endcapped</i>
eq	Äquivalente
<i>et al.</i>	<i>et alii</i>
EI	Elektronenstoßionisation
Et	Ethyl
EXAFS	<i>extended X-ray absorption fine structure</i>
FG	funktionelle Gruppe
FSME	Fettsäuremethylester
GC	Gaschromatographie
HPLC	<i>high performance liquid chromatography</i>
i	intern
Kat.	Katalysator

m	Multipllett
M	Metall, Molekül
Me	Methyl
MS	Massenspektrometrie
<i>n</i>	normal
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
<i>p</i>	para
ppm	<i>parts per million</i>
Ph	Phenyl
q	Quartett
qui	Quintett
rel	relativ
R	Rest
RIS	Radikalische Initiierungssequenz
RP	<i>reversed phase</i>
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
Smp.	Schmelzpunkt
SPE	<i>solid phase extraction</i>
t	Triplet, terminal
<sup>t</sup> Bu	<i>tert</i> -Butyl
<i>trig</i>	trigonal
<i>T</i>	Temperatur
THF	Tetrahydrofuran
Ts	Tosyl
UV	Ultraviolett

## 7.2 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1.	Industrielle Synthesen an der Esterfunktion der Triglyceride.....	5
Abbildung 2-2.	Ozonolyse von Ölsäurederivaten. ....	6
Abbildung 2-3.	Epoxidierung von Ölsäurederivaten mit anschließender nucleophiler Ringöffnung.....	7
Abbildung 2-4.	Alkalische (oben) und thermische Spaltung (unten) von Ricinusöl. ....	8
Abbildung 2-5.	Strukturformeln der fünf wichtigsten ungesättigten Fettsäuren. <sup>[14]</sup> .....	9
Abbildung 2-6.	Synthese des $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ölsäuremethylester-Isomers nach Literatur <sup>[16]</sup> .....	9
Abbildung 2-7.	Isomerisierende Hydrozirconierung von Ölsäure mit dem SCHWARTZ- Reagenz.....	10
Abbildung 2-8.	$\sigma$ -Alkylmechanismus der Doppelbindungsmigration. ....	10
Abbildung 2-9.	$\pi$ -Allylmechanismus der Doppelbindungsmigration. ....	10
Abbildung 2-10.	Isomerisierende Funktionalisierung von Ölsäurederivaten mit einer funktionellen Gruppe (FG) am Beispiel der terminalen Position.....	11
Abbildung 2-11.	Übersicht über die literaturbekannten Tandem-Isomerisierung- Funktionalisierungen von Oleochemikalien (Liganden: Abbildung 2-12). ....	12
Abbildung 2-12.	Liganden aus Abbildung 2-11.....	13
Abbildung 2-13.	Oxidative $\omega$ -Funktionalisierung von Ölsäure mittels <i>Candida tropicalis</i> . ....	14
Abbildung 2-14.	Allgemeine Strukturformeln für lineare Silikone (links) und Polysilane (rechts).....	15
Abbildung 2-15.	Allgemeines Reaktionsschema der Hydrosilylierung einer C=C- Doppelbindung. ....	15
Abbildung 2-16.	Zweikerniger Platin(0)-Komplex im KARSTEDT-Katalysator.....	16
Abbildung 2-17.	CHALK-HARROD- und modifizierter CHALK-HARROD-Mechanismus der Hydrosilylierung.....	17
Abbildung 2-18.	Innenständige Hydrosilylierung von Ölsäuremethylester mittels RIS nach Literatur <sup>[52b]</sup> .....	18
Abbildung 3-1.	Synthese von Ölsäuremethylester ( <b>1b</b> ). ....	23
Abbildung 3-2.	Synthese von Ölsäureallylester ( <b>3</b> ).....	24
Abbildung 3-3.	Synthese von Ölsäureamid ( <b>4</b> ) und Ölsäurenitril ( <b>5</b> ).....	24
Abbildung 3-4.	Synthese von ( <i>E/Z</i> )-Essigsäureoctadec-9-enylester ( <b>7</b> ). ....	25
Abbildung 3-5.	Synthese von ( <i>Z</i> )-Octadec-9-enal ( <b>8</b> ). ....	25
Abbildung 3-6.	Synthese von ( <i>Z</i> )-1-Isocyanatoheptadec-8-en ( <b>10</b> ). ....	25
Abbildung 3-7.	Synthese von ( <i>E</i> )-Octadec-9-endisäure ( <b>11a</b> ).....	26
Abbildung 3-8.	Synthese von ( <i>Z</i> )-Heptadeca-1,8-dien ( <b>13</b> ).....	27
Abbildung 3-9.	Synthese von ( <i>Z</i> )-Heptadec-8-en ( <b>14</b> ). ....	27

Abbildung 3-10. Synthese von ( <i>Z</i> )-Trimethyl(octadec-9-en-1-yloxy)silan ( <b>15</b> ). .....	27
Abbildung 3-11. Synthese von ( <i>Z</i> )-Triethyloctadec-9-en-1-ylorthosilicat ( <b>16</b> ). .....	28
Abbildung 3-12. Terminale Positionsisomere von Ölsäure und Ölsäuremethylester, <b>17a</b> und <b>17b</b> . .....	29
Abbildung 3-13. Alkin-Zipper-Syntheseroute zur Herstellung der Referenzsubstanzen <b>17a</b> – <b>21</b> . .....	30
Abbildung 3-14. Gaschromatogramm der Verbindung <b>17</b> und ihren Verunreinigungen nach Derivatisierung zu den entsprechenden Methylestern. ....	30
Abbildung 3-15. Alternativer Syntheseweg zur Zielverbindung <b>17b</b> . .....	32
Abbildung 3-16. Derivatisierung von <b>17b</b> mit Dimethyldisulfid zum Addukt <b>24b</b> . .....	32
Abbildung 3-17. Dehydrogenierende Silylierung von <b>25c</b> mit anschließender Hydrierung zur Gewinnung der Referenzsubstanzen <b>26c</b> und <b>27c</b> . .....	34
Abbildung 3-18. <sup>1</sup> H-NMR von <b>26c</b> (vergrößerter Ausschnitt: Alkenprotonen). .....	34
Abbildung 3-19. Hydrosilylierung von <b>28a</b> zur Synthese der Referenzsubstanz <b>29a</b> mit anschließender Veresterung und Hydrierung zu <b>30b</b> . .....	35
Abbildung 3-20. Synthese der Referenzsubstanzen <b>31a</b> und <b>32b</b> durch Hydrosilylierung des internen Alkins <b>18a</b> und anschließender Veresterung und Hydrierung. ....	36
Abbildung 3-21. Synthese von 18-(Triethylsilyl)octadec-17-ensäuremethylester ( <b>33b</b> ) und 18-(Triethylsilyl)octadecansäuremethylester ( <b>34b</b> ) analog Abbildung 3-17. ....	37
Abbildung 3-22. Gaschromatogramm der Verbindung <b>33b</b> . .....	37
Abbildung 3-23. Rhodiumkatalysierte Hydrosilylierung von <b>35b</b> zur Synthese von 6- (Triethylsilyl)hexansäuremethylester ( <b>36b</b> ). .....	38
Abbildung 3-24. Synthese von Decyltriethylsilan ( <b>38</b> ) analog Abbildung 3-23. ....	38
Abbildung 3-25. Allgemeines Reaktionsschema zur Synthese der Referenzsubstanzen <b>39b</b> – <b>44c</b> durch Hydrosilylierung terminaler Alkene. ....	39
Abbildung 3-26. Synthese der Referenzsubstanz <b>45b</b> durch Hydrosilylierung des terminalen Alkins <b>28b</b> . .....	40
Abbildung 3-27. <sup>31</sup> P-NMR von <b>48</b> , bezogen bei Alfa Aesar. ....	43
Abbildung 3-28. Synthese von [ $\text{Pd}(\mu\text{-Br})(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2$ ] ( <b>48</b> ). .....	44
Abbildung 3-29. <sup>31</sup> P-NMR von <b>48</b> aus eigener Synthese. ....	45
Abbildung 3-30. Katalytische Isomerisierung von Ölsäurederivaten. ....	45
Abbildung 3-31. Gaschromatogramme von reinem <b>1b</b> (links) und der Gleichgewichtsmischung durch Isomerisierung mit <b>48</b> (rechts, siehe auch Tabelle 3-7, Eintrag 8). .....	46
Abbildung 3-32. Katalytische isomerisierende Silylierung von Ölsäurederivaten zur Synthese terminaler Vinylsilane. ....	49

Abbildung 3-33. Gaschromatogramm zu Tabelle 3-9, Eintrag 1. ....	50
Abbildung 3-34. Gaschromatogramm zu Tabelle 3-9, Eintrag 3.....	51
Abbildung 3-35. Gaschromatogramm zu Tabelle 3-9, Eintrag 11.....	53
Abbildung 3-36. Mechanismus der dehydrogenierenden Silylierung nach LU und FALCK. <sup>[81]</sup> ..	54
Abbildung 3-37. Katalytische isomerisierende Hydrosilylierung von Ölsäurederivaten. ....	56
Abbildung 3-38. Allgemeine Struktur der <i>N</i> -heterocyclischen Carben-Platin(0)-Komplexe zur Hydrosilylierung (links) <sup>[99]</sup> und Strukturformel des Komplexes [(SIPr)Pt(dvds)] (rechts).....	58
Abbildung 3-39. Unberücksichtigte Spezies bei der Ausbeuteberechnung der Tandem-Isomerisierung-Hydrosilylierungsansätze mit Triethylsilan (Tabelle 3-12)...	58
Abbildung 3-40. Unberücksichtigte Spezies bei der Ausbeuteberechnung der Tandem-Isomerisierung-Hydrosilylierungsansätze mit Triethoxysilan (Tabelle 3-13).....	60
Abbildung 3-41. Homogenkatalytische Reduktion von <b>1b</b> zum Silylether <b>16</b> . ....	62

### 7.3 Tabellenverzeichnis

Tabelle 3-1. Übersicht über die synthetisierten Fettchemikalien. ....	22
Tabelle 3-2. Übersicht über die in Kapitel 3.2.1 erwähnten Referenzsubstanzen.....	31
Tabelle 3-3. Übersicht über die in Kapitel 3.2.2 erwähnten Referenzsubstanzen.....	33
Tabelle 3-4. Übersicht über die in Kapitel 3.2.3 erwähnten Referenzsubstanzen.....	39
Tabelle 3-5. Übersicht über die in Kapitel 3.2.4 erwähnten Referenzsubstanzen.....	41
Tabelle 3-6. <sup>29</sup> Si-chemische Verschiebungen in Abhängigkeit von der chemischen Umgebung am Siliciumatom. ....	42
Tabelle 3-7. Aktivität verschiedener Katalysatorsysteme bezüglich der Isomerisierung von <b>1b</b> .....	47
Tabelle 3-8. Gleichgewichtsanteile des 2-Isomers verschiedener Ölsäurederivate. ....	48
Tabelle 3-9. Iridiumkatalysierte isomerisierende Silylierungsreaktionen an Ölsäuremethylester ( <b>1b</b> ). ....	52
Tabelle 3-10. Iridiumkatalysierte Tandem-Isomerisierung-Silylierung an verschiedenen Edukten.....	53
Tabelle 3-11. Substrate zur Tandem-Isomerisierung-Hydrosilylierung. ....	57
Tabelle 3-12. Tandem-Isomerisierung-Hydrosilylierung mit Triethylsilan.....	59
Tabelle 3-13. Tandem-Isomerisierung-Hydrosilylierung mit Triethoxysilan. ....	61
Tabelle 3-14. Katalysatorsysteme zur Optimierung der Ausbeute an <b>16</b> . ....	63

## 7.4 Publikationen

### 7.4.1 Poster

Huber, T.; Firlbeck, D.; Riepl, H. M. "Iridium-catalysed Isomerising Trialkylsilylation of Methyl Oleate". 20<sup>th</sup> EuCheMS Conference on Organometallic Chemistry, University of St Andrews, Schottland, 30.06. – 04.07.2013.

### 7.4.2 Veröffentlichungen

Huber, T.; Firlbeck, D.; Riepl, H. M. "Iridium-catalysed isomerising trialkylsilylation of methyl oleate" *J. Organomet. Chem.* **2013**, *744*, 144-148.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jorganchem.2013.06.002>

Huber, T.; Niehues, L.; Cativiela, C.; Finn, M. G.; Díaz, D. D. "6,6'-(1*E*,1'*E*)-((1*R*,2*R*)-1,2-Diphenylethane-1,2-diyl)bis(azan-1-yl-1-ylidene)bis(methan-1-yl-1-ylidene)bis(2-*tert*-butyl-4-((trimethylsilyl)ethynyl)phenol)" *Molbank* **2013**, M795.

<http://dx.doi.org/10.3390/M795>

Bachl, J.; Huber, T.; Kühbeck, D.; Schön, E.-M.; Brunner, G.; Kraus, B.; Heilmann, J.; Codelli, J. A.; Bertozzi, C. R.; Cativiela, C.; Díaz, D. D. "Hybrid Bioactive Hydrogels Containing Single-Walled Carbon Nanotubes Covalently Integrated via Strain-Promoted Azide-Alkyne Cycloaddition" *Nanoscience & Nanotechnology-Asia* **2012**, *2*, 200-209.

<http://eurekaselect.com/105698/article>

Huber, T.; Díaz, D. D. "Dipropargyl 2,2'-isophthaloylbis(hydrazinecarboxylate)" *Molbank* **2010**, M701.

<http://dx.doi.org/10.3390/M701>

### 7.4.3 Geplante Veröffentlichungen

Huber, T.; Riepl, H. M. "Two-component catalyst systems for tandem isomerisation-hydrosilylation of long-chain internal alkenes" **2017**.

Huber, T.; Riepl, H. M. "Homogeneous catalytic process for the preparation of silyl ethers from carboxylic acid esters" **2017**.

---

## 7.5 Lebenslauf

Name	Thimo Huber
Anschrift	Torstraße 31, 93444 Bad Kötzing
Nationalität	deutsch
Familienstand	ledig
15.10.1985	geboren in Kötzing als Sohn der Unternehmer Kurt und Renate Huber
September 1992 – Juli 1996	Volksschule Kötzing
September 1996 – Juni 2005	Benedikt-Stattler-Gymnasium Kötzing, Abschluss: allgemeine Hochschulreife (Abschlussnote 2.5)
Oktober 2005 – September 2008	Universität Regensburg, Bachelorstudiengang Chemie (Gesamtnote 2.0)
26.06.2008	Bachelorarbeit <i>Fluoreszente Cyclen-Komplexe</i> bei Prof. Dr. Burkhard König (Note 1.3)
Oktober 2008 – Januar 2011	Universität Regensburg, Masterstudiengang Chemie mit Hauptfach organische Chemie und Nebenfächern anorganische Chemie und physikalische Chemie (Gesamtnote 1.8)
12.01.2011	Masterarbeit <i>Synthesis and Applications of Sustainable Hydrogels with High Mechanical Strength Enabled by Click Chemistry</i> bei Prof. Dr. David Díaz Díaz (Note 1.3)
Januar 2011 – Juni 2016	Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Fachgebiet für Organische und Analytische Chemie der Hochschule Weihenstephan-Triesdorf am Wissenschaftszentrum Straubing. Promotion an der Technischen Universität München
August 2016 – heute	Entwicklungschemiker, LEONHARD KURZ Stiftung & Co. KG, Fürth
Sprachen	Deutsch (Muttersprache), Englisch (fließend)