DER BISS DER GLUCOSE

KOHLENHYDRATDERIVATE ALS LIGANDEN

IN ORGANOTITAN- UND

ORGANOZIRKONVERBINDUNGEN

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades des Fachbereichs Chemie der

Universität Hamburg

vorgelegt von

Lars Jessen

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie

Universität Hamburg 2000

 \mathbb{OH}

Das Tor zur Welt der Wissenschaft

Für meine Eltern



Gutachter:ProMitgutachter:ProMündliche Prüfung:Dez

Prof. Dr. J. Heck Prof. Dr. U. Behrens Dezember 2000 Die vorliegende Arbeit entstand von Februar 1997 bis August 2000 am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg.

Meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Jürgen Heck danke ich für die Überlassung des Themas, sein stetes Interesse und seine Unterstützung in allen Phasen der Arbeit sowie die gewährte akademische Freiheit.

Herrn Prof. Dr. Ulrich Behrens danke ich für die Übernahme des Koreferats sowie seine stete Hilfsbereitschaft bei Fragen zur Einkristallstrukturanalyse. Ein zweiter Dank geht in diesem Zusammenhang an Herrn Dr. Falk Olbrich, Universität Magdeburg, für die Messung der Daten zur Molekülstrukturanalyse von **9** und seine Einführung in die Methodik.

Allen Kolleginnen und Kollegen im Arbeitskreis danke ich für die gute Zusammenarbeit sowie die stete Hilfs- und Diskussionsbereitschaft. Allen Studenten, die im Rahmen ihrer Praktika an dieser Arbeit direkt oder indirekt beteiligt waren, danke ich für ihren Einsatz.

Für die gute Zusammenarbeit bedanke ich mich bei allen beteiligten Serviceeinrichtungen. Insbesondere geht ein Dank an die Glasbläserei für die unzähligen mit Schliffen zu versehenden NMR-Röhrchen sowie an die NMR-Abteilung im Hause AC für das Vermessen der hierin abgefüllten Proben. Ebenso geht mein Dank an viele andere Mitarbeiter und Studenten aus allen Teilen des Fachbereichs, Der Universität Hamburg sowie anderer Universitäten, mit denen ich in den letzten 10 Jahren zusammengearbeitet habe.

Für das Korrekturlesen der Rohfassungen dieser Arbeit danke ich Herrn Dr. Marc Heinrich Prosenc und Herrn Oliver Reimelt.

Allen Freunden und Kollegen, die mich durch Studium und Promotion begleitet haben, danke ich für Hilfe und Unterstützung, die ich in allen Abschnitten erfahren habe.

Ein besonderer Dank gilt meinen lieben Eltern für ihre Unterstützung sowie Frau Anja Kern für ihre unermüdliche Hilfe beim Abschluß der Arbeit.

Allen anderen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, gilt ebenso mein besonderer Dank.

Für finanzielle Unterstützung danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG-Projekt He1309/4) sowie der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh).

A. Inhaltsverzeichnis

1	Einle	eitung		1	
	1.1	Hinterg	grund der Arbeit:	1	
	Kohl	Kohlenhydrate als Liganden in der Komplexchemie			
	1.2	Kohlen Literatu	hydrate und Kohlenhydratderivate als Liganden – ein urüberblick	2	
		1.2.1	Erste Arbeiten zu Verbindungen von Metallen mit Kohlenhydraten	2	
		1.2.2	Kohlenhydrate als Alkoxy-Liganden in Koordinationsverbindungen vom WERNER-Typ	3	
		1.2.3	Polysaccharide als Liganden	5	
		1.2.4	Kohlenhydratkomplexe zur Modellierung bioanorganischer Verbindungen	8	
		1.2.5	Kohlenhydrate in Organometallverbindungen	9	
		1.2.6	Bekannte Titan- und Zirkon-Verbindungen mit Kohlenhydratderivaten als Liganden	11	
	1.3	Diolato	liganden und ihre Komplexe	13	
		1.3.1	1,2-Diolate als Liganden	13	
			1.3.1.1 Pinakolato-Komplexe	13	
			1.3.1.2 Andere 1,2-Diolato-Komplexe	15	
		1.3.2	Nicht-vicinale Diole als Liganden	15	
			$\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -Tetraaryl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanole	16	
			1.3.2.2 Binaphthole	17	
	1.4 Anwendungsbeispiele für Komplexe der Gruppe 4 mit chiralen Oxo-				
		Ligand	en	17	
		1.4.1	Asymmetrische Synthesen mit Kohlenhydratkomplexen	18	
		1.4.2	Polymerisationskatalysatoren	22	
			1.4.2.1 Die ZIEGLER-NATTA-Katalyse zur Darstellung von Polyolefinen	22	
			1.4.2.2 Halbsandwichkomplexe als Katalysatoren	23	
			1.4.2.3 Heterogenisierte Katalysatoren	24	
		1.4.3	Neue Materialien auf Basis von Kohlenhydrat-Polymeren	25	
	1.5	Zielset	zung dieser Arbeit	28	
2	Erge	bnisse	und Diskussion	30	
	2.1	Derivat	tisierte Glucose als Modellsystem für Cellulose	30	
	2.2	Titan-K α-MeB	Complexe mit den Glucopyranosidato-Liganden β -MeBG und G	32	
		2.2.1	Methoden zur Darstellung von Verbindungen der Gruppe 4 mit Alkoxyliganden	32	

		2.2.2	Organotitankomplexe mit α - und β -MeBG als Diolato-Liganden	. 34
			2.2.2.1 Cyclopentadienyltitan-Komplexe mit β-MeBG- Liganden	. 34
			2.2.2.2 Cyclopentadienyltitan-Komplexe mit α-MeBG	. 38
			2.2.2.3 Pentamethylcyclopentadienyltitan-Komplexe mit β- MeBG	. 38
			2.2.2.4 Diskussion zur Struktur der dargestellten Kohlenhydrat-Organotitan-Verbindungen	. 40
	2.3	Versuc Manno	he zur Darstellung zu 3 und 4 analoger Verbindungen mit se	. 49
	2.4	Organo	zirkonkomplexe mit Glucopyranosidato-Liganden	. 51
		2.4.1	Synthese von Organozirkonkomplexen mit Alkoxyliganden	. 51
		2.4.2	Synthese von Triethylammonium-[μ -chloro-bis{chloro- η^5 - cyclopentadienyl-(methyl-4,6-O-benzyliden- β -D- glucopyranosidato-1 κ O ² ,1:2 κ O ³)zirkon}at]	
			$([Et_3NH][{CpZrCl(\mu-\beta-MeBG)}_2\mu-Cl], 9)$. 53
		2.4.3	Struktur von [Et ₃ NH][{CpZrCl- μ -(β -MeBG)} ₂ - μ -Cl] (9)	. 54
			2.4.3.1 Molekülstrukturanalyse von 9	. 54
			2.4.3.2 Vergleich von 9 zu strukturell ähnlichen Verbindungen	. 60
			2.4.3.3 Struktur von 9 in Lösung	. 63
		2.4.4	Versuche zur Darstellung zu 9 analoger Organozirkonverbindungen	. 69
	2.5	"Der Bi	ss der Glucose"	. 70
		2.5.1	Strukturen von Methyl-4,6-O-benzyliden- β -D-glucopyranosid (β -MeBG H_2 , 1) und Methyl-4,6-O-benzyliden- α -D-	74
		0 5 0	glucopyranosid (α -MeBG H_2 , Z)	.71
		2.5.2	an CpTi-Zentren	. 75
		2.5.3	Komplexe von β -MeBG, α -MeBG und α -MeBMan mit	01
			2.5.3.1 Vanadium-Kompleye von 2 und 8	. 04 . 81
			2.5.3.2 Zinn-Komplexe von z Und G	. 04 86
				. 00
3	Zusa	ammenfa	assung	. 88
4	Sum	mary in	English	. 91
5	Expe	erimente	eller Teil	. 94
	5.1	Synthe	sen der Kohlenhydratderivate	. 94

		5.1.1	Methyl-4,6-O-benzyliden-β-D-glucopyranosid 1 (Abwandlung der Vorschrift in [102])94	4
	5.2	Synthe	sen der Titan-Verbindungen90	6
		5.2.1	Synthesen der literaturbekannten Edukte96	6
		5.2.2	μ -(Methyl-4,6-O-benzyliden-β-D-glucopyranosidato- 1κO ² ,2κO ³)-bis[dichloro-η ⁵ -cyclopentadienyltitan] ((CpTiCl ₂) ₂ - μ -(β-MeBG), 3)96	6
		5.2.3	μ -(Methyl-4,6-O-benzyliden-α-D-glucopyranosidato- 1κO ² ,2κO ³)-bis[dichloro-η ⁵ -cyclopentadienyltitan] ((CpTiCl ₂) ₂ - μ -(α-MeBG), 4)9	7
		5.2.4	Bis[chloro(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)-{ μ -(methyl-4,6- O-benzyliden- β -D-glucopyranosidato-1 κ O ² ,2 κ O ³)}titan] ([Cp*TiCl- μ -(β -MeBG)] ₂ , 5)	8
		5.2.5	μ -(Methyl-4,6-O-benzyliden-β-D-glucopyranosidato- 1κO ² ,2κO ³)-bis[dichloro-η ⁵ - pentamethylcyclopentadienyltitan] ((Cp*TiCl ₂) ₂ -μ-β-MeBG, 6)100	0
		5.2.6	$ \mu$ -(Methyl-4,6-O-benzyliden-β-D-glucopyranosidato- 1κO ² ,2κO ³)-μ-(methyl-4,6-O-benzyliden-β-D- glucopyranosidato-2κO ² ,1κO ³)-bis[chloro(η ⁵ - pentamethylcyclopentadienyltitan)] ([Cp*TiCl-μ-(β-MeBG)] ₂ , 7)	0
		5.2.7	Versuche zur Darstellung von η^5 -Cyclopentadienyl-(methyl- 4,6-O-benzyliden- α -D-mannopyranosidato- κO^2 , κO^3)-Titan- Komplexen	1
		5.2.8	Versuche zur Darstellung von η^5 - Pentamethylcyclopentadienyl-(methyl-4,6-O-benzyliden- α -D- mannopyranosidato- κO^2 , κO^3)-Titan-Komplexen	1
	5.3	Synthe	sen der Zirkon-Verbindungen102	2
		5.3.1	Synthesen der literaturbekannten Edukte 102	2
		5.3.2	Darstellung von [Trichloro-(η^5 -cyclopentadienyl)-bis- (tetrahydrofuran)zirkon] (CpZrCl ₃ (THF) ₂ , nach [139])102	2
		5.3.3	Darstellung von Triethylammonium-[μ -chloro-bis{chloro-(η^5 - cyclopentadienyl)-methyl-4,6-O-benzyliden- β -D- glucopyranosidato-1 κ O ² ,1:2 κ O ³ -zirkon}at] ([Et ₃ NH][{CpZrCl(μ - β -MeBG)} ₂ - μ -Cl]. 9)	3
		5.3.4	Versuche zur Darstellung von Alkoxy-Zirkon-Komplexen mit β-MeBG	4
6	Liter	atur		5
7	Anha	ang		4

B. Abkürzungsverzeichnis

AMP	Adenosinmonophosphat
BINOL	1,1'-Bi-2,2'-naphthol
Bu	n-Butyl (1-Butyl, C₄H₀·)
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl (2-Methylpropan-2-yl, (CH ₃) $_{3}$ C·)
Ср	Cyclopentadienyl (C ₅ H ₅ .)
Ср*	Pentamethylcyclopentadienyl (Me $_5C_5$ ·)
СМР	Cytidinmonophosphat
COD	1,5-Cyclooctadien (C ₈ H ₁₂)
COSY	correlated spectroscopy (Korrelationsspetroskopie)
СРМ	Cellulosehaltige Polymermischungen
DAG	Diacetonglucose ((-)-1,2:5,6-Di-O-isopropyliden- α -D-glucofuranose)
DMA	N,N-Dimethylacetamid (H ₃ CCONMe ₂)
DME	1,2-Dimethoxyethan (MeO(CH ₂) ₂ OMe)
DMF	N,N-Dimethylformamid (HCONMe ₂)
DNA	Desoxyribonucleinsäuren (deoxyribonucleic acids)
dpbd	1,4-Diphenylbutan-2,3-diol
DS	degree of substitution (Substitutionsgrad)
ee	enantiomeric excess (enantiomerer Überschuß)
EI	Elektronenstoß-Ionisation
Et	Ethyl (CH ₃ CH ₂ .)
FAB	Fast-Atom Bombardment
FIR	Fernes Infrarot
IR	Infrarot
L-DOPA	L-3-(3,4-Dihydroxyphenyl)alanin
М	Metall (oder Molekülpeak in massenspektroskopischen Daten)
MAO	Methylaluminoxan
Ме	Methyl (CH ₃ .)
MeBG <i>H</i> ₂	Methyl-4,6-O-benzyliden-D-glucopyranosid
MeBMan <i>H</i> ₂	Methyl-4,6-O-benzyliden-D-mannopyranosid
MS	Massenspektrometrie
NBA	meta-Nitrobenzylalkohol
NMR	nuclear magnetic resonance (Kern-magnetische Resonanz)
PE	Polyethen

PP	Polypropen
[′] Pr	<i>i</i> so-Propyl (2-Propyl, (CH ₃) ₂HC·)
PS	Polystyrol
ру	Pyridin (C ₅ H ₅ N)
RNA	Ribonucleinsäuren (ribonucleic acids)
TADDOL	$\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -Tetraaryl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanol
THF	Tetrahydrofuran (C ₄ H ₈ O)
ТМА	Trimetylaluminium (Al(CH ₃) ₃)
TMDDOL	$\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -Tetramethyl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanol
ТМР	Thymidinmonophosphat
TMS	Trimethylsilyl $((H_3C)_3Si)$ (beziehungsweise Tetramethylsilan $((H_3C)_4Si)$ in der NMR-Spektroskopie)

C. Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

<u>Nummer</u>	Seite	е
Abbildung 1-1:	Cellulose mit Darstellung der Cellobiose-Untereinheit (Cellobiose = $4-O-\beta$ -D-glucopyranosyl-D-glucose)	1
Abbildung 1-2:	Koordination der Ca ²⁺ -Ionen in Methyl-(D)-glycero- α -(D)-guloheptapyranosid·CaCl ₂ ·H ₂ O-Mischkristallen (aus [14])	3
Abbildung 1-3:	Die unterschiedlichen in der Literatur beschriebenen Strukturen für amorphe oder mikrokristalline Cellulose (aus [24])	5
Abbildung 1-4:	Lösen von Cellulose in ammoniakalischer Cu(OH) ₂ -Lösung unter Deprotonierung und Komplexierung der Hydroxygrup- pen an C2 und C3 (aus [24]).	7
Abbildung 1-5:	Ausgewählte Beispiele für die Wechselwirkung zwischen Cp ₂ TiCl ₂ und einigen Nucleotiden im wäßrigen Milieu (aus [30])	8
Abbildung 1-6:	Kristallstruktur des Kations von [Trimethylplatin(1,6- anhydro- β -D-glucopyranose)]BF ₄ (aus [33(b)])	9
Abbildung 1-7:	COD-Rhodium(I)-Komplexe mit Bis(diphenylphosphinit)- Derivaten von β -D-Glucosiden (nach [38(e)])	C
Abbildung 1-8:	Diacetonglucose	1
Abbildung 1-9:	Bis(diacetonglucos-3-O-yl)cyclopentadienyltitanchlorid12	2
Abbildung 1-10:	Struktur von Zr(DAG) ₄ py ₂ im Kristall (aus [52])13	3
Abbildung 1-11:	Pinakol13	3
Abbildung 1-12:	Monomerer CpTiCI-Pinakolato-Komplex und dessen Umsetzung zu den isolierbaren dinuklearen Komplexen (nach [53-55])	4
Abbildung 1-13:	ORTEP-Darstellung der Festkörperstruktur von $Ti_2Zr_2(OCMe_2CMe_2O)_6(O'Pr)_4$ (aus [56(b)])14	4
Abbildung 1-14:	ORTEP-Darstellung von [ZrCl ₃ (THF) ₂] ₂ (µ-1,2-O ₂ C ₆ H ₁₀) (aus [59])	5
Abbildung 1-15:	Allgemeine Struktur für TADDOL-Liganden und CpTiCl- TADDOL-Komplex	6
Abbildung 1-16:	1,1'-Bi-2,2'-naphthol (BINOL)17	7
Abbildung 1-17:	Allylgruppenübertragung mit Ti-DAG-Reagenz sowie dem entsprechenden Komplex mit anderen derivatisierten Zuckern als Liganden (aus [51(k)])18	8
Abbildung 1-18:	Allylgruppenübertragung mit Ti-TADDOL-Reagenz (aus [51(k)]).	8
Abbildung 1-19:	Polymer-verankerte TADDOLe und ihre Ti-Komplexe (aus [72])	Э
Abbildung 1-20:	Ethyl-Zink-Komplex mit chiralem, polymerem Binaphthol als Ligand und Träger (aus [73])	C
Abbildung 1-21:	Monomere Modellverbindung für die polymeren Komplexe aus Abbildung 1-20 (aus [73])27	1
Abbildung 1-22:	Mikrostrukturen von Polypropylen (nach [76]) 22 X	2 (]

l

Lars Jessen Dissertation

Abbildung 1-23:	Ring-öffnende Polymerisation von ε-Caprolacton [aus 81]	. 23
Abbildung 1-24:	Polymerisation von Isocyanaten mit (MeCpTiCl ₂) ₂ -µ- <i>trans</i> - 1,4-cyclohexadiolat (nach [82])	23
Abbildung 1-25:	Auf einer Silica-Oberfläche über einen Spacer verankerter Zirconocen-Katalysator zur Ethen-Polymerisation (aus [84])	24
Abbildung 1-26:	Ausschnitt aus dem Polymerstrang von Ferrocenylamylose (aus [92(b)]).	27
Abbildung 1-27:	Mögliche chelatisierende Koordination von Glucose an ein Metallzentrum über die deprotonierten OH-Gruppen an C2 und C3.	28
Abbildung 2-1:	Derivatisierung der D-Glucose mit Nummerierung der C- Atome im Kohlenhydratgerüst	30
Abbildung 2-2:	β-MeBG H_2 (1) und α-MeBG H_2 (2)	. 31
Abbildung 2-3:	¹ H-NMR-Spektrum (360 MHz) von 1 und 3 in CD ₂ Cl ₂ im Bereich von 2.5 bis 6 ppm.	36
Abbildung 2-4:	¹³ C-NMR-Spektrum von 1 (90 MHz) und 3 (50 MHz) in CDCl ₃	37
Abbildung 2-5:	Strukturvorschläge für 3 und 4.	41
Abbildung 2-6:	Molekülstruktur von 3-Methylcyclohexan- <i>trans</i> -1,2-diolato- bis(trichlorotitan)-Dipinakolon-Addukt [103].	42
Abbildung 2-7:	Strukturvorschlag für 5.	. 42
Abbildung 2-8:	Mögliche Struktur von 6.	. 43
Abbildung 2-9:	Mögliche Struktur eines asymmetrischen dimeren Komplexes 7	44
Abbildung 2-10:	Molekülstruktur von [Cp*TiCl(μ - h^1 , h^2 -3,5-Me ₂ -dpbd)] ₂ [57]	. 46
Abbildung 2-11:	Mannose, Glucose und Allose in α -Pyranoseform	49
Abbildung 2-12:	Säure-katalysierte Acetalspaltung und Umacetalisierung von 8 mit den möglichen Produkten	50
Abbildung 2-13:	Nummerierung der Atome und Darstellung der Wasser- stoffbrückenbindung zwischen Kation und Anion	55
Abbildung 2-14:	Zentraler flächenverknüpfter Zr ₂ -Dioktaeder in 9	. 56
Abbildung 2-15:	Fehlordnung des einen β -MeBG-Liganden	. 57
Abbildung 2-16:	Elementarzelle von 9 mit insgesamt 9 asymmetrischen Einheiten	59
Abbildung 2-17:	Molekülstruktur von [Et ₃ NH][(η -Cp [*] ₂ Zr ₂ Cl ₂ (μ -Cl)(μ -3,5-Me ₂ -dpbd-1:2 κ O ¹ ,2 κ O ²) ₂] ([57])	61
Abbildung 2-18:	Temperaturabhängige ¹ H-NMR-Spektren von 9 in CD ₂ Cl ₂ (360 MHz) im Bereich von 0.1 bis 3.3 ppm.	64
Abbildung 2-19:	Temperaturabhängige ¹ H-NMR-Spektren einer Mischung von 9 und [Et ₃ NH]Cl im Verhältnis 1:1 in CDCl ₃ (360 MHz) im Bereich von 0.5 bis 4.0 ppm.	65
Abbildung 2-20:	¹ H-NMR-Spektrum von 9 , reinem [Et ₃ NH]Cl sowie einer 1:1- Mischung beider in CDCl ₃ (360 MHz).	66

Abbildung 2-21:	Temperaturabhängige ¹ H-NMR-Spektren einer Mischung von 9 und [Et ₃ NH]Cl im Verhältnis 1:1 in CDCl ₃ im Bereich von 7.0 bis 10.0 ppm.	. 67
Abbildung 2-22:	Konzentrationsabhängige ¹ H-NMR-Spektren von 9 mit unterschiedlichem Zusatz an [Et ₃ NH]Cl in CDCl ₃ (360 MHz) im Bereich von 6.8 bis 12.8 ppm.	. 68
Abbildung 2-23:	Auftragung der chemischen Verschiebung gegen den Molenbruch der Spektren aus Abbildung 2-22	. 69
Abbildung 2-24:	Struktur von 1, 30 %-Schwingungsellipsoide	. 71
Abbildung 2-25:	Darstellung der Elementarzelle von 1 in Blickrichtung der b- Achse	. 71
Abbildung 2-26:	Struktur von 2, 30 %-Schwingungsellipsoide	. 73
Abbildung 2-27:	Überlagerung der Strukturen von 1 (schwarz), 2 (blau) und dem nicht fehlgeordneten β -MeBG-Liganden aus 9 (rot) in	_ /
	Seitenansicht.	. 74
Abbildung 2-28:	Molekülstruktur von [CpTiCl- μ -(O ₂ C ₂ Me ₄)] ₂ (II)	. 76
Abbildung 2-29:	ORTEP-Darstellung von (CpTiCl ₂) ₂ - μ -(O ₂ C ₂ Me ₄) (III)	. 77
Abbildung 2-30:	Molekülstruktur von CpTi(DAG) ₂ Cl (IV)	. 77
Abbildung 2-31:	Molekülstruktur von Cyclopentadienyl[(4 <i>R</i> , <i>trans</i>)-2,2-dime- thyl- α , α , α ', α '-tetraphenyl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanolato- Ω , Ω 'ltitanchlorid (V).	. 78
Abbildung 2-32:	Molekülstruktur von Pentamethylcyclopentadien- yl[(4 <i>R</i> , <i>trans</i>)-2,2-dimethyl- α , α , α ', α '-tetramethyl-1,3-dioxo- lan-4,5-dimethanolato- <i>O</i> , <i>O</i> [titanchlorid (VI).	. 78
Abbildung 2-33:	Molekülstruktur von 1,1-Biscyclopentadienyl-3,4-diphenylti- tanadioxolan, VII .	. 79
Abbildung 2-34:	Darstellung des Anions von [N ⁿ Bu ₄][{VO ₂ (α-MeBMan)} ₂] im Kristall (aus [31(a)])	. 84
Abbildung 2-35:	Struktur von VO(α-MeBMan <i>H</i>)(bsal) (aus [31(c)])	. 85
Abbildung 2-36:	Struktur des dimeren Methyl-4,6-O-benzyliden-2,3-O-dibu- tylzinn- α -D-glucopyranosids (aus [122]).	. 86
Abbildung 2-37:	Pentamere Anordnung des Dibutylzinn-α-MeBMan-Kom- plexes im Kristall mit Darstellung einiger intermolekularer Bindungsparameter (aus [124]).	. 87
Abbildung 3-1:	Chelatisierende Koordination von Glucopyranose an <i>ein</i> Metallzentrum.	. 88
Abbildung 3-2:	Darstellung von 3	. 88
Abbildung 3-3:	Darstellung von 4	. 89
Abbildung 3-4:	Darstellung von 9	. 90
Figure 4-1:	Chelating coordination of glucopyranose on <i>one</i> metal center.	. 91
Figure 4-2:	Preparation of 3	. 91
Figure 4-3:	Preparation of 4.	. 92
Figure 4-4:	Preparation of 9	. 93

Tabelle 2-1:	13 C-NMR-Daten von 1 , 2 [], 3 , 4 , 5 , 6 und 7 in CD ₂ Cl ₂ beziehungsweise CDCl ₃ [ppm]	. 44
Tabelle 2-2:	¹ H-NMR-Daten von 1 , 2 [105], 3 , 4 , 5 , 6 , und 7 in CD ₂ Cl ₂ beziehungsweise CDCl ₃ [ppm]	. 45
Tabelle 2-3:	FIR-Daten von CpTiCl ₃ , Cp*TiCl ₃ , 3 , 5 und 3- Methylcyclohexan- <i>trans</i> -1,2-diolato-bis(trichlorotitan)- Dipinakolon-Addukt [103].	. 47
Tabelle 2-4:	Ionenradien von Ti(IV)- und Zr(IV)-Ionen in pm (nach [107]).	. 51
Tabelle 2-5:	Vergleich ausgewählter Bindungslängen [pm] in 9 und in [Et ₃ NH][(η -Cp* ₂ Zr ₂ Cl ₂ (μ -Cl)(μ -3,5-Me ₂ -dpbd- 1:2 κ O ¹ 2 κ O ²)-1	60
Tabelle 2-6:	Vergleich ausgewählter Bindungswinkel [°] in 9 und in $[Et_3NH][(\eta-Cp*_2Zr_2Cl_2(\mu-Cl)(\mu-3,5-Me_2-dpbd-1:2\kappaO^1,2\kappaO^2)_2].$. 63
Tabelle 2-7:	Ausgewählte Bindungslängen in 1 und 2 (in pm)	.72
Tabelle 2-8:	Ausgewählte Bindungswinkel in 1 und 2	.73
Tabelle 2-9:	Vergleich des "Bisses" der freien Liganden 1 und 2 sowie des koordinierten Liganden in 9	.75
Tabelle 2-10:	Vergleich von Bindungslängen in 1 und 2 mit strukturell charakterisierten Titan-Komplexen.	. 80
Tabelle 2-11:	Vergleich ausgewählter Winkel in 1 und 2 mit strukturell charakterisierten Titan-Komplexen.	. 82

D. Übersicht der Verbindungen und ihrer Num-

merierung



MeO

1, β -MeBG H_2

 $\mathbf{2}$, α -MeBG H_2

3 (mit Angabe der in der Arbeit verwendeten Nummerierung der Atome in den Kohlenhydratliganden)

4

5

 XV



6

7

8, α -MeBMan H_2

1 Einleitung

1.1 Hintergrund der Arbeit:

Kohlenhydrate als Liganden in der Komplexchemie

Cellulose ist die bei weitem häufigste organische Verbindung in der Natur [1]. Als nachwachsendes "Bio"-Polymer bietet sich eine Nutzung weit über die Papierproduktion hinaus an, obwohl eine derartige Nutzung bislang eine eher zweitrangige Rolle spielte. So wurden 1992 130 Mio. t Cellulose aus der Natur gewonnen, davon aber nur 590.000 t zu chemischen Erzeugnisse weiterverarbeitet [2].

Eine Nutzung der Cellulose ist z. B. ihre Verwendung als Kunststoff selbst beziehungsweise als Bestandteil neuer cellulosehaltiger Materialien sowie auch als polymerer Träger für Katalysatoren. Hierbei kann an Heterogenkatalysatoren für großtechnische Polymerisation von Olefinen wie auch an Katalysatoren für C-C-Verknüpfungen in organischen Synthesen gedacht werden [3]. Für beide Fälle sind Organometallkomplexe der frühen Übergangsmetalle als Katalysatoren etabliert, prominentestes Beispiel ist die ZIEGLER-NATTA-Katalyse zur Olefinpolymerisation [4].



Abbildung 1-1: Cellulose mit Darstellung der Cellobiose-Untereinheit (Cellobiose = $4-O-\beta-D-$ glucopyranosyl-D-glucose).

1.2 Kohlenhydrate und Kohlenhydratderivate als Liganden – ein Literaturüberblick

1.2.1 Erste Arbeiten zu Verbindungen von Metallen mit Kohlenhydraten

Historisch gesehen gehören sowohl die Kohlenhydrat-Chemie als auch die Chemie anorganischer Salze und ihrer wäßrigen Lösungen zu den klassischen Gebieten chemischer Forschung. So ist es nicht verwunderlich, daß schon im vorigen Jahrhundert Schnittpunkte zwischen beiden Gebieten gesucht und gefunden wurden.

Natriumchlorid bildet mit Zuckern in bestimmten Mischungsverhältnissen definierte Mischkristalle [5]. Im Rahmen seiner Untersuchungen hierüber schrieb C. H. GILL 1871 an die Royal Chemical Society:

"Having obtained some positive results, I beg to lay them before the society, for though of little interest in themselves, their publication may prevent the necessity of some other worker wasting too much time on an ungrateful project."[6]

Obwohl nicht davon auszugehen ist, daß diese Veröffentlichung die Arbeiten weiterer Chemikergenerationen gelenkt hat, so ist erst in jüngerer Zeit dieses Gebiet wieder mehr in den Mittelpunkt chemischer Forschung geraten. SHING und CHOW stellen fest, daß "kürzlich ein zunehmendes Interesse an der Verschmelzung von Kohlenhydrat- und Metallchemie zu beobachten ist, wofür die Bezeichnung 'sugarometallic chemistry' geprägt wurde" [7]. Trotz der treffenden Bezeichnung hat sich der Begriff außerhalb der zitierten Veröffentlichung nicht etablieren können. In einem kürzlich erschienenen Übersichtsartikel beschreiben die Autoren den derzeitigen Stand der Koordinationschemie von Kohlenhydraten mit folgendem Bild [8]:

"Die moderne Koordinationschemie der Kohlenhydrate ähnelt einem enormen Gemälde, gemalt in groben Pinselstrichen und nur in einigen Bereichen sorgfältig gezeichnet."

In den bisher erschienenen Artikeln, die sich diesem Thema ausführlicher widmen, wird der Schwerpunkt meist auf einen der "sorgfältig gezeichneten" Bereiche gelegt [9], seien dies z. B. bioanorganische Modellverbindungen oder Komplexe der späten Übergangsmetalle.

Einige neue Entwicklungen mit Kohlenhydraten in anorganischen und metallorganischen Verbindungen sollen im Folgenden kurz vorgestellt werden.

1.2.2 Kohlenhydrate als Alkoxy-Liganden in Koordinationsverbindungen vom WERNER-Typ

Moderne Arbeiten über Kohlenhydrat-Metall-Wechselwirkungen reichen bis in die sechziger Jahre zurück [10]. Insbesondere von S. J. ANGYAL wurden viele Arbeiten zur Koordination von Metallen der Haupt- und Nebengruppen durch Kohlenhydrate und verwandten Polyolen veröffentlicht [11], darunter auch erste ausführliche Übersichtsartikel über Kohlenhydratkomplexe mit Metall-Kationen in Lösung [12]. Ansätze, die unterschiedlichen Typen von Kohlenhydrat-Metall-Komplexe nach statistischen Kriterien zu systematisieren, existieren, erscheinen aber unvollständig, da die Autoren sich nur auf "prominente" Übergangsmetalle (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu und Zn) und überwiegend bioanorganische Fragestellungen in den untersuchten Verbindungen beschränken [13].



Abbildung 1-2: Koordination der Ca²⁺-Ionen in Methyl-(D)-glycero-α-(D)-guloheptapyranosid·CaCl₂·H₂O-Mischkristallen. Die Ca²⁺-Ionen sind von O1, O2 und O3 eines Zuckermoleküls und von O4, O6 und O7 eines nächsten umgeben (aus [14]).

In den meisten Fällen handelt es sich um die Koordination von Hydroxygruppen an Alkali- oder Erdalkalimetalle sowie Lanthanoide [15] in wäßrigen Lösungen (siehe Abbildung 1-2). Viele Mischkristallsysteme sind in ihrer Stöchiometrie eindeutig charakterisiert und in vielen Fällen ist die Struktur röntgenographisch bestimmt worden [10,16]. So ist z.B. die Struktur von Glucose-NaBr-2H₂O eine der ersten der auf diese Weise bestimmten Zuckerstrukturen überhaupt [17], allerdings liegen in diesen Fällen in Lösung keine Komplexe vor. Dienen Oligosaccharide als Liganden, so erhält man mit diesen vielzähnigen Liganden im Festkörper Intercalationsverbindungen, deren Struktur in Lösung vorgebildet vorliegt [18].

Neuere Untersuchungen gibt es mit deprotonierten Monosacchariden und anderen Polyolaten [19]. Zum Beispiel bildet ungeschützte D-Mannose in wäßriger Lösung zweikernige homoleptische Komplexe mit dreiwertigem Eisen, Vanadium, Chrom, Aluminium und Gallium [20]. Hierbei kann das Koordinationsverhalten der Polyole soweit systematisiert werden, daß es bei homoleptischen Komplexen cyclischer Polyole bevorzugt zu facialer Koordination durch axial-äquatorial-axialständige Hydroxygruppen kommt, wie dies auch in Abbildung 1-2 dargestellt ist.

1.2.3 Polysaccharide als Liganden

Neben einer Untersuchung von Mono- und Disacchariden als Liganden gibt es auch verschiedene Gründe für die Untersuchung der Komplexierungseigenschaften von Polysacchariden, wobei hier fast ausschließlich die beiden natürlichen Polymere Stärke und Cellulose betrachtet worden sind.



Abbildung 1-3: Die unterschiedlichen in der Literatur beschriebenen Strukturen für amorphe oder mikrokristalline Cellulose. Eingezeichnet sind die intra- und intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen (aus [24]).

Da das Lösen der von Natur aus schwerlöslichen Cellulose seit ihrer industriellen Nutzung ein technisch interessantes Problem war, gibt es eine ganze Reihe von Systemen zur Herstellung von Cellulose-Lösungen durch Komplexierung. In den meisten Fällen handelt es sich um wässrige, meist stark alkalische Lösungen später Übergangs- oder Hauptgruppenmetalle. Neben Kupfer finden bei den Übergangsmetallen vor allem Cadmium- [21] und Zink-Komplexe [22] Verwendung, bei den Hauptgruppenelementen sind es z. B. wäßrige Calcium- und Natriumthiocyanatlösungen [23]. Modere Methoden benutzen auch organische Lösungsmittel wie z.B. das System LiCI/DMA, in dem der Lösevorgang ebenfalls auf einer Komplexierung der Li⁺-Ionen beruht, die durch das polare aprotische Lösungsmittel unterstützt wird [24].

Eine wichtige und seit langem genutzte Anwendung von Cellulose als Komplexligand von Übergangsmetallen ist "Cuoxam" (auch SCHWEITZERS Reagenz genannt), eine wäßrig-ammoniakalische Kupferhydroxid-Lösung, in der sich die sonst schwerlösliche Cellulose lösen läßt. Von den molekularen Grundlagen dieses durch Komplexierung bedingten Vorgangs bestehen bis heute nur Modellvorstellungen [25]. Diese wurden zum Teil aus der bekannten Struktur von Cyclodextrin-Komplexen^a mit Kupfer, Bismut und Blei abgeleitet [26]. Der Lösevorgang beruht wahrscheinlich auf einer Deprotonierung der sekundären Hydroxygruppen an C2 und C3 und deren chelatisierender Koordination an ein Cu²⁺-Zentrum. Auf diese Weise werden viele der Wasserstoffbrückenbindungen aufgebrochen, die die Steifheit des Cellulosestranges und die schwere Löslichkeit bedingen (vergleiche Abbildung 1-3). Die nicht-deprotonierten Hydroxygruppen an C6 können in Lösung intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden (siehe Abbildung 1-4), so daß eine teilweise Steifheit im Strang erhalten bleibt. Die Löslichkeit wird durch das Aufbrechen der intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen sowie die polaren Wechselwirkungen der Metallzentren mit dem Lösungsmittel bedingt.

 ^a Cyclodextrine sind cyclische, 1→4-α-glykosidisch verknüpfte Oligosaccharide aus 6 (α-Cyclodextrine) bis 8 (γ-Cyclodextrine) D-Glucose-Einheiten.



Abbildung 1-4: Lösen von Cellulose in ammoniakalischer Cu(OH)₂-Lösung unter Deprotonierung und Komplexierung der Hydroxygruppen an C2 und C3 (aus [24]).

Neben der Cellulose gibt es auch Cellulosederivate, deren Komplexbildungseigenschaften untersucht wurden. So bildet Acetylcellulose in Abhängigkeit vom Substitutionsgrad Chelatkomplexe mit $UO_2^{2^+}$ -Ionen [27].

Cellulose wurde als Träger für Palladium als Hydrierkatalysator für Carbonylverbindungen verwendet. Wird Baumwolle oder unveränderte Cellulose verwendet, so bildet sich bei der Darstellung von Mandelsäure durch Hydrieren von Benzoylameisensäure das Racemat, nimmt man hingegen Carboxymethylcellulose als Träger, sind immerhin enantiomere Überschüsse im Bereich einiger Prozent zu erreichen [28].



1.2.4 Kohlenhydratkomplexe zur Modellierung bioanorganischer Verbindungen

Abbildung 1-5: Ausgewählte Beispiele für die Wechselwirkung zwischen Cp₂TiCl₂ und einigen Nucleotiden im wäßrigen Milieu (v. l. n. r. Adenosinmonophosphat, Thymidinmonophosphat, Cytidinmonophosphat; aus [30]).

Ein großes aktuelles Forschungsinteresse am Koordinationsverhalten von Kohlenhydraten besteht in der bioanorganische Chemie. Viele Arbeiten beschäftigen sich mit der Koordinationschemie insbesondere der biologisch bedeutenden Metalle wie Vanadium oder Eisen mit Ribose, Ribose-5-Phosphat (und ebenso mit 2-Desoxyribose) oder den Nucleotiden selbst, die die Bausteine der RNA beziehungsweise DNA sind [29].

Sandwichverbindungen wie Cp₂TiCl₂ zeigen auch zytostatische Wirkung und sind somit als Krebstherapeutikum interessant. Arbeiten zur Wechselwirkung dieser Verbindung mit Nucleotiden sind bekannt [30]. NMR-Untersuchungen zeigen, daß entweder der Phosphatrest oder die Stickstoffunktionen der Nucleobasen an das Titanzentrum koordinieren, nicht aber die Hydroxygruppen von Ribose oder auch 2-Desoxyribose. Ausgewählte Beispiele hierfür sind in Abbildung 1-5 gezeigt.

Im Bereich der Vanadium-Verbindungen sind Komplexe mit α -D-Mannopyranosiden und der Versuch der Synthese eines analogen Komplexes mit α -D-Glucopyranosiden bekannt [31]. Hierauf soll in Kapitel 2.5.3.1 näher eingegangen werden.

Cyclodextrin-Komplexe mit MgCl₂ wurden in Hinblick auf die Einflüsse von (Poly-)-Sacchariden auf die Biomineralisation anorganischer Salze untersucht [32].

1.2.5 Kohlenhydrate in Organometallverbindungen

Neben den zuvor beschriebenen Koordinationsverbindungen sind auch einige Organometallverbindungen von frühen und späten Übergangsmetallen bekannt, in denen derivatisierte Kohlenhydratbausteine als Komplexliganden eingesetzt werden.



Abbildung 1-6: Kristallstruktur des Kations von [Trimethylplatin(1,6-anhydro- β -D-glucopyranose)]BF₄ (30 % Schwingungsellipsoide, aus [33(b)]).

Im Zuge des Einsatzes von Platin-Verbindungen in der Krebstherapie sind in jüngerer Zeit auch Organoplatin-Komplexe mit Saccharid-Liganden mit dem Ziel dargestellt worden, leicht applizierbare Wirkstoffe zu erhalten [33]. Hierfür wurden eine Reihe modifizierter und nicht-modifizierter Zucker eingesetzt, exemplarisch ist in Abbildung 1-6 die Struktur von [Trimethylplatin(1,6-anhydro- β -D-glucopyranose)]BF₄ wiedergegeben.

Organometallische Reagenzien werden mittlerweile in vielen Gebieten der organischen Synthesechemie eingesetzt, so auch in der Synthese von Kohlenhydraten und ihren Derivaten. Insbesondere für die Darstellung von C-Glykosiden gibt es zahlreiche Synthesen mit Lithium-, Kupfer-, Trialkylzinn-, Samarium- und Pentacarbonylmangan-Verbindungen [34].

Di- und Trialkylzinn-Verbindungen haben als cyclische Dialkystannyldioxolangruppen in Diolen [35] respektive als Trialkylstannylether synthetische Bedeutung [36]. Analoge Diol-Verbindungen existieren auch mit anderen Metallen der 14. Gruppe, wie Blei und Germanium [37]. Beispiele für derartige Verbindungen sind in Kapitel 2.5.3.2 gegeben.

Da späte Übergangsmetalle weniger oxophil sind, kommen die Kohlenhydrate meist nicht als Alkoxy-Liganden, sondern z. B. mit gezielt neu eingefügten Phosphorfunktionen zum Einsatz.



Abbildung 1-7: COD-Rhodium(I)-Komplexe mit Bis(diphenylphosphinit)-Derivaten von β -D-Glucosiden (nach [38(e)]).

Chirale Rhodium(I)-Komplexe mit Bis(diphenylphosphinit)-Derivaten von D-Glucose (siehe Abbildung 1-7) [38] spielen eine wichtige Rolle bei der Produktion von L-DOPA^b [39] und anderer D- und L-Aminosäuren [40] und sind in Bezug auf ihre Enantioselektivität eingehend untersucht [38(e)]. Sie gehören zu den wenigen Beispielen für den Einsatz von Kohlenhydrateinheiten in der Homogen-Katalyse [41]. Hervorzuheben ist bei diesen Verbindungen, daß aus D-Glucose enantioselektive Katalysatoren sowohl für D- als auch für L-Aminosäuren hergestellt werden können. Die unterschiedliche Enantioselektivität wird durch 2,3-Bis(diphenylphosphinito)- beziehungsweise 3,4-Bis(diphenylphosphinito)-Derivate desselben (natürlichen) Kohlenhydratgerüsts erreicht. Ähnliche Veränderungen in der Selektivität lassen sich durch Wahl der Substituenten an den Aryleinheiten in den Diphenylphosphinresten erzielen [42]. Ein Nachteil bei der Verwendung von Kohlenhydratbausteinen aus dem 'chiral pool', die schwere Zugänglichkeit und der damit

^b L-3-(3,4-Dihydroxyphenyl)alanin, u.a. Wirkstoff zur Behandlung der Parkinsonschen Krankheit.

verbundene hohe Preis der unnatürlichen L-Zucker^c, ist zumindest in diesem Fall umgangen.

Außerdem soll erwähnt werden, daß in den Bereich der Organometallverbindungen mit Kohlenhydratbausteinen auch solche Verbindungen gehören, bei denen der Zuckerbaustein als Substituent oder chirales Auxilliar in einen "klassischen" Liganden der Organometallchemie, wie z.B. Cyclopentadienyl (Cp), eingefügt wurde. Eine breitere Anwendung haben chirale Cyclopentadienylliganden wie Terpenyl-Cp [45] oder Menthyl-Cp [46]. Nur sehr wenige Beispiele sind für vergleichbare Kohlenhydrat-substituierte Cp-Liganden bekannt, obwohl schon 1961 Tetraacetylglucosyl-Cp dargestellt wurde [47]. Hiermit konnte allerdings kein Ferrocenderivat dargestellt werden, so daß erste mit Kohlenhydratderivaten substituierte Ferrocene [48] und Titanocene [48(a),49] erst über 30 Jahre später zugänglich waren.

Als weitere Beispiele hierfür seien η^6 -(4'-Methylbenzyl-2-O-acryloyl-3,4-O-isopropyliden- β -L-arabinopyranosid)tricarbonylchrom(0) als Reagenz für asymmetrische Diels-Alder-Reaktionen [7] und 1-[1'-(*S*)-(Diphenylphosphino)ferrocenyl]-1-[*S*peracetyl- β -D-glucosid]ethan als zweizähniger Phosphor-Schwefel-Ligand in Palladium-Komplexen erwähnt [41].

^c Gerade bei den Kohlenhydraten ist aufgrund der hohen Zahl an Stereozentren (Glucopyranose hat 5) der Unterschied besonders deutlich. D-(+)-Glucose kostet als Monohydrat unter 20,-DM/kg [43], während L-(-)-Glucose umgerechnet 101300,- DM/kg kostet [44].

1.2.6 Bekannte Titan- und Zirkon-Verbindungen mit Kohlenhydratderivaten als Liganden

Obwohl Titan aufgrund seiner geringen Toxizität, seiner weiten Verbreitung und seines geringen Preises zu den am häufigsten untersuchten frühen Übergangs-



Abbildung 1-8: Diacetonglucose

metallen zählt, sind nur wenige Organotitanverbindungen mit Alkoxyliganden bekannt, die von Naturstoffen abgeleitet wurden [50].

Die prominentesten Verbindungen dieser Art sind Cyclopentadienyltitan-Komplexe mit Diaceton-

glucose (DAG; (-)-1,2:5,6-Di-*O*-isopropyliden-α-D-glucofuranose, siehe Abbildung 1-8) als einzähniger Alkoxyligand-Vorstufe. Bis(diacetonglucos-3-*O*yl)cyclopentadienyltitanchlorid (CpTi(DAG)₂Cl, siehe Abbildung 1-9) wird u.a. als Katalysator für asymmetrische C-C-Verknüpfungen in Aldolreaktionen verwendet und ist auch in seiner Struktur im Festkörper aufgeklärt [51].

Organozirkonverbindungen mit Kohlenhydratliganden sind bislang nicht bekannt,



Abbildung 1-9: Bis(diacetonglucos-3-O-yl)cyclopentadienyltitanchlorid.

lediglich der homoleptische Zirkon-Komplex mit Diacetonglucose Zr(DAG)₄py₂ ist charakterisiert worden (siehe Abbildung 1-10) [52].



Abbildung 1-10: Struktur von Zr(DAG)₄py₂ im Kristall (aus [52]).

1.3 Diolatoliganden und ihre Komplexe

1.3.1 1,2-Diolate als Liganden

1.3.1.1 Pinakolato-Komplexe

Pinakol (2,3-Dimethyl-2,3-butandiol, siehe Abbildung 1-11) ist ein 1,2-Diol, das





siehe Abbildung 1-11) ist ein 1,2-Diol, das ohne weitere Derivatisierung als Komplexligand eingesetzt wird. Es sind mehrere Chloro(η^5 -cyclopentadienyl)titan-Pinakolato-

Komplexe bekannt, deren Darstellung und Umwandlung ineinander beschrieben wurden (siehe Abbildung 1-12) [53]. Von Pina-

kolato-bis[dichloro(η⁵-cyclopentadienyl)titan] ((CpTiCl₂)₂O₂C₂Me₄, III) [54] und dem

cyclischen, dimeren Bis[chloro(η^5 -cyclopentadienyl)(pinakolato)titan] ([CpTiClO₂C₂Me₄]₂, II) [55] sind die Strukturen im Festkörper bekannt, während der monomere Chelatkomplex nur in Lösung charakterisiert wurde, aber nicht isoliert werden konnte.



Abbildung 1-12: Monomerer CpTiCl-Pinakolato-Komplex und dessen Umsetzung zu den isolierbaren dinuklearen Komplexen (nach [53-55]).



Abbildung 1-13: ORTEP-Darstellung der Festkörperstruktur von $Ti_2Zr_2(OCMe_2CMe_2O)_6(O'Pr)_4$ (50% Schwingungsellipsoide), ein vierkerniger, mehrfach verbrückter Ti-Zr-Pinakolato-Komplex (aus [56(b)]).

Mehrkernige Pinakolato-Komplexe mit Titan und Zirkon waren in jüngerer Zeit als potentielle Precursor für Gasphasenabscheidungen von Interesse [56].

1.3.1.2 Andere 1,2-Diolato-Komplexe

Zu den wenigen als Chelatliganden für frühe Übergangsmetalle untersuchten 1,2-Diolen zählen die 1,4-Diphenylbutan-2,3-diole (dpbd- H_2) [57]. Chirale dpbd- H_2 sind leicht aus optisch reinen 1,3-Butadiendiepoxiden zugänglich, welche wiederum aus Weinsäure dargestellt werden [58], womit sich auch diese Verbindungen letztlich als (entfernte) Kohlenhydratderivate bezeichnen lassen.

Im Vergleich zu den in dieser Arbeit betrachteten Pyranosen sind in der Literatur einige Komplexe mit *cis*- beziehungsweise *trans*-1,2-Cyclohexandiolat als chelatisierender oder verbrückender Ligand bekannt. Cyclohexandiolate nehmen ebenso Sessel-Konformation an, wobei im freien *trans*-1,2-Cyclohexandiol beide Hydroxy-gruppen in äquatorialen Positionen stehen, wie sie es auch in Glucopyranosen tun. Allerdings kann *trans*-1,2-Cyclohexandiol sich in seiner Konformation frei verdrehen und so Komplexe mit axial-ständigen Oxo-Gruppen bilden, wie es im Komplex [ZrCl₃(THF)₂]₂µ-(1,2-O₂C₆H₁₀) [59] der Fall ist (siehe Abbildung 1-14).



Abbildung 1-14: ORTEP-Darstellung von $[ZrCl_3(THF)_2]_2(\mu-1,2-O_2C_6H_{10})$ (50% Schwingungsellipsoide, aus [59]).

1.3.2 Nicht-vicinale Diole als Liganden

Neben den in dieser Arbeit untersuchten vicinalen Diolen gibt es eine Reihe von Beispielen anderer Diolatoliganden, von denen die prominentesten hier kurz vorgestellt werden sollen.

1.3.2.1 a,a,a',a'-Tetraaryl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanole

 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -Tetraaryl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanole (TADDOLe) wurden 1983 von SEEBACH et al. eingeführt und haben sich seitdem als Hilfsstoffe für die verschiedensten Methoden zur Herstellung enantiomerenreiner Verbindungen bewährt. TADDOLe sind leicht zugänglich und sehr stabil, so daß sie sich auch in größeren Mengen herstellen lassen [60].



Abbildung 1-15: Allgemeine Struktur für TADDOL-Liganden und CpTiCI-TADDOL-Komplex (mit Ar = Phenyl und $R^1 = R^2 = Me$).

Ähnlich wie die in dieser Arbeit untersuchten Liganden sind auch TADDOLe derivatisierte Naturstoffe. Ihr Grundgerüst wird durch die Weinsäure ((2*R*,3*R*)- beziehungsweise (2*S*,3*S*)-2,3-Dihydroxybutandisäure) vorgegeben, die in der Natur aber in beiden enantiomeren Formen vorkommt.^d Im Unterschied zu den D-Glucopyranose-Derivaten sind TADDOLe aber 1,4-Diole, so daß im Komplex ein Metalla-Siebenring statt eines Metalla-Fünfrings ausgebildet wird.

Neben den Organotitan- und Organozirkonverbindungen werden TADDOLe auch in entsprechenden Komplexen eingesetzt, die nur Alkoxy- oder Chloroliganden tragen [61], sowie in Organozink- [62] und Organocerverbindungen [63] eingesetzt.

^a Die (2*R*,3*R*)-Form ist die sogenannte natürliche Weinsäure, das andere Enantiomer kommt nur in wenigen Pflanzen vor. Die nicht optisch-aktive meso-Form ist nur technisch zugänglich.

1.3.2.2 Binaphthole

Als chirale Liganden sind 1,1'-Bi-2,2'-naphthole (BINOLe, siehe Abbildung 1-16)



Abbildung 1-16: 1,1'-Bi-2,2'-naphthol (BINOL).

und ähnliche Binaphthylderivate weit verbreitet. Ebenso wie die TADDOLe sind diese 1,4-Diole in beiden enantiomeren Formen erhältlich; allerdings sind sie nicht von Naturstoffen abgeleitet. Sie bilden ähnliche Titan-Komplexe und werden ebenso in asymmetrischen Synthesen eingesetzt [64].

1.4 Anwendungsbeispiele für Komplexe der Gruppe 4 mit chiralen Oxo-Liganden

Neben vielen weiteren Anwendungen [65] werden Titan-Verbindungen in reduktiven C-C-Verknüpfungsreaktionen [66] sowie als Katalysator für Olefinpolymerisationen [67] und Oxidationen mit Hydroperoxiden (hier allen voran die asymmetrische SHARPLESS-Epoxidierung [68]) eingesetzt.

Beispielhaft sollen kurz einige Anwendungen skizziert werden, für die potentiell auch die in dieser Arbeit entwickelten Verbindungen in Frage kommen.





Abbildung 1-17: Allylgruppenübertragung mit Ti-DAG-Reagenz sowie dem entsprechenden Komplex mit anderen derivatisierten Zuckern als Liganden. Angegeben sind die in der analogen Reaktion erzielten enantiomeren Überschüsse (ee) und ob das Produkt durch Angriff auf "re"- oder "si"-Seite das überwiegende war (aus [51(k)]).

Der generelle Nutzen von Titan- und Zirkon-Verbindungen in der organischen Synthese wurde von WEIDMANN und SEEBACH 1983 sehr "werbewirksam" beschrieben: "Bei der Addition von carbanionoiden Organometallverbindungen (meist RLi oder RMgX) an Carbonylgruppen - einem Schlüsselschritt unzähliger Synthesen - können Komplikationen und Probleme auftreten. Abhilfe in vielen



Abbildung 1-18: Allylgruppenübertragung mit Ti-TADDOL-Reagenz (aus [51(k)]).

Fällen schafft die Zugabe von $(RO)_3$ TiCl, $(RO)_3$ ZrCl oder $(R_2N)_3$ TiX zu den klassischen Li- und Grignard-Reagenzien."[69]

Wie bereits erwähnt, werden sowohl die DAG- als auch die TADDOL-Komplexe für asymmetrische C-C-Verknüpfungsreaktionen benutzt. Für den Einsatz in Aldolreaktionen wird der Chloroligand in den CpTiClL₍₂₎-Komplexen gegen Allyl- oder Esterenolatgruppen ausgetauscht und so das nucleophile Reagenz für die Aldolreaktion gebildet [70].

Beispielhaft ist in Abbildung 1-17 und Abbildung 1-18 die Übertragung einer Allylgruppe auf Benzaldehyd vorgestellt, die mit beiden Komplexen nach deren Umsetzung mit einem Allyl-Grignard-Reagenz möglich ist [51(k)]. In Abbildung 1-17 sind die Möglichkeiten zur Steuerung der Enantioselektivität durch die Wahl anderer Kohlenhydratliganden dargestellt. Ob durch Verwendung des unnatürlichen L-Zuckers unter Umkehr der Selektivität gleiche Enantiomerenreinheiten erzielt werden können, wurde nicht getestet. Viele ähnliche Aldolreaktionen sind mit DAGund TADDOL-Reagenzien bekannt und auch in Hinblick auf den Mechanismus der enantiofacialen Differenzierung untersucht. Dieser konnte aber noch nicht aufgeklärt werden. Ebenso sind derartige C-C-Verknüpfungen mit den Cp*Zr- und Cp*Hf-analogen Verbindungen durchgeführt worden [51(l)].



Abbildung 1-19: Polymer-verankerte TADDOLe und ihre Ti-Komplexe (aus [72]).

Außer den zuvor beschriebenen Reaktionen mit Cyclopentadienyltitanverbindungen sind Reaktionen und Katalysen [64] bekannt, in denen TADDOLe als Liganden in reinen Oxo-Komplexen wie z. B. Di(isopropoxy)titan(IV)(TADDOLat) als Reagenz zur nicht-reduktiven Ringöffnung von N-(Methylsulfonyl)dicarboximiden [71] oder zur enantioselektiven Öffnung cyclischer *meso*-Anhydride zu Isopropylhalbestern [61(a)] eingesetzt werden.

Diese ausgewählten Beispiele verdeutlichen, welche breiten Anwendungsmöglichkeiten sich für neue Oxo-Liganden in Titan-Verbindungen bieten. Sie lassen erahnen, daß für das Fernziel, den Einbau von Titan-Zentren in eine Cellulose-Matrix, ähnlich viele Einsatzgebiete möglich sein sollten. Im Bereich der Polymerisationskatalysatoren haben heterogene Katalysatoren schon eine breite Anwendung erfahren (siehe 1.4.2.3) und auch im Bereich der organischen Synthese sind erste Beispiele bekannt. Es gibt auch Festphasen-verankerte TADDOLe, die ebenso Ti-Komplexe bilden, die sich für gleiche Anwendungen eignen (siehe Abbildung 1-19). Hierfür wird der freie TADDOL-Ligand über einen Spacer an unterschiedlichen Polymerharzen (z. B. Merryfield-Harzen) verankert und anschließend wie im homogenen System mit Titan "beladen" [72]. Die Enantio- und Regioselektivitäten in heterogenen Diels-Alder-Reaktionen hängen entscheidend von der Art des Harzes und der Spacer ab und sind teilweise deutlich schlechter als im Fall der analogen Homogenkatalysatoren. Ein weiterer Nachteil der heterogenen TADDOL-Katalysatoren ist aber die Tatsache, daß ein Katalysatorrecycling nicht immer möglich ist, da in einigen Fällen schon nach wenigen Katalysecyclen große Mengen Titan aus dem Katalysator verloren gehen.



Abbildung 1-20: Ethyl-Zink-Komplex mit chiralem, polymerem Binaphthol als Ligand und Träger (aus [73]).
Im Gegensatz zu diesen durch Verankerung auf polymerem Träger heterogenisierten Katalysatoren gibt es auch ein Beispiel, in dem ein chirales Polymer direkt als Ligand für den Katalysator dient. In den erst kürzlich veröffentlichten Arbeiten wurden sowohl polymere Binaphthole (siehe Abbildung 1-20) als auch monomere Modellverbindungen (siehe Abbildung 1-21) für den Einsatz chiraler Diethyl-Zink-Verbindungen in der asymmetrischen Reduktion von Ketonen mit Brenzkatechinboranen und die Addition von Alkylgruppen mit Ethyl-Zink-Binaphthol-Komplexen an Aldehyde untersucht [73]. Diese Ergebnisse zeigen, daß die guten Enantioselektivitäten, die in diesem Fall mit einem monomeren Katalysator erreicht werden können, durch Verwendung eines steifen und stereochemisch regelmäßigen Polymers erhalten bleiben können.



Abbildung 1-21: Monomere Modellverbindung für die polymeren Komplexe aus Abbildung 1-20 (aus [73]).

1.4.2 Polymerisationskatalysatoren

1.4.2.1 Die ZIEGLER-NATTA-Katalyse zur Darstellung von Polyolefinen

Alternative Verfahren zur großtechnischen Herstellung von Polyethen (PE) und Polypropen (PP) mit metallorganischen Katalysatoren, die von Karl Ziegler vor über 40 Jahren entdeckt wurden [74], gewinnen mehr und mehr an Bedeutung. Zur gleichen Zeit wurden von Giulio Natta die stereospezifische Polymerisation entwickelt [75]. Bei Polypropen (sowie anderen α-Olefinen) hängen die Eigenschaften des gebildeten Polymers sehr von dessen Stereochemie ab. Die Steuerung der Stereochemie bei der Propenpolymerisation, die zur gezielten Bildung von isotaktischem oder syndiotaktischem PP (siehe Abbildung 1-22) wird heute über die geschickte Modifikation der verwendeten Metallocene gesteuert. Verwendet werden hierfür vor allem Zirkonocene und ansa-Zirkonocene, wobei ausgehend von der "Stammverbindung" Zirkonocendichlorid (Cp₂ZrCl₂) unterschiedli-



Abbildung 1-22: Mikrostrukturen von Polypropylen (nach [76])

che Modifikationsmöglichkeiten gegeben sind. Neben (unterschiedlichen) Substituenten an den Cyclopentadienylliganden sowie dem Einsatz anderer π -Liganden wie z.B. Indenyl oder Fluorenyl sind auch andere Halogenide sowie die aus ihnen hergestellten Alkyle (z.B. Cp₂ZrMe₂) intensiv untersucht worden. Gleiches gilt für die unterschiedlichen Variationen in der Brücke der ansa-Verbindungen und die so erreichte gezielte Einstellung des Winkels zwischen den beiden Cyclopentadienylliganden [4].



Abbildung 1-23: Ring-öffnende Polymerisation von ε-Caprolacton [aus 81]

Übersichtsartikel zu Metallocenen als Polymerisationskatalysatoren für Olefine sind in Auswahl aufgeführt [76,77].

1.4.2.2 Halbsandwichkomplexe als Katalysatoren



Abbildung 1-24: Polymerisation von Isocyanaten mit (MeCpTiCl₂)₂-µ-*trans*-1,4cyclohexadiolat (nach [82])

Die Halbsandwichkomplexe CpTiCl₃, Cp*TiCl₃, Cp*TiMe₃ [78] und Cp*ZrCl₃ eignen sich zur syndiotaktischen Polymerisation von Styrol, wobei CpTiCl₃ ca. 100 mal aktiver als Cp*TiCl₃ und sogar 100000 mal aktiver als Cp*ZrCl₃ ist [79]. Ebenso zeigt CpTi(OiPr)Cl₂ eine hohe Aktivität bei der Propenpolymerisation und führt zu einer hohen Syndiotaktizität im Polymerisat [80]. Ähnliche Komplexe wie CpTi(OEt)Cl₂ und CpTi(OMe)Cl₂ eignen sich außerdem als Initiator für die Ringöffnende Polymerisation von ε-Caprolacton (siehe Abbildung 1-23). Im Gegensatz zur Olefinpolymerisation dienen hier aber nicht die Chloroliganden als labile Liganden, die eine Koordinationsstelle für die Polymerkette freimachen können, sondern das geöffnete Lacton insertiert quasi in die Ti-O-Bindung und macht die wachsende Kette so selber zu einem Alkoxyliganden [81]. In gleicher Art kann mit dem zweikernigen bis-(MeCpTiCl₂)- μ -*trans*-1,4-cyclohexandiolat zur Polymerisation von Isocyanaten verfahren werden (siehe Abbildung 1-24). Die (aufgrund ihrer Helixstruktur ziemlich steife) Polyisocyanatkette wächst zu beiden Seiten des Cyclohexadiols und bildet so einen sogenannten "einfach-gebrochenen Wurm", ein steifes Polymer mit flexiblem Glied in der Mitte [82].

1.4.2.3 Heterogenisierte Katalysatoren

Bei den ZIEGLER-NATTA-Katalysatoren unterscheidet man zwischen den heterogenen Katalysatoren (auch ZIEGLER-Katalysatoren genannt), die als Mischkatalysator aus Trialkylaluminium-Verbindungen und Titan- oder Zirkonium-Verbindungen



Abbildung 1-25: Auf einer Silica-Oberfläche über einen Spacer verankerter Zirconocen-Katalysator zur Ethen-Polymerisation (aus [84]). (z.B. TiCl₃ oder TiCl₄) auf einem heterogenen Träger bestehen, und den homogenen ZIEGLER-NATTA-Katalysatoren. Diese sind meist aus Alkyl-Titanocenoder Alkyl-Zirkonocen-Verbindungen und sogenannten Methylaluminoxanen (MAO), partiell hydrolysierten Trimethylaluminium-Verbindungen, aufgebaut

[67,83].

Da heterogene Katalysatoren leicht von den Produkten abgetrennt und wiedergewonnen werden können, ist ihr Einsatz in technischen Prozessen von Vorteil. Aus diesem Grund sind viele erfolgreich eingesetzte Homogenkatalysatoren durch Fixierung auf einem (polymeren) Träger heterogenisiert worden. Hierbei gibt es prinzipiell die direkte Fixierung auf dem Trägermaterial (sogen. "supported catalysts"), wie es z. B. bei TiCl₄ auf MgCl₂ geschieht, oder eine Fixierung über einen

24

Spacer ("verankerte Katalysatoren"), wie es häufig bei Festphasen-fixierten Metallocenkatalysatoren angewandt wird [84] (siehe Abbildung 1-25). Eine dritte Variante sind die gekapselten Katalysatoren, die in Materialien mit großen Hohlräumen eingebracht worden sind [85].

Erste Versuche zum Einsatz von Kohlenhydraten in solchen Systemen wurden durch die Verwendung von α-Cyclodextrinen (CDs) gemacht, wobei hier das CD nur als Reagenz mit MAO oder TMA umgesetzt wurde, um es mit Zirconocendichlorid zum aktiven Katalysator reagieren zu lassen, ohne die Wechselwirkungen zwischen CD, MAO und Cp₂ZrCl₂ aufzuklären [86]. Für die Oligomerisierung von 1-Buten sind MgCl₂-fixierte Titan-Komplexe vom Typ Ti(OR*)₂Cl₂ verwendet worden, wobei als chiraler Alkoxy-Ligand unter anderem Diacetonglucose wie in den zuvor beschriebenen organischen C-C-Verknüpfungsreaktionen verwendet wurde [87]. Dieses auch mit Trialkylaluminium-Verbindungen aktivierte Katalysatorsystem ist das einzige Beispiel für Ziegler-Natta-Katalysen mit Kohlenhydratbausteinen als chirale Elemente.

Monocyclopentadienyl-Komplexe mit Glucopyranosid-Liganden sind somit als potentielle homogene ZIEGLER-NATTA-Katalysatoren anzusehen wie auch als niedermolekulare Vorstufen zu neuen heterogenen ZIEGLER-NATTA-Katalysatoren an einer Kohlenhydrat-Matrix.

1.4.3 Neue Materialien auf Basis von Kohlenhydrat-Polymeren

Cellulose wird als "Bio"-Polymer schon heute in vielen Formen technisch genutzt. Aufgrund der günstigen Verfügbarkeit der Cellulose als nachwachsender Rohstoff sowie als Endprodukt des Papierrecyclings werden bereits einige Materialien auf Cellulosebasis verwandt und auch die Herstellung biologisch abbaubarer Polymere ist ein wesentliches Ziel der Entwicklungsarbeit. Neben der reinen, d.h. der chemisch unveränderten Cellulose und den chemisch modifizierten Cellulosederivaten spielen die sogenannten Composite, also Verbundmaterialien, eine zunehmend wichtige Rolle. Die Überführung von Cellulose oder Stärke in ein billiges, thermoplastisches Material ist allerdings noch nicht erreicht [88]. Bereits genutzte Materialien auf Cellulosebasis sind zum Beispiel Cellulose-Ester und -Ether. Typisch sind hier Substitutionsgrade^e (DS) von 1.7 bis 3. Der mikrobielle Abbau durch Cellulasen ist aber nur bei einem DS < 1 möglich, so daß höher substituierte Cellulosederivate nur schwer oder gar nicht verrotten [89].

Außer den chemisch modifizierten Cellulosen gibt es die cellulosehaltigen Polymermischungen (CPM) und Polymerblends. CPM sind nur über gemeinsame Lösungen der Mischungspartner zugänglich. Es handelt sich nicht um Mischungen im molekularen Sinne, sondern in der Regel um Systeme aus zwei Phasen. Obwohl für einzelne Systeme eine partielle Mischbarkeit nachgewiesen wurde (z.B. Cellulose/Polyvinylalkohol oder Cellulose/Poly-N-vinylpyrrolidon; die Mischbarkeit ist vermutlich durch die Möglichkeit der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Mischungspartnern bedingt), ist Cellulose mit den meisten Polymeren nicht mischbar [90]. Die Mischung von Polymeren mit unterschiedlichen Eigenschaften ist aber eine einfache und effiziente Möglichkeit, spezielle Eigenschaften der Materialien zu verbessern beziehungsweise Materialien mit neuen Eigenschaften zu entwickeln [91].

Polymerblends aus synthetischen und natürlichen Polymeren können eine verbesserte Bioabbaubarkeit haben, da nach dem mikrobiellen Abbau des natürlichen Polymers das künstliche in sehr poröser Form zurückbleibt und so einem gezieltem Abbau zugänglich ist. Technische Anwendung finden Polymerblends aus Stärke und Polyethylen zum Beispiel unter dem Handelsnamen "Ecostar"^f. Eine Weiterentwicklung hiervon, "Ecostar plus", enthält organische und metallorganische Verbindungen zur Verbesserung der Abbaubarkeit durch Photooxidation [88].

 ^e Der Substitutionsgrad ist die Anzahl der an einer Monomereinheit eines Polymers eingefügten Substituenten. Im Fall der Cellulose beträgt er maximal 3, d.h. die Hydroxygruppen an Position 2, 3 und 6 der Glucose liegen dann nicht mehr frei vor.

^f St. Lawrence Starch, Kanada



Abbildung 1-26: Ausschnitt aus dem Polymerstrang von Ferrocenylamylose. Bei einem DS = 0.017 ist nur knapp jede 50. Glucoseeinheit mit einem Ferrocenylmethylenrest verethert (aus [92(b)]).

Durch den gezielten Einbau von Übergangsmetall-Zentren in Cellulose oder Stärke sind vereinzelt gezielt derartig modifizierte Polysaccharide dargestellt worden. Der Einbau einer geringen Menge Ferrocenylresten in Amylose (oder anderen Polysacchariden) hat nicht das Ziel, neue Materialeigenschaften zu erzeugen, sondern dient als elektrochemischer Marker, um z. B. den Abbau des Polysaccharids durch Cyclovoltametrie zu verfolgen [92]. Da hier ein DS von 0.017 in der Amylose vorliegt, ist auch noch nicht mit stark veränderten Eigenschaften zu rechnen. Die in Abbildung 1-26 gezeigte Verknüpfung der Ferrocenylreste an die O6-Position ist sehr wahrscheinlich, kann von den Autoren aber auch nicht belegt werden.

Mit Mais- und Kartoffelstärke gibt es Untersuchungen zur Bildung von Ti(IV)-Komplexen durch Umsetzung mit Ti(OEt)₄. Untersuchungen dieser Materialien mittels Thermogravimetrie und Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) zeigen, daß die Stärke zum Teil als deprotonierter Oxo-Ligand fungiert, ein Teil des eingelagerten Titans aber auch noch als Ti(OEt)₄ vorliegt, wobei aber die helicale Suprastruktur der Stärke durch die Umsetzung zum Teil zerstört wird [93]. Über die Anwendung der Titan-modifizierten Stärken als Titan-Carrier in der Medizin, als Material zur Oberflächenveredelung oder als heterogener Katalysator wird nur spekuliert. Auf ähnliche Weise können Nb₂O₅-Cellulose-Composite hergestellt werden, wobei Cellulose oder Acetylcellulose mit 4 bis 16 % Nb beladen werden [94]. Über die Nb-Zentren können weitere funktionelle Einheiten in die Cellulose eingebracht werden, z. B. Hämatoporphyrin IX⁹, das über seine Carboxylgruppen an Niob bindet [95].

1.5 Zielsetzung dieser Arbeit

Um die Möglichkeit des Einbaus von Organometallzentren in eine Cellulose-Matrix zu untersuchen, sollen erst Komplexe mit einfacheren Kohlenhydratbausteinen, also Mono- und später eventuell Di- sowie Oligosacchariden, dargestellt und charakterisiert werden. Diese Organometall-Saccharid-Komplexe sind zum einen Modellsysteme für mögliche Cellulose-Komplexe, andererseits können diese selbst als Katalysatoren verwendet werden.



Abbildung 1-27: Mögliche chelatisierende Koordination von Glucose an ein Metallzentrum über die deprotonierten OH-Gruppen an C2 und C3.

Durch den Einsatz gezielt derivatisierter Glucopyranoside sowie durch vergleichende Untersuchungen mit anderen analog modifizierten Hexapyranosen soll die Frage geklärt werden, ob derartige Kohlenhydrate mit einer 1,2-Diolato-Funktionalität als Chelatliganden für Organotitan- oder -zirkon-Komplexe eingesetzt werden können, wie in Abbildung 1-27 dargestellt. Neben einer derartigen chelatisierenden Koordination ist natürlich auch eine verbrückende Koordination zwischen zwei Metallzentren sowie die Ausbildung größerer Moleküle mit zwei und mehr Metallzentren und entsprechend vielen Liganden möglich.

In Bezug auf die Glucopyranoseeinheiten der Cellulose bedeutet die Aufklärung der unterschiedlichen Möglichkeiten der Koordination die Klärung der Frage, ob der "Bißwinkel" der *trans*-ständigen Hydroxygruppen an C2 und C3 von geeigneter

⁹ 8,13-bis(1-Hydroxyethyl)-3,7,12,17-tetramethyl-21H-porphyrin-2,18-dipropansäure

Größe und Variabilität ist, um an Titan(IV)- und Zirkon(IV)-Zentren zu koordinieren.

Als Komplexzentren sollen in dieser Arbeit Cyclopentadienyl-Titan- und Cyclopentadienyl-Zirkon-Einheiten eingesetzt werden. Die mit ihnen gebildeten Halbsandwichkomplexe sind, wie einleitend beschrieben, ein in vielen Bereichen vorkommendes Strukturmotiv. Setzt man als Edukte in den Synthesen CpTiCl₃ oder CpZrCl₃ ein, so erhält man im gewünschten Fall chelatisierend koordinierte CpMCl-Fragmente, bei denen der verbleibende Chloroligand Ausgangspunkt für weitere synthetische oder katalytische Umsetzungen sein kann.

2 Ergebnisse und Diskussion

2.1 Derivatisierte Glucose als Modellsystem für Cellulose

Da Cellulose aus einzelnen 1→4-glykosidisch verknüpften Cellobiose-Einheiten (4-O- β -D-glucopyranosyl-D-glucose) besteht (siehe Abbildung 1-1), soll als Modellsystem ein Glucosebaustein gewählt werden, dessen Hydroxygruppen an C1 und C4 geschützt sind und der darüber hinaus in der gestreckten Form des Cellulosegerüsts vorliegt. Weiterhin soll zunächst auch die primäre Hydroxygruppe an C6 geschützt sein, so daß nur noch die beiden äquatorialen Hydroxygruppen an C2 und C3 zur Koordination an ein Metallzentrum in Frage kommen. Auf die Bedeutung dieser Hydroxygruppen für die Komplexbildung mit Cellulose ist einleitend eingegangen worden (siehe 1.2.3).



Abbildung 2-1: Derivatisierung der D-Glucose mit Nummerierung der C-Atome im Kohlenhydratgerüst.

Der Blockierung der Hydroxygruppe an C1 entspricht die Bildung eines Glucosids, welches β -Konfiguration haben soll, um die Verhältnisse der glykosidischen Verknüpfungen in der Cellulose wiederzugeben. Durch die Wahl eines sterisch mehr oder weniger anspruchsvollen Alkohols kann das System an dieser Stelle modelliert werden; einzig die Möglichkeiten zur Darstellung der reinen α - oder β -Glykoside limitiert die Auswahl des Restes R¹ (siehe Abbildung 2-1). Prinzipiell ist auch zum Schützen der Hydroxygruppen an C4 und C6 eine Veretherung mit nahezu beliebigen Alkoholen möglich. Eine synthetisch leicht durchführbare Methode zur Blockierung beider Positionen ist die Bildung eines Vollacetals mit einem Aldehyd oder einem Keton bei gleichzeitiger Ausbildung eines weiteren anellierten Sechsrings in der Ebene des Glucopyranoserings [96]. Die Reste R² und R³ sind hierbei entweder gleich oder stark unterschiedlich sterisch anspruchsvoll, um die Bildung eines Diastereomerengemisches zu vermeiden.



Abbildung 2-2: β -MeBG H_2 (1) und α -MeBG H_2 (2)

Hierbei ermöglicht die Wahl der Carbonylverbindung die Modellierung der Cellulose in die dem Kohlenstoffatom C1 gegenüberliegende Richtung. Das so gebildete Kohlenhydratderivat ist ein vicinales Diol, in dem die zwei Hydroxygruppen äquatorial und somit *trans* in Bezug auf den Pyranosering stehen.

Als relativ leicht zugängliches und seit langem bekanntes Glucosederivat entspricht Methyl-4,6-O-benzyliden- β -D-glucopyranosid (β -MeBG H_2 , 1) den zuvor genannten Anforderungen. Darüber hinaus ist das zu 1 anomere Methyl-4,6-Obenzyliden- α -D-glucopyranosid (α -MeBG H_2 , 2) in die Arbeit mit einbezogen (siehe Abbildung 2-2), da es zum einen als das synthetisch leichter zugängliche Anomer kommerziell erhältlich ist und zum anderen als Modellsystem für Stärke betrachtet werden kann. Stärke ist das $1 \rightarrow 4-\alpha$ -glykosidisch verknüpfte Polymer der D-Glucose und neben Cellulose eines der wichtigsten Biopolymere. Vergleiche zwischen den mit 1 und 2 dargestellten Produkten können Hinweise auf den Einfluß des anomeren Zentrums^h auf die Komplexbildungseigenschaften an C2 und C3 geben.

^h Das anomere Zentrum eines Monosaccharids ist das Kohlenstoffatom, das die Keto- beziehungsweise Aldehydfunktion trägt und somit die höchste Reaktivität besitzt. Bei allen Aldosen ist das anomere Zentrum der Kohlenstoff C1. Der anomere Effekt ist ein stereoelektronischer Effekt, bei dem die Wechselwirkung der freien Elektronenpaare des Ringsauerstoffatoms mit denen der Hydroxygruppe am anomeren Zentrum zu einer Bevorzugung des thermodynamisch und sterisch ungünstigeren α-Anomers führt.

2.2 Titan-Komplexe mit den Glucopyranosidato-Liganden **b**-MeBG und **a**-MeBG

2.2.1 Methoden zur Darstellung von Verbindungen der Gruppe 4 mit Alkoxyliganden

In der Literatur sind zur Darstellung von Organotitanverbindungen mit Alkoxyliganden unterschiedliche Synthesemethoden beschrieben. Die Darstellung der DAG- und der TADDOL-Komplexe erfolgt in der Regel aus CpTiCl₃ (oder anderen Halogeniden) und den freien Hydroxyverbindungen. Im Falle der DAG-Verbindung erfolgt die Umsetzung bei Raumtemperatur und das entstehende HCI wird durch Triethylamin abgefangen [97] (siehe Gleichung 2-1). Bei dieser Methode kann durch die verbleibende schwache Löslichkeit von [Et₃NH]CI in Diethylether, der hier meist als Lösungsmittel verwendet wird, dessen Abtrennung aus dem Reaktionsgemisch erschwert werden (s. u.).

Gleichung 2-1

CpTiCl₃ + 2 DAGH + 2 Et₃N → CpTi(DAG)₂Cl + 2 [Et₃NH]Cl
$$\downarrow$$

Für einige TADDOL-Komplexe ist neben dieser Methode die Umsetzung in Toluol unter Rückfluß beschrieben, wobei HCI als Gas entweicht [51(m)] (siehe Gleichung 2-2).

Gleichung 2-2

CpTiCl₃ + TADDOL
$$H_2$$
 → CpTi(TADDOL)Cl + 2 HCl \uparrow

Statt die freien Hydroxyverbindungen zu verwenden, können auch deren Alkalimetallsalze eingesetzt werden. Typischerweise werden Natrium- oder Lithiumsalze eingesetzt. Auf diese Weise sind z. B. Cp*TiCl-Komplexe mit Brenzcatechin-Liganden zugänglich (siehe Gleichung 2-3) [98].

Gleichung 2-3

$$Cp^{*}TiCl_{3} + Li_{2}O_{2}C_{6}H_{3}-4-{}^{t}Bu \rightarrow Cp^{*}Ti(O_{2}C_{6}H_{3}-4-{}^{t}Bu)Cl + 2 LiCl$$

Die Darstellung des einkernigen Pinakolato-Komplexes erfolgt in drei Stufen aus Tetraethoxytitan durch nachfolgende Ligandensynproportionierung und der Einführung des Cp-Liganden mit TICp im letzten Schritt [53] (siehe Gleichung 2-4). Gleichung 2-4

Eine weitere Idee, um die Acidität von sich bildendem HCI zu umgehen, ist der Einsatz der Trimethylsilylether der Diole zur Darstellung der Komplexe (Gleichung 2-5) [99].

Gleichung 2-5

$$CpTiCl_3 + R(OSiMe_3)_2 \rightarrow CpTiR(O)_2Cl + 2 Me_3SiCl$$

Für Cp*Ti-Komplexe ist auch die Darstellung aus Cp*TiMe₃ statt Cp*TiCl₃ möglich, wie es für Carboxylate beschrieben ist (Gleichung 2-6) [100]. Für analoge Cyclopentadienylverbindungen kann diese Methode nicht angewendet werden, da CpTiMe₃ nur bei sehr tiefen Temperaturen stabil ist. Die thermische Instabilität der Komplexe mit Methyl-Liganden erschwert zudem Isolierung und Charakterisierung der Reaktionsprodukte.

Gleichung 2-6

 $Cp^*TiMe_3 + 3 RCOOH \rightarrow Cp^*Ti(RCOO)_3 + 3 CH_4 \uparrow$

Für die Darstellung von CpTi(MeBG)-Komplexen erscheint die in Gleichung 2-4 benutzte Methode am ungeeignetsten. Abgesehen von der hohen Giftigkeit von TICp ist eine Umsetzung einer MeBG-Verbindung mit TiCl₄ aufgrund der Lewis-Acidität von Ti(IV)-Verbindungen riskant und führt möglicherweise zu einer Abspaltung der Benzylidenschutzgruppe. Diese Gefahr besteht auch bei der Umsetzung unter Rückfluß ohne Zusatz von Base zum Abfangen des entstehenden HCI. Die Methode nach Gleichung 2-1 wurde in einer ersten Arbeit mit guten Ergebnissen für die Darstellung von CpTi-Komplexen und mit nur wenig zufriedenstellenden Ergebnissen für Cp*Ti-Komplexe angewendet [101].

Die Überprüfung der Reaktion und die Charakterisierung der Komplexe erfolgt mit ¹H-NMR-Spektroskopie. Hierfür eignen sich besonders das Signal der Cp- beziehungsweise Cp*-Protonen und die Signale des Methyl-Glucosids und des Methinprotons in der Benzylidenschutzgruppe (ebenfalls jeweils Singuletts), da sie nicht durch andere Signale überlagert sind und für unterschiedliche Verbindungen meist hinreichend unterschiedliche Verschiebungen besitzen (s.u.).

2.2.2 Organotitankomplexe mit a- und b-MeBG als Diolato-Liganden

2.2.2.1 Cyclopentadienyltitan-Komplexe mit b-MeBG-Liganden

Zur Darstellung der CpTi-Komplexe mit MeBG-Liganden wurde in vorherigen Arbeiten [101] die Methode der Umsetzung mit Triethylamin nach Gleichung 2-1 bei Raumtemperatur oder tieferer Temperatur erfolgreich angewendet. Die Umsetzung nach Gleichung 2-7 verlief mit guten Ausbeuten, allerdings ist das vollständige Abtrennen des [Et₃NH]CI sowie kleiner Mengen von nicht umgesetztem **1** stets schwierig geblieben. Außerdem ist die Frage offen, ob durch die Wahl anderer Darstellungsmethoden andere Komplexe als der einfach-verbrückte zweikernige Komplex (CpTiCl₂)₂- μ -(β -MeBG) (**3**) zugänglich sind.

Gleichung 2-7

2 CpTiCl₃ +
$$\beta$$
-MeBGH₂ + 2 Et₃N \rightarrow (CpTiCl₂)₂- μ -(β -MeBG) + 2 [Et₃NH]Cl \downarrow

1

3

Um die genannten Schwierigkeiten zu umgehen, wurde nach weiteren Synthesewegen für CpTi-Komplexe mit β -MeBG gesucht. Die Metathesereaktion von CpTiCl₃ mit dem Dinatriumsalz des Methyl-4,6-*O*-benzyliden- β -D-glucopyranosids β -MeBG*Na*₂ nach Gleichung 2-8 wurde ebenso schon früher untersucht [101].

Gleichung 2-8

2 CpTiCl₃ + β-MeBG*Na*₂ → **3** + 2 NaCl \downarrow

Auf diesem Weg wird die Entstehung von HCI ganz umgangen und die Löslichkeit des bei der Reaktion nach Gleichung 2-7 entstehenden [Et₃NH]CI in polaren Lösungsmitteln erschwert nicht die Isolierung des Produkts, da das in dieser Reaktion entstehende Kochsalz in organischen Lösungsmitteln unlöslich ist. Allerdings hatte sich hier gezeigt, daß sowohl die Darstellung von 1-Na₂, das frei von Base oder 1 ist, sowie die Isolierung des auf diesem Wege erhaltenen Rohprodukts mehr Schwierigkeiten aufwirft als die in Gleichung 2-7 beschriebene Methode. Mit beiden Darstellungsmethoden wurde das gleiche Hauptprodukt 3 erhalten, bei

dem im ¹H-NMR-Spektrumⁱ neben zwei großen Signalen der Cp-Protonen bei 6.69 und 6.84 pm im Verhältnis 1:1 etliche kleinere Signale zu sehen sind.

Als weitere Alternativmethode wurde der Bis(trimethylsilyl)ether von **1** zur Komplexdarstellung nach Gleichung 2-9 eingesetzt.

Gleichung 2-9

2 CpTiCl₃ +
$$\beta$$
-MeBG*TM*S₂ \rightarrow **3** + 2 TMSCI

Auch mit dieser Methode wurde als Hauptprodukt **3** erhalten, allerdings in schlechteren Ausbeuten als nach Gleichung 2-7, da mehr Nebenprodukte gebildet wurden, die nur durch verlustreiches Umkristallisieren abgetrennt werden konnten.

Als Synthesemethode der Wahl erwies sich die in Gleichung 2-2 für die Darstellung von TADDOL-Komplexen beschriebene Umsetzung, in der Halogenotitankomplexe und die entsprechenden Hydroxysubstrate eingesetzt werden.

Gleichung 2-10

$$2 \text{ CpTiCl}_3 + 1 \xrightarrow{Toluol, Rückfluß} 3 + 2 \text{ HCl} \uparrow$$

Obwohl das in dieser Reaktion entstehende HCI nicht durch eine Base abgefangen wird, ist das Produkt **3** in nahezu quantitativen Ausbeuten zugänglich. Die Umsetzung erfolgt in Toluol unter Rückflußbedingungen, der entstehende Chlorwasserstoff wird mit einem leichten N₂-Strom aus dem Reaktionsgefäß entfernt. Da HCI in Toluol nicht löslich ist, ist die in THF beobachtete Protolyse von **1** durch HCI nicht eingetreten. Wird CpTiCl₃ in leichtem Überschuß eingesetzt, so ist im Rohprodukt kein freier Ligand **1** mehr enthalten. Das überschüssige CpTiCl₃ kann mit unpolaren Lösungsmitteln aus dem Rohprodukt extrahiert werden., da es hierin eine ausreichende Löslichkeit besitzt Alle beschriebenen Synthesemethoden führen im wesentlichen zum Produkt **3**, wenn auch mit wechselnder Ausbeute, eine Darstellung von Komplexen aus **1** und CpTiCl₃ in anderer Zusammenset-

¹ Die hier diskutierten chemischen Verschiebungen beziehen sich auf Spektren in CD₂Cl₂. Dieses Lösungsmittel wurde anfangs gewählt, da es deutlich weniger acid ist als CDCl₃ und somit sowohl für die MeBG-Liganden als auch für die CpTi-Verbindungen weniger gefährlich ist. Wie sich im Laufe der Zeit zeigte, war eine so große Vorsicht aber nicht von Nöten. Aus Gründen der Vergleichbarkeit wurden dennoch die meisten Spektren in CD₂Cl₂ aufgenommen, wenn auch der Unterschied in den chemischen Verschiebungen zu Messungen in CDCl₃ gering ist.

zung gelingt weder durch Variation der Stöchiometrie noch durch Veränderung der Reaktionsbedingungen.

Aufgrund der Beobachtungen in ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren sowie des Ergebnisses der Elementaranalyse, der IR-Spektren und des FAB-Massenspektrums kann geschlossen werden, daß durch Umsetzung von 1 mit CpTiCl₃ der zweikernige Methyl-4,6-O-benzyliden- β -D-glucopyranosidato-bis[dichloro- η^5 -cyclo-Komplex pentadienyltitan] ((CpTiCl₂)₂- μ -(β -MeBG), **3**) gebildet wird.



Abbildung 2-3: ¹H-NMR-Spektrum (360 MHz) von **1** und **3** in CD_2CI_2 im Bereich von 2.5 bis 6 ppm. Markiert sind die Signale der Protonen H2 und H3. Das Spektrum von 3 ist keine vollständig gereinigte Probe. Außer Signalen, die vermutlich auf Nebenprodukte zurückzuführen sind, sind vor allem noch die von 1 zu erkennen, z.B. die Signale der OH-Gruppen bei 2.55 und 2.75 ppm.

Im ¹H-NMR-Spektrum ist die Koordination des Liganden **1** an das Titan-Zentrum durch eine deutliche Tieffeldverschiebung der Protonen H2 sowie H3 im Glucopyranosering von 3.39 und 3.77 ppm nach 4.67 und 4.97 ppm zu beobachten (siehe Abbildung 2-3). Diese Tieffeldverschiebung war zu erwarten, da durch die Koordination der deprotonierten Sauerstoffatome O2 und O3 an das Ti⁴⁺-Zentrum Elektronendichte im Sinne der σ - und π -Donator-Eigenschaften dieser Oxo-Liganden zum Titan verlagert wird. Die weiteren Signale sind zum Teil gar nicht oder nur

wenig verschoben, zeigen hierin aber keine Systematik. Eine eindeutige Zuordnung der Signale konnte über die Kopplungskonstanten und über ¹H¹H- sowie ¹H¹³C-COSY-NMR-Spektren vorgenommen werden.

Im ¹³C-NMR-Spektrum^j ist der gleiche Effekt wie im ¹H-NMR-Spektrum zu beobachten. Auch hier sind die Signale von C2 und C3 von 74.7 beziehungsweise 73.3 ppm nach 93.1 beziehungsweise 94.3 ppm deutlich tieffeldverschoben (siehe Abbildung 2-4). Die Zuordnung der Signale erfolgt ebenfalls über ¹H¹³C-COSY-NMR-Spektren und anhand der in der Literatur für **1** angegebenen Daten [102] (dort allerdings in CDCl₃/CD₃OD 4:1 gemessen), hieraus können auch zweifelsfrei die wenig verschobenen Signale im Komplex zugeordnet werden (siehe Tabelle 2-1 und Tabelle 2-2).



Abbildung 2-4: ¹³C-NMR-Spektrum von **1** (90 MHz) und **3** (50 MHz) in CDCl₃. Markiert sind die Signale der Kohlenstoffatome C2 und C3.

Das FAB-Massenspektrum von **3** zeigt Fragmente mit m/z-Werten, die den Ionen $([M-CH_3O_2+NBA]^+, ([M-C_3H_6O_4+NBA]^+ (entspricht jeweils der Abspaltung von$

^{J 13}C-NMR-Spektren sind aufgenommen in CDCI₃.

Teilen der Methylglucosidgruppe) und $[M-C_6H_6O]^+$ (Abspaltung des Benzylidenrests im Liganden) entsprechen. Das Molekülion von **1** ([β -MeBG H_2 +1]⁺) ist ebenfalls zu sehen. Die Isotopenmuster der einzelnen Fragmente wurden mit berechneten Isotopenmustern verglichen und bestätigten so die Anzahl der Titanatome und der Chloratome in den gefundenen Fragmenten. Ein El-Massenspektrum zeigt, allerdings ausschließlich, die typischen Fragmente von **1** und ist somit zur Identifizierung der Komplexe nicht geeignet.

Im FIR-Spektrum sind insgesamt fünf Banden unterschiedlicher Intensität zwischen $v = 470 \text{ cm}^{-1}$ bis 288 cm⁻¹ zu beobachten, die von Ti-Cl- und Ti-O-Valenzschwingungen herrühren, aber nicht näher zugeordnet werden konnten.

2.2.2.2 Cyclopentadienyltitan-Komplexe mit a-MeBG

In einer früheren Arbeit [101] wurde analog zu der in Gleichung 2-7 beschriebenen Synthese auch mit CpTiCl₃ und **2** versucht, einen Komplex darzustellen. Dies ergab aber im Gegensatz zu der entsprechenden Synthese mit **1** nur ein Gemisch vermutlich mehrerer Komplexe, das nicht aufgetrennt werden konnte.

Aufgrund der Erfahrungen mit den in 2.2.2.1 beschriebenen Methoden zur Synthese von **3** wurde die Darstellungsmethode ohne Base in siedendem Toluol nach Gleichung 2-11 auch zur erfolgreichen Synthese eines zu **3** analogen Komplexes (CpTiCl₂)₂- μ -(α -MeBG) (**4**) angewandt.

Gleichung 2-11
2 CpTiCl₃ +
$$\alpha$$
-MeBG $H_2 \xrightarrow{Toluol, Rückfluß}$ (CpTiCl₂)₂-µ-(α -MeBG) + 2 HCl \uparrow
2 4

Genau wie **3** bildet sich **4** bei Einsatz eines leichten Überschusses an CpTiCl₃ in nahezu quantitativer Ausbeute und frei von Nebenprodukten.

Die spektroskopischen Eigenschaften von **3** werden im Vergleich mit den anderen Titan-Komplexen in Kapitel 2.2.2.4 vorgestellt.

2.2.2.3 Pentamethylcyclopentadienyltitan-Komplexe mit b-MeBG

Analog zur Darstellung der CpTi-Komplexe wurden auch Methoden zur Synthese der Cp*Ti-Komplexe aus Cp*TiCl₃ untersucht. In der vorhergehenden Arbeit [101]

wurden die unterschiedlichen Produkte der Synthese mit Et₃N nach Gleichung 2-1 beschrieben.

Gleichung 2-12 2 Cp*TiCl₃ + 2 β -MeBG H_2 + 4 Et₃N \rightarrow [Cp*Ti(Cl)- μ -(β -MeBG)]₂ + 4 [Et₃NH]Cl \downarrow Gleichung 2-13

2 Cp*TiCl₃ + β -MeBGH₂ + 2 Et₃N \rightarrow (Cp*TiCl₂)₂- μ -(β -MeBG) + 2 [Et₃NH]Cl \downarrow

Durch Reaktion von Cp*TiCl₃ mit **1** nach Gleichung 2-12 unter Rückflußbedingungen in Diethylether und anschließender Umkristallisation aus Benzol konnte eine in sehr feinen Nadeln kristallisierende orange-farbene Verbindung erhalten werden. Die ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopische Daten sowie die Elementaranalyse deuten auf einen Komplex mit gleicher Anzahl an CpTi-Zentren wie β-MeBG-Liganden hin. Durch FAB-Massenspektrometrie konnte die Verbindung als ein zweikerniger, doppelt verbrückter Komplex Bis[chloro(η^{5} pentamethylcyclopentadienyl)-µ-(methyl-4,6-*O*-benzyliden-β-D-glucopyranosidato-1κO²,2κO³)titan] ([Cp*TiCl-µ-(β-MeBG)]₂, **5**) identifiziert werden.

Das FAB-Massenspektrum zeigt neben dem Molekülion ($[M+1]^+$) in deutlichen Intensitäten Fragmentionen, die die Abspaltung eines Chloro- ($[M-CI]^+$) beziehungsweise eines Cp*-Liganden ($[M-Cp^*]^+$) bedeuten. Für die vorgeschlagene doppeltverbrückte Struktur spricht auch das Fragment, dem ein MeBG-Ligand bis auf ein Sauerstoffatom fehlen muß ($[M-C_{14}H_{16}O_5]^+$). Hier ist zu vermuten, daß eines der beiden an die Ti-Zentren koordinierten Sauerstoffatome beim Ionisationsprozeß als µ₂-koordinierender Oxo-Ligand zurückbleibt und so ein relativ stabiles Fragment bildet. Eine Abspaltung eines Chloroliganden aus diesem Fragment wurde ebenfalls beobachtet ($[M-(C_{14}H_{16}O_5+Cl)]^+$). Die Anzahl der Chlor- und Titanatome in den diskutierten Molekül- und Fragmentionen wird durch die Isotopenmuster im Massenspektrum bestätigt.

Auf diesem Syntheseweg sind unter den Nebenprodukten von **5** auch zwei weitere Verbindungen **6** und **7** aus dem Rohprodukt isoliert worden. Sowohl eine Darstellung von **5** in besseren Ausbeuten als auch eine gezielte Darstellung der anderen Produkte **6** und **7** gelang durch Variation der Reaktionsbedingungen nur bedingt. Eine Beschreibung der wahrscheinlichen Zusammensetzung der Verbindungen 6 und 7 wird in Kapitel 2.2.2.4 aufgrund ihrer spektroskopischen Daten gegeben.

Versuche, Cp*Ti-Komplexe in einer basenfreien Reaktion wie zur Synthese von **3** darzustellen, schlugen aufgrund der zu geringen Reaktivität von Cp*TiCl₃ fehl. Führt man eine entsprechende Synthese mit Et₃N in Toluol unter Rückflußbedingungen nach Gleichung 2-13 durch, so wird nicht alles Cp*TiCl₃ umgesetzt, das ¹H-NMR-Spektrum des Rohproduktes deutet auf mindestens einen weiteren Komplex hin, in dem auf einen β -MeBG-Liganden mehrere Cp*Ti-Zentren kommen. Dieses Produkt konnte jedoch nicht weiter charakterisiert werden.

2.2.2.4 Diskussion zur Struktur der dargestellten Kohlenhydrat-Organotitan-Verbindungen

Mit 1 beziehungsweise 2 konnten die CpTi-Komplexe 3 und 4 sowie der Cp*Ti-Komplex 5 dargestellt und charakterisiert werden. NMR-spektroskopisch ergaben sich hierüber hinaus Hinweise auf die Bildung zweier weiterer Komplexe 6 und 7, deren Isolation aber auf Zufallstreffer beim Umkristallisieren beschränkt blieb, so daß hier weder eine reproduzierbare Synthese noch eine genauere Analytik beschrieben werden kann.

Im Zusammenhang mit den später diskutierten Strukturen von 1 und 2 (siehe Kapitel 2.5) lassen sich für 3, 4 und 5 (sowie in beschränktem Umfang für 6 und 7) Strukturen vorschlagen und auf ihre Plausibilität prüfen.



Abbildung 2-5: Strukturvorschläge für 3 und 4.

Das Verhältnis Monosaccharid zu Titanatomen legt nahe, daß in **3** und **4** ein Pyranosidato-Ligand verbrückend zwischen zwei CpTiCl₂-Zentren koordiniert. Über deren genaue Koordinationsgeometrie können noch keine Angaben gemacht werden. Ein Strukturvorschlag ist in Abbildung 2-5 gegeben.

Davon ausgehend, daß der Diederwinkel zwischen O2 und O3 in **3** und **4** ähnlich wie in **1** und **2** ca. 60° bis 63° beträgt, erscheint es nicht unmöglich, daß in **3** und **4** eine CpTiCl₂-Einheit oberhalb und die andere unterhalb der Ebene des Benzylidenglucosegerüsts angeordnet ist. Zusätzlich ist noch in Betracht zu ziehen, daß die beiden Titan-Zentren sich nahe genug kommen können, so daß sie ihre Koordinationssphäre erweitern können und zwei Chloroliganden zwischen den Titan-Zentren sich nahe genug kommen können, so daß sie ihre Koordinationssphäre erweitern können und zwei Chloroliganden zwischen den Titan-Zentren μ₂-verbrückend koordinieren.

Eine vergleichbare Struktur ist von einem zweikernigen 3-Methylcyclohexan-*trans*-1,2-diolato-Komplex mit TiCl₃-Einheiten bekannt, in dem zwei Chloroliganden die Titanatome verbrücken. Allerdings ist, anders als in **3** und **4**, eine sechste Koordinationsstelle durch den Carbonylsauerstoff je eines Pinakolon-Moleküls belegt (siehe Abbildung 2-6) [103]. Hierzu sind verschiedene Möglichkeiten der Adduktbildung mit Carbonylverbindungen sowie für Gleichgewichte zwischen verbrückten und unverbrückten Titan-Zentren diskutiert [104]. Es ist wahrscheinlich, daß in den Komplexen **3** und **4** ebenso zwei verbrückende Chloroliganden existieren, auch wenn dies mit den hier erhaltenen Ergebnissen nicht eindeutig belegt werden kann.



Abbildung 2-6: Molekülstruktur von 3-Methylcyclohexan-*trans*-1,2-diolato-bis(trichlorotitan)-Dipinakolon-Addukt [103].

Eine mögliche Struktur für **5**, die mit den spektroskopischen Befunden im Einklang steht, ist in Abbildung 2-7 wiedergegeben. Es ist naheliegend, daß in diesem Komplex in Analogie zum dimeren Pinakolato-Komplex [CpTiClO₂C₂Me₄]₂ auch hier ein Dititana-Zehnring vorliegt, der im Mittelpunkt eine zweizählige Drehachse als Symmetrieelement haben muß, da nur ein Cp*- und ein MeBG-Ligand in den NMR-Spektren zu sehen ist.



Abbildung 2-7: Strukturvorschlag für 5.

In Tabelle 2-1 und Tabelle 2-2 sind die ¹H- und die ¹³C-NMR-Daten der dargestellten Komplexe mit denen von **1** und **2** gegenübergestellt.

Im ¹H-NMR-Spektrum zeigt sich auch für **5** die schon für **3** und **4** beschriebene Tieffeldverschiebung der Protonen H2 und H3 im Vergleich zu **1**, allerdings ist sie bei H2 weniger stark ausgeprägt als in **3**. Dafür zeigt auch H1 eine deutliche Tieffeldverschiebung, was insgesamt auf eine unterschiedliche Anordnung von Liganden und Ti-Zentren in **3** und **5** deuten kann. Im ¹³C-NMR-Spektrum von **5** ist ebenso die Tieffeldverschiebung von C2 und C3 zu beobachten, wie es auch bei **3** der Fall ist.

Durch Extraktion des Filterrückstandes aus der Darstellung von **5** (der hauptsächlich aus [Et₃NH]CI bestand) mit Pentan konnte die Verbindung **6** isoliert werden, deren ¹H-NMR-Spektrum zwei Cp*-Signale im Verhältnis zu einem β -MeBG-Liganden-Signal enthält. Da auch die Tieffeldverschiebung der Signale der Glucopyranosering-Protonen ein anderes Muster als bei **5** aufweist, diese aber dem von **3** ähnlich ist, kann vermutet werden, daß es sich bei **6** um einen einfach verbrückten Komplex handelt, der eine ähnliche Struktur wie **3** besitzt (siehe Abbildung 2-8).



Abbildung 2-8: Mögliche Struktur von 6.

Ein drittes Produkt **7** blieb nach Einengen der Reaktionslösung zurück und löste sich deutlich schlechter wieder in Diethylether. ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren sprechen für einen Komplex, der zwei chemisch nicht äquivalente β -MeBG- und genauso zwei chemisch nicht äquivalente Cp*-Liganden enthält. Dies ist im Einklang mit einem zweikernig doppelt-verbrückter Komplex wie **5**, in dem durch eine andere Anordnung der Liganden die C₂-Symmetrie wegfällt (siehe Abbildung 2-9).



Abbildung 2-9: Mögliche Struktur eines asymmetrischen dimeren Komplexes 7.

	hungsweise CDCl ₃ [ppm].						
	1	2	3	4	5	6	7
C1	104.1	99.8	103.5	100.5	103.6	104.1	106.0; 103.7
C2	74.6	72.2	93.0	92.5	87.4	88.5	87.8 - 89.6
C3	73.2	70.4	94.2	91.2	89.2	87.7	87.8 - 89.6
C4	80.6	80.6	80.0	81.3	82.7	80.5	82.5; 80.1
C5	66.4	61.9	65.9	62.8	65.9	65.9	65.8 - 69.1
C6	68.7	68.4	68.5	69.3	69.3	68.8	65.8 - 69.1
C7	102.0	101.4	101.5	102.3	101.5	101.8	102.9; 101.5
C8	136.9	136.8	136.0	137.6	138.1	137.3	138.3; 138.0
C9 - C13	126.3 -	125.8 -	126.0 -	126.7 -	126.6 -	126.3 -	126.8 - 129.4
	129.3	128.7	129.2	129.6	128.8	128.9	
C14	57.6	54.8	58.2	56.2	56.6	57.3	57.5; 56.7
C _{Cp} bzw.	-	-	121.3;	121.4;	128.7	128.5;	126.9; 129.4
$C_{Cp^{*}(\text{quart.})}$			121.0	121.6		128.2	

 $^{13}\text{C-NMR-Daten}$ von 1, 2 [105], 3, 4, 5, 6 und 7 in CD_2Cl_2 bezie-Tabelle 2-1:

Von 6 und 7 konnten die NMR-Spektren nicht weitergehend interpretiert werden, da nur wenig und dazu verunreinigte Substanz vorhanden war.

Die für 5 vorgeschlagene Struktur als 1,6-Dititana-Zehnring kann ohne Strukturanalyse nicht belegt werden. Der Vergleich mit der bekannten Struktur des dimeren Pinakolato-Komplexes II (s. S. 14) erscheint aufgrund der höchstwahrscheinlich sehr ähnlichen Geometrie des 1,2-Diolato-Liganden plausibel. Als einziger strukturell charakterisierter Cp*Ti-Komplex mit 1,2-Diolato-Liganden bildet auch $[Cp*TiCl(\mu-3,5-Me_2-dpbd)]_2$ eine 1,6-Dititana-Zehnring-Struktur mit angenäherter Sessel-Konformation [57]. Die Stellung der am Ring befindlichen Benzylreste ist durch die Packung im Kristall im Gegensatz zum hochsymmetrischen Pinakolato-Komplex (Raumgruppe Pcab) unsymmetrisch (siehe Abbildung 2-10).

	CDC	l ₃ [ppm].	· • •				0	
	<u>1</u>	2	3	4	5	6	7	
H1	4.30	4.78	4.36	4.84	4.50	4.34	4.81	
H2	3.39	3.63	4.67	4.80	4.07			
H3	3.77	3.92	4.97	5.20	4.81			
H4	3.53	3.49	3.65	3.61	3.32	bis	bis	
H5	3.45	3.80	3.46	3.93	3.35			
H6 _{eq}	4.33	4.29	4.40	4.34	4.28			
H6 _{ax}	3.77	3.78	3.78	3.74	3.67	3.34	3.31	
H7	5.54	5.53	5.53	5.49	5.45	5.53	5.44;	
							5.42	
H9 - H13	7.53 -	7.49 -	7.55 -	7.59 –	7.61 -	7.51 -	7.54 -	
	7.32	7.36	7.36	7.41	7.31	7.35	7.32	
H14a,b,c	3.54	3.45	3.54	3.49	3.47	3.52	3.47;	
							3.42	
H _{Cp} bzw.	-	-	6.84;	6.84;	2.12	2.10;	2.15;	
H_{Cp^*}			6.69	6.63		2.02	1.86	

Tabelle 2-2: ¹H-NMR-Daten von 1, 2 [105], 3, 4, 5, 6, und 7 in CD₂Cl₂ beziehungsweise

Es sind aber auch andere sinnvolle C₂-symmetrische, dimere Komplexe möglich. Beispielsweise würde dies erreicht, wenn jeweils ein Sauerstoffatom terminal an einem Titan-Zentrum koordiniert und das jeweilige zweite Sauerstoffatom verbrükkend zwischen den Titan-Zentren steht. Eine derartige Koordination liegt im $[N^nBu_4][{VO_2(Methyl-4,6-O-benzyliden-\alpha-D-mannopyranosidato-1\kappaO^2,1:2\kappaO^3)}_2]$ vor, allerdings ist der Komplex zumindest im Festkörper so verzerrt, daß keine Symmetrie der Punktgruppe C₂ vorliegt (siehe Abbildung 2-34, Kapitel 2.5.3.1, Seite 84). Da in **5** am Titan-Zentrum ein Cp*-Ligand koordiniert ist, erscheint eine verzerrt tetraedrische Koordination am Titan-Zentrum naheliegend, da so für diesen relativ großen Liganden am meisten Raum zur Verfügung stehen kann.



Abbildung 2-10: Molekülstruktur von $[Cp^*TiCl(\mu-h^1,h^2-3,5-Me_2-dpbd)]_2$ [57].

Die Unterschiedlichkeit der beiden eingehend charakterisierten Verbindungen **3** und **5** wird durch ihre unterschiedlichen spektroskopischen Eigenschaften deutlich, die sich im ¹H-NMR- und im FIR-Spektrum ausdrücken. Diese sind sicher zum Teil durch den Unterschied zwischen dem Cp-Liganden in **3** und dem Cp*-

Liganden in **5** begründet, dennoch muß auch aufgrund der unterschiedlichen Verhältnisse von β -MeBG-Ligand zur Anzahl der Titanatome von unterschiedlichen Arten der Koordination an den Titan-Zentren ausgegangen werden. Ohne eine Aufklärung ihrer Struktur läßt sich über die genaue Art der Koordination von β -MeBG an Organotitan-Zentren keine abschließende Aussage treffen.

Tabelle 2-3:	FIR-Daten von CpTiCl ₃ , Cp*TiCl ₃ , 3 , 5 und 3-Methylcyclohexan- <i>trans</i> -1,2- diolato-bis(trichlorotitan)-Dipinakolon-Addukt [103]. Für die ersten 4 Verbin- dungen sind die Intensitäten qualitativ wiedergegeben (s = stark, m = mittel, w = schwach). Alle Spektren sind in Nujol auf CsI-Platten aufgenommen.			
Verbindung			\widetilde{n} [cm ⁻¹]	
CpTiCl ₃		459 (m)	414 (s)	330 (m) 293 (w)
Cp*TiCl₃		460 (m)	412 (s), 373 (m)	339 (m) 295 (w)
3	470 (m)	448 (s)	407 (s)	354 (m) 285 (m)
5		459 (w), 441 (m)	400 (m)	366 (m)
3-Methylcyclo- hexan- <i>trans</i> -1,2- diolato-bis(titantri- chlorid)- Dipinakolon-Addukt [103]			395	350

Hinweise auf Ähnlichkeiten bei den betrachteten Komplexen lassen sich auch aus dem Vergleich der Daten der FIR-Spektren gewinnen (siehe Tabelle 2-3). Da die Absorption im FIR-Bereich durch die Ti-Cl- und die Ti-O-Bindungsschwingungen entstehen, erzeugen koordinativ ähnlich aufgebaute Komplexe ähnliche Spektren in diesem Bereich. Dies zeigt sich in einem nahezu identischen FIR-Spektrum für CpTiCl₃ und Cp*TiCl₃, welche beide im Festkörper einkernige, tetraedrisch koordinierte Halbsandwichkomplexe sind. Ähnlich hierzu ist das Spektrum von **3** sowohl in der Lage als auch in der Intensität der Banden. Das Spektrum von **5** zeigt weniger und in ihrer Intensität anders gewichtete Banden. Die Angaben zum FIR-Spektrum von **3**-Methylcyclohexan-*trans*-1,2-diolato-bis(titantrichlorid)-Dipinakolon-Addukt in der Literatur [103] sind zu knapp, um Vergleiche ziehen zu können. Auch wenn aus diesen Angaben keine konkreten Aussagen zur Struktur

der Komplexe ableiten lassen, zeigt sich die Tendenz, das die Verbindungen, die zwei oder mehr Chloroliganden an den Titan-Zentren tragen, ähnliche Spektren aufweisen, während das Spektrum von **5**, bei dem an den Titan-Zentren jeweils nur ein Chloroligand vermutet wird, deutlichere Unterschiede zu sehen sind. Die Bande unterhalb 300 cm⁻¹ ist nur bei **3** deutlich ausgeprägt, sie ist ein mögliches Indiz für verbrückende Chloroliganden.

Der Vergleich zwischen den α - und β -MeBG-Komplexen **3** und **4** zeigt, daß sich strukturell ähnliche Verbindungen gebildet haben müssen, eine allgemeine Aussage über den Einfluß des anomeren Zentrums läßt sich hieraus aber nicht treffen.

Dennoch lassen sich drei wesentliche Punkte festhalten:

- Die 1,2-Diole 1 und 2 bilden leicht zugängliche Komplexe mit CpTi-Zentren sowie unterschiedliche, schwer aufzutrennende Komplexe mit Cp*Ti-Zentren. Aufgrund der zu erwartenden Anordnung der Sauerstoffatome an C2 und C3 im freien Liganden kann man davon ausgehen, daß die Bildung einkerniger Komplexe mit einem Titana-Fünfring ungünstig ist und sich bislang nur mehrkernige Komplexe isolieren ließen. Dies steht im Einklang mit den wenigen in der Literatur strukturell charakterisierten Ti-Komplexen mit 1,2-Diolato-Liganden.
- Vermutlich aus sterischen Gründen ergeben sich deutlich unterschiedliche Produkte durch den Einsatz von Cp- oder Cp*-Liganden. Mit dem kleineren Cp-Liganden ergeben sich ausschließlich Komplexe mit einem Verhältnis der Titan-Zentren zu Kohlenhydratliganden von 2:1 und vermutlich auch mit verbrückend koordinierenden Chloroliganden, während mit Cp*-Liganden bevorzugt Komplexe mit einem Verhältnis von 1:1 gebildet werden, in denen nur terminal koordinierte Chloroliganden vorkommen.
- Die hier dargestellten Komplexe lassen sich als Modellverbindungen f
 ür Cellulose-Komplexe betrachten, da die hier diskutierten Koordinationsverbindungen des deprotonierten 1,2-Diols 1 mit Titan-Zentren prinzipiell auch f
 ür deprotonierte Cellulose m
 öglich erscheinen.

2.3 Versuche zur Darstellung zu 3 und 4 analoger Verbindungen mit Mannose

Da eine chelatisierende Koordination an einem Titanzentrum durch die beiden *trans*-ständigen Hydroxygruppen an C2 und C3 der untersuchten Glucopyranoside aufgrund deren Abstands offensichtlich nicht möglich ist (hierzu siehe auch 2.5), wurde zum Vergleich ein Kohlenhydrat mit entsprechend *cis*-ständigen Hydroxygruppen untersucht. Hierfür kommen die zur Glucose an C2 epimere Mannose oder die an C3 epimere Allose in Frage (siehe Abbildung 2-11). Da von beiden nur die Mannose in der Natur vorkommt und somit auch leicht in größeren Mengen zugänglich ist, wurde Methyl-4,6-*O*-benzyliden- α -D-mannopyranosid (α -MeBMan- H_2 , **8**) für diese Untersuchungen gewählt.



Abbildung 2-11: Mannose, Glucose und Allose in α -Pyranoseform.

Sowohl die Umsetzung mit CpTiCl₃ als auch die Umsetzung mit Cp*TiCl₃ nach der in Gleichung 2-1 beschriebenen Methode bei unterschiedlichen Temperaturen ergab nicht auftrennbare Produktgemische, in denen charakteristische NMR-Signale aber zeigten, daß es vor allem zu einer Wanderung der Benzylidenschutzgruppe in **8** gekommen ist (Abbildung 2-12).



Abbildung 2-12: Säure-katalysierte Acetalspaltung und Umacetalisierung von 8 mit den möglichen Produkten.

Das Wandern der Benzylidenschutzgruppe in Pyranosen mit mehreren *cis*ständigen, vicinalen Hydroxygruppen katalysiert durch Brønsted- oder Lewis-Säuren ist seit langem bekannt und führt schon bei der Synthese der einfach benzylidierten Zucker stets zu einer merklichen Menge doppelt benzylidiertem Nebenprodukt [106].

2.4 Organozirkonkomplexe mit Glucopyranosidato-Liganden

2.4.1 Synthese von Organozirkonkomplexen mit Alkoxyliganden

Prinzipiell können für die Synthese von Zirkon-Komplexen mit Alkoxyliganden die gleichen Methoden verwendet werden, wie sie in Kapitel 2.2.1 schon für die Synthese analoger Titan-Verbindungen beschrieben sind. Bei der präparativen Umsetzung zeigt sich aber ein wesentlicher Unterschied der beiden Gruppe-4-Elemente für die Durchführung solcher Synthesen.

Als das höhere Homologe haben Zirkon(IV)ionen einen deutlich größeren Radius

als Titan(IV)ionen (siehe Tabelle 2-4). So liegen in der Regel 4-fach koordinierte, tetraedrische Zirkon-Komplexe nur bei Anwesenheit von zwei Cp- oder anderen sperrigen Liganden vor, während schon Halbsandwichkomplexe (auch mit substituierten Cp-Liganden) meist 6-fach koordinierte, oktaedrische oder seltener 5-fach koordinierte

Tabelle 2-4	: Ionenradie und Zr(IV (nach [107	en von Ti(IV)- /)-Ionen in pm /]).
	4-fach koord.	6-fach koord.
Ti(IV)	42	61
Zr(IV)	59	72

Komplexe sind. Entsprechend ist CpZrCl₃ im Gegensatz zu CpTiCl₃ keine monomere Verbindung [108], sondern liegt als oligomere oder polymere Koordinationsverbindung vor, in der jedes CpZr-Zentrum stets mit je zwei Chloroliganden zu zwei benachbarten Zr-Zentren verbrückt und noch einen terminalen Chloroliganden trägt (insgesamt verzerrt oktaedrisch koordiniert). In gleicher Weise ist Cp*ZrCl₃ dimer ([Cp*ZrCl₃]₂, quadratisch-pyramidal koordiniert) [109], während Cp*TiCl₃ in monomeren Einheiten vorliegt. Eine Darstellung von Komplexen mit

Gleichung 2-14

 $[CpZrCl_3]_x + \beta$ -MeBG $H_2 + 2 Et_3N \approx [CpZr(\beta$ -MeBG)Cl] + 2 $[Et_3NH]Cl \downarrow$

[CpZrCl₃]_x nach Gleichung 2-14 gelang nicht, da das stark Lewis-acide [CpZrCl₃]_x den Kohlenhydratliganden zerstörte und sich in der Folge vermutlich ein Gemisch aus CpZrCl-Et₃N-Adukten gebildet hat.

Um das Problem des polymeren Edukts sowie seiner Reaktivität zu umgehen, ist in der Literatur vielfach auch die Verwendung von monomeren, 6-fach koordinierten CpZr-Halbsandwichverbindungen beschrieben. Durch Umsetzen von [CpZrCl₃]_x mit Ethern, Aminen oder Amiden lassen sich leicht Komplexe des Typs CpZrCl₃L_(2-n) darstellen, die in folgenden Umsetzungen mit stärker koordinierenden Liganden einen oder beide Liganden L verlieren. Typischerweise eignen sich hierfür kleinere Neutralliganden wie THF, DMF oder DME [110]. Diese Liganden zeigen in Lösung bei RT ein schnelles Fluktuieren auf ihren Positionen sowie ggf. einen Austausch mit frei in Lösung vorliegenden Liganden [111].

Ein weiterer Vorteil der Verwendung derartiger CpZrCl₃-Addukte liegt in ihrer leichten Reinigung durch Umkristallisation, während [CpZrCl₃]_x nur bei hoher Temperatur unter teilweiser Zersetzung sublimiert werden kann.

Für weitere Synthesen wurde CpZrCl₃(THF)₂ nach Gleichung 2-15 dargestellt. Die exotherme Reaktion ergibt nach kurzer Umsetzung unter Rückflußbedingungen das Produkt in nahezu quantitativer Ausbeute. Limitierend hierbei ist nur die Reinheit des [CpZrCl₃]_x, da das gut kristallisierende Produkt dazu neigt beim Auskristallisieren Verunreinigungen mitzureißen.

Gleichung 2-15

 $[CpZrCl_3]_x + 2 \text{ THF} \rightarrow CpZrCl_3(THF)_2$

2.4.2 Synthese von Triethylammonium-[μ -chloro-bis{chloro- h^5 cyclopentadienyl-(methyl-4,6-O-benzyliden-**b**-D-glucopyranosidato-1 $\mathbf{k}O^2$, 1:2 $\mathbf{k}O^3$)zirkon}at] ([Et₃NH][{CpZrCl(\mathbf{m} -b-MeBG)}₂ μ -Cl], **9**)

Gleichung 2-16



Die Synthese von **9** verläuft nach Gleichung 2-16 bei Raumtemperatur in THF. Das im Überschuß eingesetzte Et₃N wird zuerst zum CpZrCl₃(THF)₂ gegeben, wobei vermutlich beide THF-Liganden gegen Et₃N ausgetauscht werden. In einem zweiten Schritt wird zu der so erhaltenen Lösung **1** gegeben, ebenfalls in THF gelöst. Die Ausbeute an **9** hängt deutlich vom Vorgehen ab, ein schnelles oder gar zeitgleiches Zugeben von **1** und Et₃N zu CpZrCl₃(THF)₂ läßt statt **9** ein nicht identifizierbares Produktgemisch entstehen, in dem der Anteil an **9** stark schwankt. Bei der Reinigung des Rohprodukts müssen Reste von THF entfernt werden, da sonst das in den meisten Lösungsmitteln unlösliche **9** in Toluol löslich wird und so eine Extraktion der Nebenprodukte nicht möglich ist.

2.4.3 Struktur von [Et₃NH][{CpZrCl-m-(b-MeBG)}₂- μ -Cl] (9)

2.4.3.1 Molekülstrukturanalyse von 9

Für die Strukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Diffusion von Et₂O in eine gesättigte Lösung von **9** in einem Toluol/THF-Gemisch (1:1) erhalten. **9** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$. Im Komplexanion von **9** sind beide Zirkonzentren verzerrt-oktaedrisch umgeben und bilden ein flächenverknüpftes Dioktaeder. Das Et₃NH⁺-Ion bildet mit dem aciden Proton eine Wasserstoffbrückenbindung zu Cl1, einem der beiden nicht-verbrückenden Chloroliganden, so daß in der Festkörperstruktur die in Lösung vorliegende C₂-Symmetrie des Anions verloren geht. Darüber hinaus ist die Lage des Kations in der Kavität, die aus den Benzylidenschutzgruppen der beiden Kohlenhydratliganden und Cl1 und Cl2 gebildet wird, derart fixiert, daß es zu keiner Fehlordnung der Ethylgruppen kommt, wie sie sonst häufig bei Triethylammoniumsalzen beobachtet wird. Außerdem führen diffus in den Kristall eingebaute Lösungsmittelmoleküle (lt. NMR-Spektroskopie Toluol, THF und Diethylether) zu einer leichten Fehlordnung in einem der beiden β-MeBG-Liganden (siehe Abbildung 2-15). Für alle Wasserstoffatome (bis auf die des fehlgeordneten β-MeBG-Liganden) konnten in der Verfeinerungsrechnung die Restelektronendichten gefunden werden. Da hier naturgemäß große Standardabweichungen für die gefundenen Bindungslängen und -winkel erhalten werden, macht eine freie Verfeinerung der Positionen hier keinen Sinn, so daß alle Wasserstoffatome bis auf das Ammoniumproton des Kations in idealisierten Lagen gerechnet wurden. Das die Wasserstoff-



Abbildung 2-13: Nummerierung der Atome und Darstellung der Wasserstoffbrückenbindung zwischen Kation und Anion. Der Abstand H⁺...Cl1 beträgt 245.8 (2.4) pm. Alle übrigen H-Atome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen, ebenso die Nummerierung des zweiten Cp-Liganden (C6 – C10).

brücke zwischen Kation und Anion bildende Ammoniumproton wurde in seiner Lage frei verfeinert. Dies geschieht aus dem Interesse heraus, durch seine tatsächliche Lage auf der Verbindung zwischen Stickstoff und Chloroligand Cl1 die Existenz der Wasserstoffbrücke zu belegen.

Bei der Berechnung des Ammoniumprotons in idealisierter Lage mit einer N-H⁺-Bindungslänge von 93 pm und drei gleichen C-N-H⁺-Bindungswinkeln von 106.2° ergäbe sich ein Abstand zwischen H⁺ und Cl1 von 243.4 (2.4) pm und ein N-H⁺-Cl-Winkel von 144 (2)°. Verfeinert man die Position des Ammoniumprotons frei anhand der gefundenen Restelektronendichte, so findet man eine N-H⁺-Bindungslänge von 89.2 (2.4) pm und einen H⁺-Cl-Abstand von 245.8 (2.4) pm sowie einen Winkel von 146 (2)° in der Wasserstoffbrückenbindung. Im Rahmen der gefundenen Fehler lassen sich zwar keine Unterschiede zu den Daten der idealisiert berechneten Position diskutieren, tendenziell unterstreichen sie aber die Beobachtung, daß das Ammoniumproton in der frei verfeinerten Position leicht in Richtung von Cl1 "kippt". Der Winkel C11-N-H⁺ verkleinert sich auf 103.3 (1.4)° während sich der Winkel C15-N-H⁺ auf 110.1 (1.4)° vergrößert. Der Winkel C13-N-H⁺ beträgt 105.1 (1.4)°. Von Cl2 sind das Ammoniumproton und das Stickstoffatom rund 100 pm weiter entfernt, der Abstand H⁺-Cl2 beträgt 343.6 (2.6) pm. Somit kann davon ausgegangen werden, das im Festkörper die Wasserstoffbrükkenbindung zwischen Kation und Cl1 lokalisiert ist.

Der in der Struktur gefundene Abstand zwischen N und Cl1 beträgt 323.3 (2) pm. In der Molekülstruktur von reinem [Et₃NH]Cl wird ein Abstand von 310.7 pm zwischen N und Cl gefunden [112]. In dieser Untersuchung konnte die Position des



Ammoniumprotons nicht aus den Restelektronendichten bestimmt werden. Seine Position wurde idealisiert mit einem Bindungsabstand von 103.0 pm zum Stickstoffatom auf der direkten Verbindung zum Chloridion berechnet, so daß sich zu diesem ein Abstand von 207.6 pm ergibt. In 9 ist der Abstand zwischen N und Cl nur ca. 10 pm größer als in reinem [Et₃NH]Cl. Dies hängt sicher zum einen mit der Tatsache zusammen, daß hier kein Chlo-

ridion, sondern der Chloroligand des Zirkonatkomplexes beteiligt ist, zum anderen hat das Et₃NH⁺-Ion durch seine Lage in der Kavität des Zirkonations keine Möglichkeit, sich räumlich anders zu positionieren. Dies wird auch durch die Tatsache verdeutlicht, daß in **9** keine Fehlordnung in den Ethylgruppen auftritt, während in
der Molekülstruktur des reinen [Et₃NH]CI sämtliche Ethylgruppen fehlgeordnet sind [112]. Die Breite der Kavität in **9** beträgt rund 1 nm (Abstand zwischen den Phenylringen der beiden β -MeBG-Liganden).



Abbildung 2-15: Fehlordnung des einen β-MeBG-Liganden. Dargestellt ist die Hauptlage (80.4 % Besetzung) mit schwarzen Bindungen und die Nebenlage mit hellen Bindungen. Das Kohlenstoffatom ohne Bindungen markiert die Lage des diffusen Lösungsmittelmoleküls.

Insgesamt besteht das Komplex-Anion aus zwei CpZrCl-Einheiten, die durch die beiden β -MeBG- und den μ -Chloro-Liganden Cl3 verbrückt werden (siehe Abbildung 2-14). Bei jedem β -MeBG-Liganden sind wiederum die O3-Sauerstoffatome μ_2 -verbrückend zwischen den Zr-Zentren, während die O2-Sauerstoffatome terminal an jeweils ein Zr-Zentrum koordinieren. Die Struktur beinhaltet somit einen zentralen Zr₂O₂-Vierring mit zwei anellierten ZrO₂C₂-Fünfringen. In den verzerrt-oktaedrisch umgebenen Zr-Zentren befinden sich die verbrückenden Sauerstoffatome *trans* zu den Cp-Liganden. Die zu diesen *cis*ständigen Zr-O- und Zr-Cl-Bindungen sind leicht vom Cp-Liganden weggerichtet und bilden so Winkel zwischen 101.0° und 112.5° zu den gedachten Cp_{centroid}-Zr-

Bindungen. Wie bereits zuvor beschrieben, nehmen alle Atome leicht aus symmetrisch äquivalenten Lagen entrückte Positionen ein, was mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die Wechselwirkung des Et₃NH⁺-Ions mit nur einem der terminal koordinierten Chloroliganden (Cl1) zurückzuführen ist. So hat der verbrückende Chloroligand einen Zr-Cl-Abstand von 263.6(1) pm zu Zr1 und 271.2(1) pm zu Zr2. Ebenso unterscheiden sich die Zr-Cl-Bindungslängen zu den terminalen Chloroliganden (Zr1-Cl1 255.7(1) pm und Zr2-Cl2 250.0(1) pm), wobei die längere Bindung zu dem die Wasserstoffbrückenbindung ausbildenden Chloroligand geht. Diese Bindung steht *trans* zur längeren Zr-µ-Cl-Bindung, so daß vermutet werden kann, daß die asymmetrische Lage des µ-Chloroliganden auf einen letztlich durch die Wasserstoffbrückenwechselwirkung ausgelösten trans-Einfluß zurückgeführt werden kann. Im Vergleich hierzu sind die Cp_{centroid}-Zr-Abstände mit 224.8 (Zr1) und 225.7 pm (Zr2) nahezu gleich. Die Zr-O-Abstände zeigen eine etwas stärke Varianz, diese ist aber zum Teil auf die Fehlordnung des einen β -MeBG-Liganden zurückzuführen. Die Längen der terminalen Zr-O-Bindungen betragen 202.4(1) bis 203.9(7) pm, während die naturgemäß längeren Zr-O-Abstände zu den verbrükkenden Sauerstoffatomen 212.7(1) bis 226.8(1) pm betragen. Im zentralen Zr₂O₂-Vierring beträgt die Winkelsumme 341.4° und die Atome sind durchschnittlich 30.7 pm aus der idealen Ebene ausgelenkt.

Durch die diffus in den Kristall eingebauten Lösungsmittelmoleküle ist einer der beiden β-MeBG-Liganden zu 20 % fehlgeordnet (siehe Abbildung 2-15). Die als Kohlenstoffatom mit gleicher Besetzungsdichte verfeinerte Restelektronendichte liegt in einem Hohlraum, der (unbesetzt durch das einzelne Atom) eine Größe von ca. 160 Å³ aufweist. Dieser ist durchaus groß genug, um ein Molekül der zur Kristallisation verwendeten Lösungsmittel Diethylether, Toluol oder THF aufzuneh-



Abbildung 2-16: Elementarzelle von **9** mit insgesamt 9 asymmetrischen Einheiten. Die von den diffusen Lösungsmittelmolekülen herrührenden Restelektronendichten sind als Sauerstoffatome dargestellt (Pfeil). Alle H-Atome sowie einige Et₃NH⁺- Ionen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

men [113] (siehe Abbildung 2-16). Auch wenn durch die Molekülstrukturanalyse das Vorhandensein entsprechender Moleküle nicht zu beweisen ist, so deuten aber zum einen die NMR-Spektren anderer Kristalle aus dem gleichen Kristallisationsansatz auf Ihre Anwesenheit hin und zum anderen liefern sie eine plausible Erklärung für die Fehlordnung des einen β -MeBG-Liganden. Die Methoxygruppe sowie der Sauerstoff an C2 bilden die Begrenzung des Hohlraums und werden bei

dessen Besetzung durch ein Lösungsmittelmolekül um ca. 20 pm zurückgedrängt. Dies führt zu einer Ziehharmonika-ähnlichen Stauchung des Doppelsesselgerüsts der Benzylidenglucopyranose-Einheit, was zu einer Auslenkung der einzelnen Atome im Vergleich zur Hauptlage um 10 bis 30 pm führt. Der Phenylring der Benzylidenschutzgruppe dreht sich hierbei etwas vom Kation weg.

Tabelle 2-5:	Vergleich ausgewählter Bindungslängen [pm] in 9 und in [Et ₃ NH][(η -Cp* ₂ Zr ₂ Cl ₂ (μ -Cl)(μ -3,5-Me ₂ -dpbd-1:2 κ O ¹ ,2 κ O ²) ₂]. Die Nummerierung von 9 wurde sinngemäß auf den anderen Komplex übertragen.				
	9	$[Et_{3}NH][(\eta-Cp^{*}_{2}Zr_{2}Cl_{2}(\mu-Cl)(\mu-3,5-Me_{2}-dpbd-$			
		$1:2\kappa O^{1}, 2\kappa O^{2})_{2}$			
Zr1-Cl1	255.7(1)	258.4(4)			
Zr1-Cl3	263.6(1)	260.6(4)			
Zr1-022	202.4(1)	198.9(9)			
Zr1-023	226.8(1)	220.8(8)			
Zr1-O43	213.7(6)	212.5(9)			
Zr1-(C1/C5)	251.0(2) – 257.9(2)	257.3(13) - 261.5(14)			
Zr2-Cl2	250.0(1)	249.9(4)			
Zr2-Cl3	271.2(1)	273.7(3)			
Zr2-023	212.7(1)	215.0(9)			
Zr2-042	203.9(7)	197.2(9)			
Zr2-043	225.2(7)	222.2(8)			
Zr2-(C6/C10)	253.1(2) – 258.1(2)	253.8(13) - 263.2(12)			
Zr1-Zr2	337.4(1)	341.1(2)			
N-Cl1	323.2(2)	310(2)			

2.4.3.2 Vergleich von 9 zu strukturell ähnlichen Verbindungen

Die in der Festkörperstruktur von 9 gefundenen Bindungslängen und -winkel sind vergleichbar zu den aus der Literatur bekannten Zirkon-Komplexen mit µ-Chloroliganden [114], terminalen Chloroliganden [115] oder für Zr-O-Bindungen in dem bereits erwähnten 1,2-Cyclohexandiolat-Komplex [ZrCl₃(THF)₂]₂(µ-1,2- $O_2C_6H_{10}$ [59] oder den wenigen Komplexen mit μ -Cl- und μ -O-Liganden [116]. Die

von WATKIN et al. [57] veröffentlichte Struktur von [Et₃NH][(η-Cp*₂Zr₂Cl₂(μ-Cl)(μ- $3,5-\text{Me}_2-\text{dpbd}-1:2\kappa O^1,2\kappa O^2)_2$ (3,5-Me₂-dpbd = 1,4-Bis(2,5-dimethylphenyl)butan-2,3-diol) ist in Bezug auf die Anordnung der Ligandenatome an den Metallzentren isostrukturell (siehe Abbildung 2-17), eine Gegenüberstellung der entsprechenden Bindungslängen und -winkel ist in Tabelle 2-5 und Tabelle 2-6 gegeben. Obwohl der nicht unerhebliche Unterschied zwischen einem Komplex mit Cp-Liganden im Fall von 9 und im anderen Fall einer Verbindung mit Cp*-Liganden vorliegt, sind alle Bindungslängen und fast alle Bindungswinkel sehr ähnlich bis nahezu gleich. Der auffälligste Unterschied liegt in den Winkeln innerhalb der beiden Diolato-Brücken (die letzten 10 Zeilen in Tabelle 2-6). Im Gegensatz zu den β-MeBG-Liganden in 9 haben die beiden 3,5-Me₂-dpbd-Liganden eine frei drehbare Diolato-Brücken, die in beiden Liganden im Komplex einen Diederwinkel nahe 0° bilden. Sehr große Ähnlichkeit besteht auch in der Lage des Kations relativ zum Anion als auch in der Anordnung der Ethylgruppen im Et₃NH⁺-Ion, die in beiden Fällen im Kristall eine C_S-symmetrische Anordnung am Stickstoffatom einnehmen (vergleiche Abbildung 2-13 und Abbildung 2-17).



Abbildung 2-17: Molekülstruktur von $[Et_3NH][(\eta-Cp^*_2Zr_2Cl_2(\mu-Cl)(\mu-3,5-Me_2-dpbd-1:2\kappaO^1,2\kappaO^2)_2]$ ([57]).

Weitere zweikernige Komplexe, in denen CpM-Einheiten über 1,2-Diolate und weitere Brückenliganden verknüpft sind, wurden nur in einem weiteren Fall strukturell charakterisiert. In dem Niob-Komplex $[(\eta-Me_3SiCp)_2Nb_2Cl_2(\mu-1,2-C_6H_4O_2)_2(\mu-O)]$ ist neben den beiden Brenzcatechin-Liganden ein Sauerstoffatom als weiterer verbrückender Ligand enthalten [117].

Durch die detaillierte Bestimmung der Struktur von **9** und die eindeutige Charakterisierung der Wasserstoffbrückenbindung zwischen Kation und Anion kann darauf geschlossen werden, daß die in der zentralen Dioktaederstruktur beobachteten Unterschiede an den beiden Zr-Zentren auf diese Wechselwirkung zurückzuführen ist. Dieser Sachverhalt konnte von WATKIN et al. [57] für ihre ähnliche Zirkon-Verbindung nur postuliert werden, da in ihrer Molekülstrukturanalyse das Vorhandensein der Wasserstoffbrücke nur vermutet werden konnte.

	9	[Et ₃ NH][(η-Cp* ₂ Zr ₂ Cl ₂ (μ-Cl)(μ-3,5-			
		Me_2 -dpbd-1:2 κ O ¹ ,2 κ O ²) ₂]			
Cp _{centroid} -Zr-Cl/O _{cis}	101.0(1) - 112.5(1)	99.9(5) - 116.8(5)			
O23-Zr1-Cl1	81.5(0)	85.0(2)			
O23-Zr1-Cl3	73.8(0)	74.1(2)			
O23-Zr1-O22	75.1(0)	73.7(3)			
O22-Zr1-O43	144.7(2)	142.3(3)			
O43-Zr2-Cl2	82.5(2)	87.8(2)			
O43-Zr2-Cl3	73.3(2)	70.7(2)			
O43-Zr2-O23	70.6(2)	67.9(3)			
O43-Zr2-O42	76.6(2)	73.4(3)			
Zr1-Cl3-Zr2	78.2(0)	79.3(1)			
Zr1-023-Zr2	100.2(1)	103.0(3)			
Zr1-O43-Zr2	100.5(2)	103.3(3)			
Zr1-O22-C22	120.3(1)	123.8			
O22-C22-C23	107.0(1)	111.2			
C22-C23-O23	106.3(1)	110.7			
C23-O23-Zr1	106.3(1)	116.2			
O22-C22-C23-O23	51.9	2.3			
Zr2-O42-C42	119.3(5)	126.4			
O42-C42-C43	105.6(4)	110.7			
C42-C43-O43	108.7(4)	108.9			
C43-O43-Zr2	104.7(4)	116.6			
O42-C42-C43-O43	53.3	-8.2			

Tabelle 2-6: Vergleich ausgewählter Bindungswinkel [°] in **9** und in $[Et_3NH][(\eta - Cp^*_2Zr_2Cl_2(\mu-Cl)(\mu-3,5-Me_2-dpbd-1:2\kappaO^1,2\kappaO^2)_2]$. Die Nummerierung von **9** wurde sinngemäß auf den anderen Komplex übertragen.

2.4.3.3 Struktur von 9 in Lösung

Die Struktur von **9** in Lösung enthält ein C₂-symmetrisches Zirkonation, da in den NMR-Spektren keine Aufspaltung der Signale der Cp- und β-MeBG-Liganden beobachtet wird. Die in der Festkörperstruktur erkennbare Lage des Et₃NH⁺-Kations in der Kavität des Zirkonations und die Wasserstoffbrückenbindung zwischen beiden scheint in ähnlicher Form in Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur auch in Lösung vorzuliegen.



Abbildung 2-18: Temperaturabhängige ¹H-NMR-Spektren von **9** in CD₂Cl₂ (360 MHz) im Bereich von 0.1 bis 3.3 ppm. Die nach hinten gestaffelten Spektren sind Hochfeld-verschoben, es ist kein genereller Shift durch die Temperaturveränderung zu beobachten.

Hier wird ein Springen der Wasserstoffbrücke zwischen den beiden terminalen Chloroliganden stattfinden. Temperaturabhängige NMR-Experimente zeigen, daß die freie Drehbarkeit des Triethylammoniumions sowie der Beweglichkeit der Ethylgruppen bei 193 K zum Teil aufgehoben ist. In Spektren von reinem [Et₃NH]Cl ist in einigen Proben das der Theorie nach zu erwartende Dublett vom Quartett zu beobachten. Die beiden Methylenprotonen sind äquivalent, da das Ammoniumproton aufgrund seiner Acidität ein "Durchschwingen" des Stickstoffatoms zuläßt. Sie koppeln somit mit den drei Methylprotonen und dem Ammoniumproton. Die Kopplung mit dem Ammoniumproton kann häufig nicht beobachtet werden (zum Beispiel in Abbildung 2-20), da eine zu hohe Konzentration, ein Restwassergehalt oder andere Verunreinigungen zu Wechselwirkungen und Austauscheffekten führen. In **9** zeigen die CH₂-Gruppen des Et₃NH⁺-Ions bei RT hingegen ein Multiplett, was auf eine Einschränkung von zumindest einem Freiheitsgrad deutet, so daß beide Methylenprotonen nicht mehr äquivalent sind. Ob es sich bei dem in Abbildung 2-18 gezeigten Spektrum um das der Theorie nach zu erwartende Dublett von Dubletts von einem Quartett handelt, kann nicht gesagt werden. Die Art der Aufspaltung des Signals der Methylenprotonen im Kation von **9** hängt ähnlich wie bei reinem [Et₃NH]Cl stark von Konzentration und Reinheit der Probe ab.

Bei 223 K und 213 K ist eine Aufspaltung in zwei Signale zu beobachten, die jeweils auch noch ein Kopplungsmuster erkennen lassen (siehe Abbildung 2-18). Dies könnte zum Beispiel dadurch erklärt werden, daß in diesem Temperaturbereich der Austausch zwischen freiem und über eine Wasserstoffbrücke an das Anion gebundenem Kation eingefroren ist.



Abbildung 2-19: Temperaturabhängige ¹H-NMR-Spektren einer Mischung von **9** und [Et₃NH]CI im Verhältnis 1:1 in CDCI₃ (360 MHz) im Bereich von 0.5 bis 4.0 ppm.

Allerdings muß auch noch bei dieser Temperatur ein Austausch mit der Lösung erfolgen, wie durch Versuche mit zusätzlich zugefügtem [Et₃NH]Cl gezeigt werden konnte. Für eine Mischung, von 9 und [Et₃NH]Cl im molaren Verhältnis 1:1 beobachtet man bei Abkühlung auf 193 K zwar die temperaturbedingte Signalverbreiterung, eine Aufspaltung des Signals der CH₂-Gruppen sieht man jedoch nicht (siehe Abbildung 2-19). Da in diesem Fall neben den Kationen aus 9 die gleiche Menge an Et₃NH⁺ lonen in Lösung vorliegen, aber bei allen untersuchten Temperaturen nur je ein CH₂-Signal für deren Ethylgruppen zu erkennen ist, muß auch noch bei 193 K die in enger Wechselwirkung mit dem Anion stehenden Et₃NH⁺-Ionen mit den in Lösung vorliegenden Et₃NH⁺-Ionen austauschen können. Betrachtet man die chemischen Verschiebungen der Signale der Methyl- und Methylengruppen im Et₃NH⁺-Ion in **9**, in reinem [Et₃NH]Cl und in der 1:1-Mischung von beiden, so zeigt sich für das Triplett der Methylgruppen eine Hochfeldverschiebung von 1.4 ppm im reinen [Et₃NH]Cl zu 0.9 ppm in 9 (siehe Abbildung 2-20). Das Signal der Methylengruppen verschiebt sich ebenso von 3.1 ppm zu 2.8 ppm, allerdings verändert sich hier auch das Kopplungsmuster deutlich. Zeigt das reine [Et₃NH]Cl in Abbildung 2-20 ein Quartett (die weitere Aufspaltung durch die Kopplung zum Ammoniumproton ist in dieser Probe nicht zu beobachten), so sind in der Mischung mit 9 und in der Probe von reinem 9 komplexere Kopplungsmuster zu erkennen, die auf eine Aufhebung der Äquivalenz der Methylenprotonen hindeuten.



Abbildung 2-20: ¹H-NMR-Spektrum von **9**, reinem [Et₃NH]Cl sowie einer 1:1-Mischung beider in CDCl₃ (360 MHz).



Abbildung 2-21: Temperaturabhängige ¹H-NMR-Spektren einer Mischung von **9** und [Et₃NH]Cl im Verhältnis 1:1 in CDCl₃ im Bereich von 7.0 bis 10.0 ppm.

Genauso sind beim ¹H-NMR-Signal des Et₃NH⁺-Protons temperatur- und konzentrationsabhängige Effekt zu beobachten, diese lassen sich aber nicht eindeutig interpretieren. In Abbildung 2-21 ist die Lage dieses Signals in derselben Probe wie zuvor bei Meßtemperaturen zwischen 193 K und 293 K dargestellt (siehe Abbildung 2-19). Der Sprung von 8.42 auf 8.57 ppm zwischen 233 K und 223 K ist nicht zu erklären. Vor und nach diesem Sprung ist mit abnehmender Temperatur jeweils eine leichte Hochfeldverschiebung zu beobachten, die vermutlich durch die allgemeine Temperaturabhängigkeit der NMR-Signale bedingt ist und nicht auf Austauschphänomene in der Lösung zurückzuführen ist.



Abbildung 2-22: Konzentrationsabhängige ¹H-NMR-Spektren von **9** mit unterschiedlichem Zusatz an [Et₃NH]Cl in CDCl₃ (360 MHz) im Bereich von 6.8 bis 12.8 ppm.

Ebenso ist die Konzentrationsabhängigkeit des ¹H-NMR-Signals des Et₃NH⁺-Protons von komplexer Natur. Reines [Et₃NH]Cl hat für das Ammoniumproton meist eine Verschiebung von 11.9 ppm in CDCl₃, wobei Konzentration und Restwassergehalt der Probenlösung neben der Verschiebung besonders Signalbreite und -auflösung beeinflussen. In reinem **9** ist das ¹H-NMR-Signal des Et₃NH⁺-Protons vermutlich bei 7.15 ppm, während Mischungen aus **9** und zusätzlichem [Et₃NH]Cl ein uneinheitliches Verhalten zeigen. In Abbildung 2-22 sind mehrere Spektren mit unterschiedlichen Mengen an zugesetztem [Et₃NH]Cl (in Gewichts-% bezogen auf **9**) dargestellt. Bei einem Austauschphänomen ist eine lineare Abhängigkeit der Verschiebung von der Konzentration zu erwarten. Abbildung 2-23 zeigt die Regressionsgerade für die beiden Mischungen und dem Wert für reines [Et₃NH]Cl, die eine gute Korrelation ergeben. Extrapoliert man auf X = 0, so ergibt sich hieraus eine Verschiebung von ca. 6.5 ppm für das Ammoniumproton in reinem 9. Ob dies richtig ist, kann nicht gesagt werden, da ein Signal an dieser Stelle von dem Signal der Cp-Liganden überlagert werden würden und zum anderen auch das Signal bei 7.15 ppm noch sehr gut mit den anderen drei Werten korreliert werden kann.



Abbildung 2-23: Auftragung der chemischen Verschiebung gegen den Molenbruch der Spektren aus Abbildung 2-22.

2.4.4 Versuche zur Darstellung zu 9 analoger Organozirkonverbindungen

Erste Versuche, analoge Verbindungen mit anderer Base oder dem Kohlenhydratliganden α -MeBG darzustellen, blieben bislang erfolglos und ergaben nur nicht auftrennbare Produktgemische. Eine entsprechende Beobachtung machten WATKIN et al. [57] mit dpbd-Liganden, in denen die Phenylreste statt der 3,5-Dimethyl-Substituenten (3,5-Me₂-dpbd) nur einen 2-Trifluormethyl-Substituenten (2-CF₃-dpbd) tragen. Obwohl die Änderung der Substituenten nicht an den am Chelatgerüst beteiligten Kohlenstoffatomen erfolgt, sondern mindestens 3 Atome von ihm entfernt an einem frei drehbaren Teil des Moleküls, konnten mit 2-CF₃dpbd nur die bereits erwähnten Cp*Ti-Komplexe erhalten werden. Im Gegenzug sind mit 3,5-Me₂-dpbd auch keine Cp*Ti-Komplexe zugänglich.

Es gibt Grund zur Annahme, daß vom Et₃N oder vom Et₃NH⁺-lon in der Synthese eine Art Templateffekt ausgeht, der die gezielte Bildung des beschriebenen Produkts ermöglicht. Die in der Festkörperstruktur erkennbare Lage des Et₃NH⁺-Kations in der Kavität des Zirkonations und die Wasserstoffbrückenbindung zwischen beiden liegt offenbar in ähnlicher Form in Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur auch in Lösung vor, wie NMR-Untersuchungen zeigen. Die Ausbeute an **9** wird bei der Darstellung in konzentrierterer Reaktionslösung merklich schlechter. Gleiches tritt ein, wenn man bei der Darstellung CpZrCl₃(THF)₂ nicht erst ca. eine Stunde mit dem im Überschuß zugegebenen Et₃N reagieren läßt, sondern die Zugabe von Et₃N und β -MeBG*H*₂ schnell hintereinander oder gar gleichzeitig erfolgt. Die im Edukt ohnehin sich stets mit Lösungsmittelmolekülen austauschenden THF-Liganden werden im Zuge der Synthese zuerst gegen einen oder zwei Et₃N-Moleküle ausgetauscht und bilden so vermutlich die eigentliche Vorstufe für **9**.

2.5 "Der Biss der Glucose"

Im Rahmen dieser Arbeiten konnten die Kristallstrukturen der verwendeten Glucopyranosid-Ligandenvorstufen β -MeBG H_2 und α -MeBG H_2 aufgeklärt werden. Die so erhaltenen Daten zu Abständen und Winkeln in den freien Liganden ermöglichen durch Vergleich zur Kristallstruktur von **9** sowie anderen in der Literatur bekannten Komplexen von 1,2-Diolaten und weiteren chelatisierend koordinierenden Diolatoliganden Aussagen zur Flexibilität derartiger Liganden sowie allgemeine Aussagen zu bevorzugt gebildeten Komplexen. 2.5.1 Strukturen von Methyl-4,6-O-benzyliden-b-D-glucopyranosid (b-MeBGH₂, 1) und Methyl-4,6-O-benzyliden-a-D-glucopyranosid (a-MeBGH₂, 2)



Abbildung 2-24: Struktur von 1, 30 %-Schwingungsellipsoide.

Neben der Beschreibung der Struktur von **1** werden vergleichend die entsprechenden Daten für **2** mit angegeben, deren ausführliche Strukturbeschreibung bereits in [101] berichtet wurde.



Abbildung 2-25: Darstellung der Elementarzelle von 1 in Blickrichtung der b-Achse.

Durch langsames Verdunsten einer konzentrierten Lösung von **1** in CDCl₃ wurden kleine, nadelförmige Kristalle erhalten, die für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Die Messung wurde mit Cu-K_{α}-Strahlung bei 173(2) K durchgeführt.

Bindung	1	2
C2-C1	151.9(6)	153.9(7)
C2-C3	152.6(7)	151.5(6)
C3-C4	150.6(6)	151.0(5)
C4-C5	152.1(6)	152.1(6)
C5-C6	151.5(7)	151.5(5)
C7-C8	149.7(7)	149.5(7)
C-Caromatisch	137.5(8) - 139.9(7)	137.3(10) – 139.9(8)
O1-C1	139.4(6)	140.0(6)
O1-C14	142.8(7)	144.0(7)
O2-C2	141.7(5)	142.6(4)
O3-C3	142.6(5)	143.6(5)
O5-C1	143.3(6)	142.6(5)
O5-C5	142.0(6)	142.3(5)

Tabelle 2-7: Ausgewählte Bindungslängen in 1 und 2 (in pm).

Methyl-4,6-*O*-benzyliden- β -D-glucopyranosid (**1**) kristallisiert in der monoclinen chiralen Raumgruppe *P*₂₁. Die Zellgröße ist a = 865.6(2), b = 458.9(1) und c = 1710.5(3) pm mit β = 95.32(3)°, das Zellvolumen beträgt V = 0.6765(1) nm³. Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Nicht-Wasserstoffatome konvergiert bei *R* = 0.1017. Die Positionen der Wasserstoffatome konnten nicht frei verfeinert werden und wurden idealisiert berechnet. Ebenso war die absolute Konfiguration der Struktur aus der Messung nicht bestimmbar. Zwischen den beiden möglichen enantiomeren Strukturen wurde die absolute Konfiguration davon ausgehend festgelegt, daß die natürliche D-Glucose im Grundgerüst vorliegt. Die Darstellung der Elementarzelle (siehe Abbildung 2-25) zeigt die Anordnung der einzelnen β -MeBG*H*₂-Moleküle in parallelen Stapeln entlang der röntgenographischen b-Achse. Die

Protonen der beiden Hydroxygruppen bilden hierbei vermutlich Wasserstoffbrükkenbindungen zu den oberhalb und unterhalb gegenüber liegenden Molekülen aus, ihre Position läßt sich in der Strukturanalyse jedoch nicht bestimmen.



Abbildung 2-26: Struktur von 2, 30 %-Schwingungsellipsoide.

Abbildung 2-24 und Abbildung 2-26 zeigen ORTEP-Darstellungen der Strukturen von **1** beziehungsweise **2**. In Tabelle 2-7 und Tabelle 2-8 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel zusammengestellt.

•	•	
Bindungswinkel [°]	1	2
C1-O1-C14	113.8(5)	112.3(4)
C-C-C _{Phenylring}	119.5(5) - 120.6(5)	118.5(5) - 120.9(5)
O1-C1-C2	106.6(4)	108.7(4)
O1-C1-O5	107.3(4)	111.6(4)
O2-C2-C1	110.3(4)	109.3(4)
O2-C2-C3	109.7(4)	112.5(3)
O3-C3-C2	111.8(4)	109.9(4)
O3-C3-C4	112.1(4)	111.6(4)

Tabelle 2-8:	Ausgewählte	Bindungswinkel	in 1	und 2 .
--------------	-------------	----------------	-------------	----------------

Die Bindungslängen und -winkel in den Festkörperstrukturen von **1** und **2** liegen in den für organische Verbindungen typischen Bereichen. Im Rahmen der gefundenen Fehler in den beiden Strukturen sind die sich entsprechenden Bindungen und Winkel gleich. Die größten Abweichungen sind um das anomere Zentrum (C1) herum zu finden, was durch die elektronischen Wechselwirkungen der freien Elektronenpaare an O1 und O5, die den anomeren Effekt ausmachen, erklärlich ist. Die absolute Konfiguration an C7 ist (*R*), wie schon früher gezeigt werden konnte [96(b),118].



Abbildung 2-27: Überlagerung der Strukturen von 1 (schwarz), 2 (blau) und dem nicht fehlgeordneten β -MeBG-Liganden aus 9 (rot) in Seitenansicht. H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Die Überlagerung der Strukturen in Abbildung 2-27 zeigt die geringen Abweichungen in der Lage der einzelnen Atome. Neben der glykosidischen Methoxygruppe, die bei **1** äquatorial und bei **2** axial ständig ist, liegt der deutlichste Unterschied in der Verdrehung des Phenylrings der Benzylidenschutzgruppe gegenüber der gedachten Ebene im Glucopyranosering. Diese Verdrillung wird nur durch Pakkungseffekte im Kristall bedingt sein. Bei der in der Überlagerung ebenfalls dargestellten Struktur des β -MeBG-Liganden aus **9** (rot) fällt die große Deckungsgleichheit mit dem nicht koordinierten Ligandenvorstufen **1** auf, einzig die koordinierten Sauerstoffatome O2 und O3 sind deutlich zusammengerückt. Somit kann hier ein "Zubeißen" der Glucose zur chelatisierenden Koordination an die Zirkon-Zentren vermutet werden.

Vergleich des "Bisses" der freien Liganden 1 und 2 sowie des koordinierten

Tabelle 2-9

	Liganden in 9 .	<u>.</u>	
	1	2	9
Abstand	290.0	291.3	262.2
O2 - O3 [pm]			
Diederwinkel	64.2	63.7	51.9
02-C2-C3-O3 [°]		

Ein Vergleich der Abstände zwischen den Sauerstoffatomen O2 und O3, die im Komplex koordinieren sollen, sowie der Diederwinkel zwischen ihnen, ist in Tabelle 2-9 für die beiden freien Liganden **1** und **2** sowie den koordinierten β-MeBG-Liganden in **9** gegeben. Während die beiden freien Liganden einen identischen Bißwinkel aufweisen, ist im koordinierten Liganden der Abstand zwischen den Sauerstoffatomen fast 30 pm kürzer und der Diederwinkel über 10° kleiner. Einen weiteren interessanten Vergleich bieten die Molecular Modelling-Rechnungen^k, die ZHANG et al. für **2** durchgeführt haben [31]. Sie ermittelten einen Abstand zwischen O2 und O3 von 286 pm, der berechnete Diederwinkel beträgt 66,3°. Somit ist der in der Festkörperstruktur gemessene Abstand 5 pm weiter als er vorher berechnet wurde.

Anhand dieser Größen können die Möglichkeiten der Koordination von 1 und 2 an CpTi-Zentren durch Vergleich mit bekannten Strukturen diskutiert werden.

2.5.2 Möglichkeiten für die Koordination von **b**-MeBG und **a**-MeBG an CpTi-Zentren

Durch Vergleich mit den schon bekannten Strukturen der Pinacolato-Komplexe $[CpTiClO_2C_2Me_4]_2$ (Abbildung 2-28, II) [55] und $(CpTiCl_2)_2O_2C_2Me_4$ (Abbildung 2-29, III) [54], dem Diacetonglucose-Komplex CpTi(DAG)_2Cl (Abbildung 2-30, IV) [51(d)] und den TADDOL-Komplexen Cyclopentadienyl[(4*R*,*trans*)-2,2-dimethyl-

^k DISCOVER, version 2.8.0, Biosym Technologies

 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetraphenyl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanolato-O,O'ltitanchlorid ([Cp-V) (TADDOL)TiCI], Abbildung 2-31, [51(k)] und Pentamethylcyclopentadienyl[(4*R*, trans)-2,2-dimethyl- α , α , α ', α '-tetramethyl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanolato-O,O'ltitanchlorid ([Me₅Cp(TMDDOL)TiCl], Abbildung 2-32, VI) [51(I)] können Aussagen darüber getroffen werden, inwieweit die als neue Liganden verwendeten 1,2-Diolate β-MeBG und α-MeBG Komplexe ähnlicher Geometrie bilden könnten, da von den in dieser Arbeit dargestellten Verbindungen keine Molekülstrukturen erhalten werden konnten. Des weiteren ist als Vergleich der einzige strukturell charakterisierte monomere 1,2-Diolato-Titan-Komplex 1,1-Biscyclopentadienyl-3,4-diphenyltitanadioxolan (Abbildung 2-33, VII) mit aufgeführt, er ist aber nicht aus dem freien Dihydroxydiphenylethan zugänglich, sondern wird durch reduktive Kupplung von zwei am Titan koordinierten Benzaldehyd-Molekülen dargestellt [119].



Abbildung 2-28: Molekülstruktur von $[CpTiCl-\mu-(O_2C_2Me_4)]_2$ (II).

Im $(CpTiCl_2)_2O_2C_2Me_4$ (III) liegt an der zentralen C-C-Bindung im Pinakolatanion *trans*-Konformation der CpTiCl_2O-Substituenten vor. In $[CpTiClO_2C_2Me_4]_2$ II sind die Substituenten an diesen C-C-Bindungen ebenfalls nahezu gestaffelt angeordnet, allerdings haben die Sauerstoffe zueinander *gauche*-Konformation (O-C-C-O-

Diederwinkel 65.4°). Somit stellt sich die Frage, ob **1** oder **2** ebenfalls eine verbrückende Koordination zwischen zwei Titan-Zentren analog zum $[CpTiClO_2C_2Me_4]_2$ ausbilden können, da im Glucopyranosering auch eine annähernd gestaffelte Konformation der Substituenten am Ring vorliegt.



Abbildung 2-29: ORTEP-Darstellung von $(CpTiCI_2)_2$ - μ - $(O_2C_2Me_4)$ (III).



Abbildung 2-30: Molekülstruktur von CpTi(DAG)₂Cl (IV).



Abbildung 2-31: Molekülstruktur von Cyclopentadienyl[(4R, trans)-2,2-dimethyl- α , α , α' , α' -tetraphenyl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanolato-O, O]titanchlorid (**V**).



Abbildung 2-32: Molekülstruktur von Pentamethylcyclopentadienyl[(4*R*,*trans*)-2,2-dimethyl- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetramethyl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanolato-*O*,*O*]titanchlorid (**VI**).

Tabelle 2-10 und Tabelle 2-11 zeigen einen Vergleich der charakteristischen Bindungslängen beziehungsweise Atomabstände und Winkel zwischen den beschriebenen bekannten Strukturen und den Strukturen von **1** und **2**.



Abbildung 2-33: Molekülstruktur von 1,1-Biscyclopentadienyl-3,4-diphenyltitanadioxolan, VII.

Unter den röntgenographisch charakterisierten Komplexen lassen sich trotz der Unterschiedlichkeit der benutzten Liganden Gemeinsamkeiten in der Struktur feststellen. Die Längen der Ti-O-Bindungen liegen alle im Bereich von 175 bis 181 pm, die C-O-Bindungen zu den koordinierenden Alkoholat-Funktionen liegen zwischen 141 und 145 pm. Ähnlich wenig unterscheiden sich die O-Ti-O-Winkel mit 98 bis 105°. Die Ti-O-C-Winkel weisen allerdings eine schon deutlich größere Spanne von 145 bis 171°. Auch der Abstand zwischen den an ein Titan-Zentrum koordinierten Sauerstoffatomen ist mit 270 bis 283 pm ähnlich. Somit läßt sich vermuten, daß ein neuer Diolato-Ligand eine ähnliche Koordinationsgeometrie am Titan einnehmen wird. Unter der Annahme, daß sich die Bindungslängen im freien Diol nur im Bereich von wenigen pm von den Bindungslängen im Komplex unterscheiden, kann die Struktur der Ligandenvorstufen 1 und 2 mit den Strukturen anderer Diolat- beziehungsweise Kohlenhydrat-Komplexe verglichen werden. Daß diese Annahme

	tan-Komplexen. Standardabweichungen liegen, soweit sie aus der Literatur zugänglich sind, im Bereich 0.4 bis 1.0 pm und wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.							
Bindungslän-	1	2	II		IV	V	VI	VII
gen [pm]								
Ti-O	_m	-	176.7	175.0	180.9	178.8	176.4	189.2
			und		und	und	bis	und
			176.8		178.6	178.3	179.8	190.3
C-C (in 1,2-Diol-	152.6	151.5	156.5	156.5	-	-	-	155.0
Brücke)								
C-0	141.7	142.6	142.3	143.0	141.1	145.0	141.7	142.1
	und	und	und		und	und	bis	und
	142.6	143.6	142.5		142.6	142.0	145.1	142.4
Sauerstoffab-	290.0	291.3	279.7 ⁿ	-	283.4	270.4	273.1	249.7
stände			und				und	
			280.5°				275.4	

Tabelle 2-10. Vergleich von Bindungslängen in 1 und 2 mit strukturell charakterisierten Ti-

nicht abwegig ist, zeigt der Vergleich der beiden diskutierten Pinakolato-Komplexe mit dem freien Pinakol. Hier liegen die Abweichungen der Bindungslängen alle im Bereich der einfachen Standardabweichung (1 σ) der Messung mit Ausnahme der C-C-Bindung in der Diol-Brücke. Sie ist im einfach verbrückten zweikernigen

^m '-' = entfällt

ⁿ 01-02

⁰ 01-02'

80

I Da in der Molekülstruktur von VI 2 unabhängige Moleküle in einer Elementarzelle sind, können für jeden Bindung die doppelte Menge Werte angegeben werden.

Komplex (CpTiCl₂)₂O₂C₂Me₄ 2.1 pm ($\equiv 4 \sigma$) länger als im freien Pinakol [54,120]. Dieser Effekt der Bindungslängenänderung in der 1,2-Diolato-Brücke zeigt sich bemerkenswerterweise auch in dem einleitend vorgestellten Vanadium-Komplex $[N^{n}Bu_{4}][\{ (Methyl-4,6-O-benzyliden-\alpha-D-mannopyranosidato)VO_{2}]_{2}]$. In einem der beiden Mannopyranosidringe beträgt die Länge der entsprechenden C-C-Bindung (C2-C3) 158.6(15) pm, während diese Bindung im zweiten Mannopyranosidring des Komplexes nur 153.2(13) pm lang ist. Die weiteren C-C-Bindungen in den Mannopyranosidringen haben Längen zwischen 142 und 153 pm [31]. In den freien Liganden 1 und 2 beträgt die Länge der entsprechenden Bindung 152.6(7) beziehungsweise 151.5(6) pm und im Komplex 9 152.9(2); es ist durch Deprotonierung und Komplexierung hier keine signifikante Bindungslängenänderung feststellbar. Dies legt den Verdacht nahe, daß die zitierten Autoren einen Artefakt aus der Molekülstrukturanalyse beobachtet haben. In Komplexen von chelatisierend koordinierenden 1,2-Diolaten und ähnlichen kleinen Chelatliganden führt die zentrale Bindung eine Drehschwingung um ihren Mittelpunkt aus, der die im zeitlichen Mittel beobachtete Bindungslänge verkürzt [121].

Für die Ligandenvorstufen **1** und **2** zeigt sich, daß die (protonierten) Sauerstoffatome O2 und O3 rund 10 pm weiter voneinander entfernt sind als die am Titan-Zentrum koordinierten Sauerstoffatome im Diacetonglucose-Komplex **IV** oder im Pinakolato-Komplex **II**. Außerdem ist der Diederwinkel zwischen den beiden Hydroxygruppen in **1** mit 64.2° und in **2** mit 63.7° nur unwesentlich kleiner als in **II** mit 65.4°. Die C-O-Bindungslängen sind in **1** und **2** bei den Hydroxygruppen mit 142 bis 144 pm im selben Bereich, wie sie in den Komplexen zu finden sind.

Bevor aus diesen Ähnlichkeiten geschlossen wird, daß **1** oder **2** an CpTi-Zentren in gleicher Weise koordinieren können wie z.B. Pinakol, ist ein wesentlicher Unterschiede zu bedenken: Das 4,6-Vollacetal-geschützte Pyranoseringsystem ist wesentlich steifer, vor allem aber besteht keine freie Drehbarkeit um die C-C-Bindung zwischen den Hydroxygruppen.

l itan-Komplexen.								
Bindungs-	<u>1</u>	2	II	III	IV	۷	۷I ^p	VII
winkel [°]								
Ti-O-C	_q	-	170.9	166.2	145.8	145.0	143.6	112.6
			und		und	und	bis	und
			162.7		153.1	155.2	149.7	115.6
O-Ti-O	-	-	105.0	-	104.0	98.4	100.2	82.3
							und	
							100.3	
Diederwin-	64.2	63.7	65,5	180.0	-	-	-	47.3
kel O-C-C-O								

Tabelle 2-11:Vergleich ausgewählter Winkel in 1 und 2 mit strukturell charakterisierten
Titan-Komplexen.

Trotzdem erscheint es nicht unwahrscheinlich, daß 1 oder 2 ähnliche 1,2-Diolato-Komplexe wie Pinakol bilden kann. Die Gründe hierfür sind, daß die in den beiden freien Liganden vorliegenden Positionen der Hydroxygruppen sehr ähnlich der Lage der Sauerstoffatome in den diskutierten Komplexen II bis VI sind und auch noch von einer gewissen Flexibilität im Pyranosering ausgegangen werden kann. Die Größe des Benzylidenglucose-Rückgrats erscheint ebenso nicht als generelles Hindernis, da es von den potentiellen Koordinationsstellen weg gerichtet und, verglichen mit Diacetonglucose, nicht deutlich größer als andere an CpTi-Zentren koordinierte Liganden ist.

Ein wichtiger Punkt bei der Bildung von einkernigen Komplexen mit Diolatoliganden ist die Größe des dabei gebildeten Ringsystems. So entstehen mit den 1,2-Diolen 1 oder 2 und Pinakol Titana-Fünfringe, während die TADDOL-Komplexe V und VI Titana-Siebenringe haben. Die Ti-O-C-Bindungswinkel sind in den besprochenen Komplexen zwischen 145° und 171°, also größer als der erwartete Tetraederwinkel von ca. 110°. Die Sauerstoffatome fungieren sowohl als σ - als auch als π -Donator-Ligand und tragen so dazu bei, daß der Komplex elektronisch ab-

^p Da in der Molekülstruktur von **VI** 2 unabhängige Moleküle in einer Elementarzelle sind, können für jeden Bindung die doppelte Menge Werte angegeben werden.

^q '-' = entfällt

gesättigt ist. Im Falle der Pinakolato-Komplexe konnte NMR-spektroskopisch gezeigt werden, daß sich der thermodynamisch instabile einkernige Komplex CpTiClO₂C₂Me₄ beim Erwärmen in den stabileren dimeren Komplex [CpTiClO₂C₂Me₄]₂ umlagert (siehe Abbildung 1-12). Diese Instabilität ist vermutlich auf die Ringspannung zurückzuführen, die für Titana-Fünfringe erwartet wird [51(i)], außerdem würden im einkernigen CpTiClO₂C₂Me₄-Komplex alle Methylgruppen ekliptisch stehen, was im Vergleich zur gauche-Anordnung in [CpTiClO₂C₂Me₄]₂ eine deutliche sterische Hinderung bedeutet. Beide Komplexe reagieren mit überschüssigem CpTiCl₃ zu dem offenkettigen verbrückten Komplex (CpTiCl₂)₂O₂C₂Me₄ [53]. In den beiden strukturell charakterisierten Komplexen betragen die Ti-O-C-Winkel 162° bis 171°.

Insgesamt ist der Abstand zwischen O2 und O3 mit rund 290 pm in den freien Diolen circa 10 pm größer als der größte für zwei an ein CpTi-Zentrum koordinierte Sauerstoffatome bislang gefundene Abstand. Vergleicht man die Strukturdaten von 1 und 2 sowie von den Komplexen II bis VI mit dem einzigen strukturell charakterisierten Ti-1,2-Diolato-Komplex VII, so fällt auf, daß die Ti-O-C- und die O-Ti-O-Winkel in VII deutlich kleiner als in II bis VI sind, entsprechend sind die Ti-O-Bindungen deutlich länger und haben somit weniger π -Bindungsanteile. Die Vergrößerung der Ti-O-Abstände in VII ist zu erwarten gewesen, da durch die zwei Cyclopentadienylliganden das Titan-Zentrum elektronisch stärker abgesättigt ist als in den Halbsandwich-Verbindungen. Trotz der Länge der Ti-O-Bindungen ist der Diederwinkel O-C-C-O in VII deutlich kleiner als in 1 oder 2 (und auch noch kleiner als im Zirkon-Komplex 9). Würde man sich die Ti-O-Bindungen auf die Längen in den anderen Komplexen verkürzt denken, so müßte der Diederwinkel entsprechend noch kleiner werden. Dies würde zum einen die Ringspannung im Titana-Fünfring weiter erhöhen, zum anderen würde im Fall der aus 1 und 2 hergestellten Liganden auch noch die Ringspannung im anellierten Glucopyranosering steigen. Somit läßt sich vermuten, daß die Ausbildung eines einkernigen Komplexes von 1 oder 2 mit Titan eine nicht unerhebliche Verzerrung des Glucopyranoserings mit sich bringen muß und so zusätzliche Instabilität in sich birgt.

2.5.3 Komplexe von **b**-MeBG, **a**-MeBG und **a**-MeBMan mit anderen Metallen

In der Vergangenheit sind bereits einige Komplexe von **1** und **2** sowie auch **8** strukturell charakterisiert worden. Diese soll im Folgenden kurz in den Vergleich mit einbezogen werden.

2.5.3.1 Vanadium-Komplexe von 2 und 8



Abbildung 2-34: Darstellung des Anions von $[N^nBu_4][\{VO_2(\alpha-MeBMan)\}_2]$ im Kristall (aus [31(a)]).

Eingangs wurde schon auf die bekannten Festkörperstrukturen der Vanadium-Komplexe von **8** hingewiesen (Kapitel 1.2.4). Die Umsetzung von $[N^nBu_4][H_2VO_4]$ mit **8** ergibt das zweikernige Tetra-*n*-Butylammoniumvanadat $[N^nBu_4][{VO_2(\alpha - MeBMan)}_2]$, in dem die beiden α -MeBMan-Liganden jeweils mit O2 und O3 chelatisierend an ein V-Zentrum und zusätzlich verbrückend mit O3 an das andere V-Zentrum koordinieren (siehe Abbildung 2-34) [31(a)]. Die Ergebnisse, die hier durch Vergleich der Komplexbildungstendenz von *cis*- und *trans*-1,2-Diolen erhalten wurden, deuten auf einen Einfluß der Abstände der (später koordinierenden) Sauerstoffatome und des Diederwinkels zwischen den vicinalen Hydroxygruppen auf das Koordinationsvermögen der Kohlenhydrat-Liganden hin. Mit **2** konnten keine analogen Komplexe erhalten werden, die Autoren führen dies auf den deutlich größeren Diederwinkel O2-C2-C3-O3 in den deprotonierten Liganden zurück. Mit Molecular Modelling-Rechnungen wurde dieser für **2** mit 66.3° berechnet, während in **8** nur 48.1° Bißwinkel vorliegen.



Abbildung 2-35: Struktur von VO(α-MeBMan*H*)(bsal) (aus [31(c)]).

Im Gegensatz hierzu ergibt die Umsetzung von **8** mit dem Vanadylkomplexes VO(bsal)(OMe)(HOMe), der durch den Hydrazonliganden bsal nur drei äquatoriale Koordinationsmöglichkeiten bietet, keinen Chelatkomplex, sondern die nicht-deprotonierte Hydroxygruppe an C3 (O4 in Abbildung 2-35) bildet im Festkörper eine intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung zum nächsten VO(α -MeBMan*H*)-(bsal)-Molekül, so daß sich eine supramolekulare, helicale Gesamtstruktur ergibt [31(c)].

2.5.3.2 Zinn-Komplexe von a-MeBG und a-MeBMan

2 bildet als Diolat mit Dibutylzinn(IV) einen dimeren Komplex, in dem der α -MeBG-Ligand ähnlich wie der β -MeBG-Ligand in **9** mit O2 terminal und mit O3 verbrükkend zwischen beiden Sn-Zentren koordiniert, so daß in diesem Komplex ein zentraler Sn₂O₂-Vierring gebildet wird (siehe Abbildung 2-36). Die Struktur dieses Komplexes wurde zuerst bereits 1979 [122] und mit besseren Strukturdaten, aber identischer Struktur, 1992 veröffentlicht [123]. Die Bißwinkel der beiden α -MeBG-Liganden betragen 52.1(8)° und 52.4(8)° (nach [123]).

Ebenso ist der Dibutylzinn-Komplex von **8** strukturell charakterisiert [124]. Der kleinere "Biß" der Mannose führt hier zu einem monomeren Chelatkomplex, der aber im Kristall ein Pentamer aus fünf durch die Kristallpackung unterschiedlichen Monomeren bildet (siehe Abbildung 2-37). Der Vergleich zu den Bindungsverhält-



nissen im dimeren Methyl-4,6-Obenzyliden-2,3-Odibutylzinn-α-Dglucopyranosid zeigt, daß im α -MeBMan-Komplex die Sn-O3⁻Bindungen entsprechend länger sind, während eine neue verbrückende Sn-O2'-Bindung hinzukommt, die beide rund 30 - 60 pm länger sind als die Sn-O2- und

Sn-O3-Bindungen in den monomeren Untereinheiten (201.6 bis 213.3 pm). Der Bißwinkel der Mannose schwankt in den fünf Monomeren zwischen 41.8° und 50.6°. Diese Schwankungsbreite von rund 10° deckt sich mit der Veränderung des Bißwinkels der Glucose in den in dieser Arbeit untersuchten Liganden 1 und 2 und dem Komplex 9.



Abbildung 2-37: Pentamere Anordnung des Dibutylzinn-α-MeBMan-Komplexes im Kristall mit Darstellung einiger intermolekularer Bindungsparameter (aus [124]). Die Butylgruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

3 Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war, die Möglichkeit der Koordination von Kohlenhydratbausteinen, insbesondere von Glucopyranosen, als Diolatoliganden an Ti(IV)und Zr(IV)-Zentren zu ergründen. Zentrale Fragestellung für diese Art bifunktioneller Liganden ist die Möglichkeit zur Ausbildung einer chelatisierenden Koordination an *einem* Titan- oder Zirkonzentrum über die Sauerstoffatome an C2 und C3 (siehe Abbildung 3-1). Da ein derartiges Kohlenhydratgerüst einen relativ starren Liganden bilden wird, ist zu klären, ob der "Biß" dieser Liganden klein genug ist, um einkernige Komplexe zu bilden.



Abbildung 3-1: Chelatisierende Koordination von Glucopyranose an *ein* Metallzentrum.

Als Vorstufen für die Kohlenhydratliganden wurden in diesen Untersuchungen Methyl-4,6-*O*-benzyliden- β -D-glucopyranosid (β -MeBG H_2 , **1**) sowie das entsprechende α -Anomer (α -MeBG H_2 , **2**) gewählt.



Abbildung 3-2: Darstellung von **3**.

Durch Umsetzen dieser Ligandenvorstufen mit CpTiCl₃ in Toluol unter Rückflußbedingungen ist jeweils ein einfach verbrückter zweikerniger Komplex (CpTiCl₂)₂β-MeBG (**3**) (siehe Abbildung 3-2) bzw. (CpTiCl₂)₂ α -MeBG (**4**) (siehe Abbildung 3-3) zugänglich. Vergleiche mit den wenigen bekannten 1,2-Diolatotitan-Komplexen legen den Schluß nahe, daß in **3** und **4** zwei Chloroliganden die Metallzentren verbrücken und der Glucopyranosidatoligand mit den Sauerstoffatomen in Position 2 und 3 terminal an je ein Titanzentrum koordiniert. Eine Änderung der Stöchiometrie der Reaktion und in den Reaktionsbedingungen hatten keine anderen CpTi-Komplexe mit von **1** oder **2** abgeleiteten Liganden zur Folge.



Abbildung 3-3: Darstellung von 4.

Im Gegensatz hierzu wurden durch Umsetzung von Cp*TiCl₃ mit **1** in Gegenwart von Et₃N mehrere unterschiedliche Produkte erhalten, deren Reindarstellung weder aus dem Produktgemisch noch durch gezielte Darstellung möglich war. NMRspektroskopische Untersuchungen legen nahe, daß zum einen ein einfach verbrückter zweikerniger Komplex (Cp*TiCl₂)₂β-MeBG (**6**) mit vermutlich ähnlichem Aufbau wie **3** oder **4** zugänglich ist. Zum anderen bildet sich aber auch ein zweikerniger doppelt-verbrückter Komplex [Cp*TiClβ-MeBG]₂ (**5**), der in Lösung vermutlich einen C₂-symmetrischen 1,5-Dititana-Zehnring bildet. Für dieses Strukturmotiv gibt es in der Literatur einige Beispiele für CpTi- beziehungsweise Cp*Ti-Komplexe mit 1,2-Diolato-Liganden. Durch Vergleich mit diesen Titan-Komplexen können Strukturvorschläge für die dargestellten Komplexe gemacht werden, da diese nicht durch strukturanalytische Methoden bestimmt werden konnten.

Durch Umsetzung von CpZrCl₃(THF)₂ mit **1** in Gegenwart von Et₃N konnte das Triethylammoniumsalz des zweikernigen, mehrfach verbrückten Zirkonats [Et₃NH][{CpZrCl(μ - β -MeBG)}₂ μ -Cl] (**9**) erhalten werden (siehe Abbildung 3-4). Die Darstellung eines analogen Komplexes mit α -MeBG*H*₂ (**2**) gelang nicht. Die Struktur von **9** im Kristall konnte aufgeklärt werden. Sie zeigt eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Et₃NH⁺-Ion und einem der terminal koordinierten Chloroliganden. Es gibt Anhaltspunkte, daß eine ähnliche Wechselwirkung auch in Lösung noch vorliegt, diese läßt sich aber nicht durch eine einfache Wasserstoffbrückenwechselwirkung beschreiben.



Abbildung 3-4: Darstellung von 9.

Aus Vergleichen von selbst gewonnenen Strukturdaten mit den in der Literatur veröffentlichten Glucopyranosid-Verbindungen sowie einem Glucopyranosidato-Zirkon-Komplex läßt sich sagen, daß der Biß der Glucopyranosid-Liganden **1** und **2** zu groß ist, um chelatisierend an ein Titanzentrum zu koordinieren, und auch an Zirkonzentren kann bislang nur eine Mischung aus chelatisierender und verbrükkender Koordination gefunden werden. Zwar kann sich der Bißwinkel im Komplex um ca. 10° verkleinern, dies ergibt aber noch keinen für einkernige Titankomplexe ausreichend kleinen Diederwinkel.

4 Summary in English

The objective of this work was to elucidate the possibilities for the coordination of carbohydrate building blocks, especially of glucopyranosides, as 1,2-diolato ligands on titanium(IV) and zirconium(IV) centers. The focus for this type of bifunctional ligands was on the question whether they can perform a chelating coordination on *one* titanium or zirconium center with the oxo functions attached to C2 and C3 (see Figure 4-1). As such a carbohydrate skeleton will lead to rather inflexible ligands it has to be shown that the bite of their coordinating groups is small enough to form mononuclear complexes.



Figure 4-1: Chelating coordination of glucopyranose on *one* metal center.

As precursors for the carbohydrate ligands in these investigations methyl 4,6-*O*benzylidene- β -D-glucopyranoside (β -MeBG H_2 , **1**) as well as the corresponding α anomer (α -MeBG H_2 , **2**) have been chosen.



Figure 4-2: Preparation of **3**.

By reacting these ligand precursors with CpTiCl₃ in toluene under reflux conditions the bridged binuclear complexes (CpTiCl₂)₂ β -MeBG (**3**) (see Figure 4-2) and (CpTiCl₂)₂ α -MeBG (**4**) respectively (see Figure 4-3) were obtained. By comparison with the few known 1,2-diolato titanium complexes in literature it can be assumed that in **3** and **4** two chloro ligands bridge between the metal centers and that the glucopyranoside ligand is coordinating in a terminal mode on each titanium atom with its oxo functions at position 2 and 3. By changing the stoechiometry of the reaction or the reaction conditions no other CpTi-complexes with the ligand derived from **1** or **2** could be obtained.





In contrast by reacting Cp*TiCl₃ with **1** in the presence of Et₃N several different products could be obtained. Neither their preparation as a pure product from the reaction mixture nor a straightforward synthesis was achieved. NMR spectroscopic investigations show evidence for the fact that on one hand a single bridged binuclear complex (Cp*TiCl₂)₂β-MeBG (**6**) with a probable structure similar to **3** or **4** was obtained. On the other hand a binuclear double bridged complex [Cp*TiCl_β-MeBG]₂ (**5**) that probably has a C₂-symmetric ten-membered 1,5-dititana ring structure in solution was formed as well. For this kind of ring structures some examples for CpTi- or Cp*Ti-complexes with 1,2-diolato ligands are known in literature. By comparison with these titanium complexes the mentioned structures can be proposed as long as structural analyses is not available.

By reaction of CpZrCl₃(THF)₂ with **1** in the presence of Et₃N the triethylammonium salt of the multiple bridged binuclear zirconate [Et₃NH][{CpZrCl(μ - β -MeBG)}₂ μ -Cl] (**9**) was obtained (see Figure 4-4). The preparation of a similar complex with α -MeBG (**2**) was not successful. The molecular structure of **9** was determined by single crystal analysis. It reveals a hydrogen bond between the Et₃NH⁺ ion and one of the terminal coordinating chloro ligands. Some evidence is given that a
similar interaction takes place in solution as well. However, in this case the interaction seems to be of a more complicated manner and can not be described by a simple hydrogen bond.



Figure 4-4: Preparation of **9**.

By comparing own structural data with published glucopyranoside compounds and a glucopyranosidato zirconium complex it can be concluded that the bite of the glucopyranoside ligands **1** and **2** is to large to perform a chelating coordination on one titanium center. In the case of zirconium also only a mixture of chelating and bridging coordination was found. Though the bite was changing by about 10° no convenient dihedral angle for mononuclear titanium complexes seems to be possible in glucopyranose skeletons.

5 Experimenteller Teil

NMR-Spektren wurden auf Varian Gemini-200 BB beziehungsweise Gemini-2000 BB und Bruker AM 360 Geräten bei Raumtemperatur gegen TMS als interner Standard gemessen (wenn nicht anders angegeben). IR-Spektren wurden auf einem Perkin Elmer Modell 352 aufgenommen. Elementaranalysen wurden mit einem Heraeus Elementaranalysator CHN-O-Rapid in der Abteilung für Angewandte Chemie durchgeführt.

Alle Synthesen mit Organometallverbindungen wurden unter Schutzgas (N₂) durch Anwendung von Standard-Schlenk-Techniken durchgeführt. Verwendete Glasgeräte wurden unter Vakuum mit einem Heißluftgebläse ausgeheizt. Lösungsmittel wurden, wenn nicht anders beschrieben, absolutiert (Pentan und Hexan über Na/K-Legierung, Diethylether über Na/K-Legierung mit Benzophenon, THF und Toluol über K und Benzophenon, CH₂Cl₂ über CaH₂) und mit N₂ gesättigt. Über KOH vorgetrocknetes Et₃N wurde ebenfalls unter N₂ destilliert.

5.1 Synthesen der Kohlenhydratderivate

2 wurde kommerziell bezogen und im Ölpumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. β -MeBG*Na*₂ [101] wurde bereits beschrieben, β -MeBG*TMS*₂ [125] und **8** [126] wurde nach Literaturvorschrift dargestellt.

5.1.1 Methyl-4,6-O-benzyliden-**b**-D-glucopyranosid **1** (Abwandlung der Vorschrift in [127])

Getrocknetes Methyl- β -D-glucopyranosid^r (13.475 g, 69.4 mmol), α , α , α -Dimethoxytoluol (10.9 ml, 72.9 mmol) und *para*-Toluolsulfonsäure (50 mg, 0.3 mmol) werden mit DMF (50 ml) in einen 100 ml Rundkolben gegeben. Mit einer Membranpumpe wird der Druck soweit verringert (ca. 100 hPa), daß bei einer Badtemperatur von 70 °C (\pm 5°C) das Reaktionsgemisch für 1 h unter Rückfluß kochen kann. Anschließend wird die Badtemperatur auf 120 °C erhöht sowie der Druck auf ca. 80 hPa erniedrigt und das Lösungsmittel über eine Destillierbrücke vollständig abde-

^r Trocknen im Ölpumpenvakuum bei 50°C bis zur Gewichtskonstanz.

stilliert. Destilliert kein DMF mehr über, läßt man abkühlen und bricht anschließend den festen Rückstand mit einem Spatel auf. Das so erhaltene Rohprodukt (Ausbeute 21.4 g, > 99 %) enthält noch DMF und wird durch Umkristallisation aus einer 0.1 M Natriumhydrogencarbonat-Lösung (ca. 2 l) gereinigt. Zur Umkristallisation wird das Rohprodukt in der siedenden NaHCO₃-Lösung gelöst, heiß filtriert und über Nacht im Kühlschrank auskristallisiert. Das Produkt fällt in sehr feinen farblosen Nadeln aus und muß, nachdem es abfiltriert und mit Eiswasser (ca. 100 ml) nachgewaschen wurde, bis zur Gewichtskonstanz im Ölpumpenvakuum bei 50 °C getrocknet werden. Ausbeute 14.43 g (73.7 %). Durch Einengen der Mutterlauge der Kristallisation auf 1/10 des ursprünglichen Volumens erhält man eine zweite Ausbeute von 2.51 g, die genauso getrocknet wird. Ausbeute insgesamt: 16.94 g (86.5 %).

Schmelzpunkt: T = 198 - 199°C.

IR (KBr-Pressling): $\tilde{n} = 3367 (v_{O-H}), 3232 (v_{O-H}), 3041 (v_{C-H(arom.)}), 3001 (v_{C-H(arom.)}), 2982 (v_{C-H(aliph.)}), 2930 (v_{C-H(aliph.)}), 2882 (v_{C-H(aliph.)}), 1453 (_{CH_2 Def.}), 1376 (_{CH_3 Def.}), 1084 (_{C-O}), 1006 (_{C-O}), 753 (_{C-H(arom.) out-of-plane}), 700 (_{C-H(arom.) out-of-plane}) cm^{-1}$.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 360 MHz): δ = 7.53 - 7.32 (m, 5H, H9 - H13), 5.54 (s, 1H, H7), 4.33 (dd, 1H, ²J_{H6eq-H6ax} = 10.7 Hz, ³J_{H6eq-H5} = 4.3 Hz, H6_{eq}), 4.30 (d, 1H, ³J_{H1-H2} = 7.8 Hz, H1), 3.77 (m, 2H, H3, H6_{ax}), 3.54 (s, 3H, H14a/b/c), 3.53 (dd, 1H, ³J_{H4-H5} = 9.2 Hz, H4), 3.45 (ddd, 1H, H5), 3.39 (ddd, 1H, ³J_{H2-H0H2} = 2.7 Hz, H2), 2.68 (d, 1H, OH), 2.56 (d, 1H, OH) ppm.

¹H-NMR (D₂O, 360 MHz, 283 K): δ = 7.40 - 7.29 (m, 5H, H9-H13), 5.58 (s, 1H, H7), 4.28 (d, 1H, ³J_{H1-H2} = 8 Hz, H1), 4.21 (dd, 1H, ³J_{H6eq-H5} = 4 Hz, ²J_{H6eq-H6ax} = 10 Hz, H6_{eq}), 3.70 (dd, 1H, ³J_{H4-H3} = 10 Hz, ³J_{H4-H5} = 10 Hz, H4), 3.68 - 3.44 (m, 3H, H3, H5, H6_{ax}), 3.40 (s, 3H, H14a/b/c), 3.16 (dd, 1H, ³J_{H2-H3} = 8 Hz, H2) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, 90 MHz): δ = 137.0 (C8), 129.3, 128.5, 126.4 (C9-13), 104.4 (C1), 102.0 (C7), 80.8 (C4), 74.6 (C2), 73.2 (C3), 68.7 (C6), 66.4 (C5), 57.6 (C14) (Zuordnung analog [102]).

EI-MS (70 eV): m/z = 282 (M⁺, 2 %), 107 (C₇H₇O⁺, 100 %), 105 (C₇H₅O⁺, 82 %), 91 (C₇H₇⁺, 28 %), 87 (C₅H₁₁O⁺, 11 %), 77 (C₆H₅⁺, 19 %), 74 (C₃H₆O₂⁺, 34 %), 73 $(C_{3}H_{5}O_{2}^{+} \text{ und/oder } C_{4}H_{9}O^{+}, 42 \%), 60 (C_{2}H_{4}O_{2}^{+}, 19 \%), 57 (C_{3}H_{5}O^{+}, 14 \%), 55 (C_{3}H_{3}O^{+}, 6 \%).$

Elementaranalyse (%): Berechnet für $C_{14}H_{18}O_6$ (282.29) C 59.57, H 6.43; gefunden C 59.53, H 6.48.

5.2 Synthesen der Titan-Verbindungen

5.2.1 Synthesen der literaturbekannten Edukte

CpTiCl₃ [128,129(d)], Cp*TiCl₃ [129], Cp*TiMe₃ [130] und Cp*H [131] wurden nach gängigen Methoden dargestellt. CpTiCl₃ und Cp*TiCl₃ wurden frisch sublimiert [132]. LiMe und Li*n*Bu wurden vor Gebrauch titriert [133].

5.2.2 μ -(Methyl-4,6-O-benzyliden-**b**-D-glucopyranosidato-1**k**O²,2**k**O³)bis[dichloro-**h**⁵-cyclopentadienyltitan] ((CpTiCl₂)₂- μ -(**b**-MeBG), **3**)

CpTiCl₃ (1012 mg, 4.61 mmol) und **1** (620 mg, 2.20 mmol) wird in Toluol (50 ml) suspendiert und 3 h unter Rückflußbedingungen gekocht. Während der Reaktion wird ein leichter N₂-Strom durch die Apparatur geleitet, um das entstehende HCl-Gas zu entfernen. Vor dem Beenden der Reaktion wird der austretende N₂-Strom mit pH-Papier auf neutralen pH-Wert kontrolliert. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum abgezogen. Ausbeute 1311 mg eines amorphen, hellgelben Feststoffs (\equiv 92.1 %).

Sollte das Rohprodukt laut NMR-Spektrum noch CpTiCl₃ enthalten, kann dieses durch (mehrmaliges) Extrahieren mit Hexan entfernt werden. Ebenso sind auch im Ölpumpenvakuum schwer zu entfernende Reste von Toluol durch Suspendieren des Rohprodukts in Hexan und erneutes Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum zu entfernen. Proben für die Elementaranalyse und die Massenspektrometrie müssen im Diffusionspumpenvakuum weiter getrocknet werden.

Schmelzpunkt: T = 150 -152 °C (unter Zersetzung).

IR (Nujol/CsI-Platten): $\tilde{n} = 1119$, 1074, 992, 827, 470, 448, 407, 354, 288 cm⁻¹ (im FIR vermutlich alle v_{Ti-Cl} und v_{Ti-O}).

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 360 MHz): δ = 7.55 – 7.36 (m, 5H, H9-H13), 6.84 (s, 5H, H_{Cp}), 6.69 (s, 5H, H_{Cp}), 5.53 (s, 1H, H7), 4.97 (dd, 1H, H3, ³J_{H3-H2} = 8.5 Hz, ³J_{H3-H4} = 9.1 Hz), 4.67 (dd, 1H, H2, ³J_{H2-H1} = 7.6 Hz), 4.40 (dd, 1H, H6_{eq}, ³J_{H6eq-H5} = 5.1 Hz, ²J_{H6eq-H6ax} = 10,5 Hz), 4.36 (d, 1H, H1), 3.78 (dd, 1H, H6_{ax}, ³J_{H6ax-H5} = 9.9 Hz), 3.65 (dd, 1H, H4, ³J_{H4-H5} = 9.5 Hz), 3.54 (s, 3H, H14a - H14c), 3.46 (ddd, 1H, H5) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ = 137.0 (C8), 129.3, 128.3, 126.1 (C9-C13), 121.3, 121.1 (C_{Cp}), 103.6 (C1), 101.6 (C7), 94.3 (C3), 93.1 (C2), 80.1 (C4), 68.5 (C6), 66.2 (C5), 58.2 (C14) ppm.

FAB-MS (NBA): m/z = 754.1 ([M-CH₃O₂+NBA]⁺, 8 %), 694.3 ([M-C₃H₆O₄+NBA]⁺, 7 %), 635.0 ([M-CH₂]⁺, 5 %), 540.1 ([M-C₆H₆O]⁺, 10 %), 453 ([M-Cl₃-C₇H₄]⁺, 30 %), 283.1 ([β -MeBGH₂+1]⁺, 100 %), 242.1 ([CpTi-O-Ti-Cp]⁺, 95 %).

Elementaranalyse [%]: Berechnet für $C_{24}H_{26}CI_4O_6Ti_2$ (648.04) C 44.48, H 4.04, gefunden C 44.07, H 4.09.

5.2.3 μ -(Methyl-4,6-O-benzyliden-a-D-glucopyranosidato-1 kO^2 ,2 kO^3)bis[dichloro- h^5 -cyclopentadienyltitan] ((CpTiCl₂)₂- μ -(a-MeBG), 4)

CpTiCl₃ (860 mg, 3.92 mmol) und **2** (565 mg, 2.00 mmol) wird in Toluol (50 ml) suspendiert und 3 h unter Rückflußbedingungen gekocht. Während der Reaktion wird ein leichter N₂-Strom durch die Apparatur geleitet, um das entstehende HCl-Gas zu entfernen. Vor dem Beenden der Reaktion wird der austretende N₂-Strom mit pH-Papier auf neutralen pH-Wert kontrolliert. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum abgezogen. Ausbeute: 1292 mg eines amorphen, hellgelben Feststoffs (99.7 %).

Sollte das Rohprodukt laut NMR-Spektrum noch CpTiCl₃ enthalten, kann dieses durch (mehrmaliges) extrahieren mit Hexan entfernt werden. Ebenso sind auch im Ölpumpenvakuum schwer zu entfernende Reste von Toluol durch Suspendieren des Rohprodukts in Hexan und erneutes Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum zu entfernen. Proben für die Elementaranalyse und die Massenspektrometrie müssen im Diffusionspumpenvakuum weiter getrocknet werden.

Schmelzpunkt: T = 160 °C (unter Zersetzung).

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): $\delta = 7.59 - 7.39$ (m, 5H, H9-H13), 6.82 (s, 5H, H_{Cp}), 6.62 (s, 5H, H_{Cp}), 5.48 (s, 1H, H7), 5.20 (dd, 1H, H3, ³J_{H3-H2} = 8 Hz, ³J_{H3-H4} = 9 Hz), 4.81 (d, 1H, H1, ³J_{H2-H1} = 4 Hz), 4.75 (dd, 1H, H2), 4.35 (dd, 1H, H6_{eq}, ³J_{H6eq-H5} = 5 Hz, ²J_{H6eq-H6ax} = 10 Hz), 3.94 (ddd, 1H, H5, ³J_{H4-H5} = 9 Hz, ³J_{H6ax-H5} = 9 Hz), 3.73 (dd, 1H, H6_{ax}), 3.60 (dd, 1H, H4), 3.50 (s, 3H, H14a - H14c) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ = 137.6 (C8), 129.6, 128.6, 126.7 (C9-C13), 121.6, 121.4 (C_{Cp}), 102.3 (C7), 100.5 (C1), 92.5 (C2), 91.2 (C3), 81.3 (C4), 69.3 (C6), 62.8 (C5), 52.8 (C14) ppm.

IR (PE-Pressling): $\tilde{n} = 1468$, 1133, 1087, 1046, 986, 828, 731 cm⁻¹.

FAB-MS (NBA): m/z = 752.3 ([M-CH₅O₂+NBA]⁺, 10 %), 694.3 ([M-C₃H₆O₄+NBA]⁺, 8 %), 540.3 ([M-C₆H₆O]⁺, 25 %), 453 ([M-Cl₃-C₇H₄]⁺, 93 %), 391.5 (aus Matrix, 100%), 283.3 ([β -MeBGH₂+1]⁺, 87 %).

Elementaranalyse [%]: Berechnet für $C_{24}H_{26}CI_4O_6Ti_2$ (648.04) C 44.48, H 4.04, gefunden C 45.97, H 4.43.

5.2.4 Bis[chloro(h⁵-pentamethylcyclopentadienyl)-{μ-(methyl-4,6-O-ben-zyliden-b-D-glucopyranosidato-1kO²,2kO³)}titan] ([Cp*TiCl-μ-(b-MeBG)]₂, 5)

Cp*TiCl₃ (145 mg, 0.5 mmol) und **1** (135 mg, 0.5 mmol) wird in Diethylether (15 ml) suspendiert und Et₃N (170 µl, 1.2 mmol) gelöst in Diethylether (5 ml) wird langsam unter starkem Rühren zugetropft. Anschließend wird 2 h unter Rückfluß gekocht. Das entstandene [Et₃NH]Cl wird abfiltriert und mit Diethylether (1 ml) extrahiert. Die vereinigten etherischen Phasen werden einige Stunden bei -20 °C bis -30 °C kalt gestellt und das hierbei noch ausfallende [Et₃NH]Cl wird anschließend kalt abfiltriert. Das orangerote Filtrat wird im Ölpumpenvakuum zur Trockne eingeengt. Ausbeute 222 mg orangerotes Rohprodukt.

Zur Umkristallisation löst man dieses in einem verschlossenen Schlenkrohr bei 80 °C in 1 ml Benzol und läßt dieses möglichst langsam (länger als 12 h) auf Raumtemperatur abkühlen. **4** kristallisiert in Büscheln sehr feiner, orange-farbener Nadeln aus und wird nach dem Abfiltrieren mit 1 ml kaltem Benzol gewaschen. Ausbeute 105 mg (40,0 %). IR (Nujol/CsI-Platten): $\tilde{n} = 2954$ (v_{C-H Valenz}), 1119 (v_{C-O Valenz}), 1095 (v_{C-O Valenz}), 1074 (v_{C-O Valenz}), 747, 719, 684, 459, 441, 400, 366 cm⁻¹ (vermutlich alle v_{Ti-Cl} und v_{Ti-O}).

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 200 MHz): $\delta = 7.61 - 7.31$ (m, 10H, H9-H13), 5.45 (s, 2H, H7), 4.81 (dd, 2H, H3, ³J_{H3-H2} = 8 Hz, ³J_{H3-H4} = 9 Hz), 4.50 (d, 2H, H1, ³J_{H2-H1} = 8 Hz), 4.28 (dd, 2H, H6_{eq}, ²J_{H6eq-H6ax} = 10 Hz, ³J_{H6eq-H5} = 5 Hz), 4.07 (dd, 2H, H2), 3.67 (dd, 2H, H6ax, ³J_{H6ax-H5} = 10 Hz), 3.47 (s, 6H, H14a,b,c), 3.35 (ddd, 2H, H5, ³J_{H4-H5} = 9 Hz), 3.32 (dd, 2H, H4), 2.12 (s, 30H, H_{Cp*}) ppm.

¹H-NMR (C₆D₆, 360 MHz): δ = 7.98 – 7.31 (m, 10H, H9-H13), 5.36 (s, 2H, H7), 5.08 (dd, 2H, H3, ³J_{H3-H2} = 9 Hz, ³J_{H3-H4} = 9 Hz), 4.53 (d, 2H, H1, ³J_{H2-H1} = 8 Hz), 4.17 (dd, 2H, H2), 4.14 (dd, 2H, H6eq, ²J_{H6eq-H6ax} = 10 Hz, ³J_{H6eq-H5} = 4 Hz), 3.53 (dd, 2H, H6_{ax}, ³J_{H6ax-H5} = 10 Hz), 3.40 (s, 6H, H14a,b,c), 3.20 (dd, 2H, H4, ³J_{H4-H5} = 9 Hz), 3.17 (ddd, 2H, H5), 2.09 (s, 30H, H_{Cp*}) ppm.

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 50 MHz): δ = 138.1 (C8), 128.7 (C_{Cp*quart.}), 128.8, 128.4, 128.1, 126.6 (C9-C13), 103.6 (C1), 101.5 (C7), 89.2 (C3), 87.4 (C2), 82.7 (C4), 69.3 (C6), 65.9 (C5), 56.6 (C14), 12.4 (C_{Cp*prim.}) ppm.

¹³C-NMR (C₆D₆, 50 MHz): δ = 138.5 (C8), 128.8 - 127.1 (C9-13) + C_{Cp^{*}quart.}, von C₆D₆-Signal überlagert), 103.6 (C1), 101.7 (C7), 89.4 (C3), 87.5 (C2), 82.7 (C4), 69.1 (C6), 65.7 (C5), 56.2 (C14), 12.3 (C_{Cp^{*}prim.</sup>) ppm.}

EI-MS: m/z = 732 ([M-C₁₄H₁₆O₅]⁺ (Abspaltung eines β -MeBG bis auf ein O), 0,3 %), 452 ([M-C₂₈H₃₂O₁₁]⁺ (Abspaltung von 2 β -MeBG bis auf ein O), 1 %), 135 (Cp^{*+}, 33 %), 105 (C₇H₅O⁺, 100 %), 91 (C₇H₇⁺, 44 %), 78 (C₆H₆⁺, 98 %).

FAB-MS (NBA): m/z= 997 ([M+1]⁺, 4 %), 961 ([M-CI]⁺, 8 %), 891 ([M-C₇H₅O]⁺, 6 %), 861 ([M-Cp^{*}]⁺, 25 %), 732 ([M-C₁₄H₁₆O₅]⁺ (Abspaltung eines β-MeBG bis auf ein verbrückendes O), 32 %), 714 ([M-(C₁₄H₁₆O₅+H₂O)]⁺, 27 %), 697 ([M-(C₁₄H₁₆O₅+CI)]⁺, 50 %), 597 ([M-(C₁₄H₁₆O₅+Cp^{*})]⁺, 10 %), 452 ([M-C₂₈H₃₂O₁₁]⁺ (Abspaltung von 2 β-MeBG bis auf ein O), 60 %), 283 ([β-MeBG*H*₂+1]⁺, 45 %), 241 (100 %).

Elementaranalyse: Berechnet für $C_{48}H_{62}CI_2O_{12}Ti_2$ (997.68) C 57.79 %, H 6.26 %, gefunden C 59.54 %, H 6.47 %.

5.2.5 μ -(Methyl-4,6-O-benzyliden-**b**-D-glucopyranosidato-1**k**O²,2**k**O³)bis[dichloro-**h**⁵-pentamethylcyclopentadienyltitan] ((Cp*TiCl₂)₂- μ -**b**-MeBG, **6**)

Durch mehrmaliges Extrahieren des Filterückstandes der Darstellung von **5** mit Pentan wurde **6** in geringer Menge als in feinen gelben Nadeln kristallisierender Feststoff erhalten. Versuche, **6** gezielt darzustellen, schlugen fehl, ebenso die Versuche, für eine Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle zu erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 7.51 - 7.35 (m, 5H, H9-H13), 5.53 (s, 1H, H7), 4.34 - 3.34 (m, 7H, H1 - H6_{ax/eq}), 3.52 (s, 3H, H14a - H14c), 2.13 (s, 15H, H_{Cp*}), 2.08 (s, 15H, H_{Cp*}) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ = 137.0 (C8), 129.1, 128.9, 126.1 (C9-C13), 128.5 (C_{Cp*}), 128.2 (C_{Cp*}), 104.1 (C1), 101.8 (C7), 88.5 (C3), 87.7 (C2), 80.5 (C4), 68.8 (C6), 65.9 (C5), 57.3 (C14) 12.0 (Me-C_{Cp*}), 11.9 (Me-C_{Cp*}) ppm.

 5.2.6 μ-(Methyl-4,6-O-benzyliden-b-D-glucopyranosidato-1kO²,2kO³)-μ-(methyl-4,6-O-benzyliden-b-D-glucopyranosidato-2kO²,1kO³)bis[chloro(h⁵-pentamethylcyclopentadienyltitan)] ([Cp*TiCl-μ-(b-MeBG)]₂, 7)

Etwa 100 mg des Rohprodukts der Darstellung von **5** wurden in wenig Diethylether gelöst und anschließend Pentan in diese Lösung eindiffundiert. Es wurden ca. 30 mg feinkristalliner gelber Niederschlag erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 7.54 - 7.32 (10H, H9-H13, m), 5.44 + 5.42 (2H, H7, s), 4.81 - 3.31 (14H, H1 - H6_{ax/eq}, m), 3.47 + 3.42 (3H, H14a – H14c, s), 2.15 (15H, H_{Cp*}, s), 1.86 (15H, H_{Cp*}, s) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ = 138.3 + 138.0 (C8), 129.4 - 126.8 (C9-C13), 129.4 (C_{Cp*}), 126.9 (C_{Cp*}), 106.0 + 103.7 (C1), 102.9 + 101.5 (C7), 89.6 - 87.8 (C2 + C3), 82.5 + 80.1 (C4), 69.1 - 65.8 (C5 + C6), 57.5 + 56.7 (C14) 12.4 (Me-C_{Cp*}), 12.2 (Me-C_{Cp*}) ppm.

5.2.7 Versuche zur Darstellung von h^5 -Cyclopentadienyl-(methyl-4,6-Obenzyliden-a-D-mannopyranosidato- kO^2 , kO^3)-Titan-Komplexen

8 (291 mg, 1.03 mmol) und Et₃N (597 µl, 4.22 mmol) werden in CH_2Cl_2 (30 ml) suspendiert und auf –70 °C abgekühlt. CpTiCl₃ (225 mg, 1.03 mmol) in CH_2Cl_2 (25 ml) werden über 30 min unter Rühren bei gleicher Temperatur langsam zugetropft. Nach Erwärmen auf RT wird weitere 2.5 h gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird in Toluol (20 ml) aufgenommen und das [Et₃NH]Cl (230 mg) abfiltriert. Das Filtrat wird zur Trockne eingeengt und zweimal in CH_2Cl_2 (10 ml) gelöst und wieder eingeengt, um das Toluol vollständig zu entfernen. Ausbeute 532 mg eines hellgelben Produktgemisches.

5.2.8 Versuche zur Darstellung von h⁵-Pentamethylcyclopentadienyl-(methyl-4,6-O-benzyliden-a-D-mannopyranosidato-**k**O²,**k**O³)-Titan-Komplexen

a) ohne Base

8 (298 mg, 1.05 mmol) und Cp*TiCl₃ (275 mg, 1.05 mmol) werden mit Heptan (50 ml) 6h unter Rückflußbedingungen erhitzt, wobei ein leichter N₂-Strom durch die Apparatur geleitet wird. Nach Abkühlen der Reaktionslösung wurden 63 mg eines nicht weiter charakterisierbaren blaßgrünen Feststoffs abfiltriert. Einengen des Filtrats ergab 411 mg eines orangeroten Feststoffs. Die ¹H-NMR-Spektren des Rohprodukts deuten auf nicht umgesetztes Cp*TiCl₃, unterschiedliche Cp*-haltige Komplexe sowie auf die in 2.3 beschriebene Wanderung der Benzyliden-schutzgruppe im Mannopyranosid-Liganden.

b) mit Base

8 (120 mg, 0.42 mmol), Cp*TiCl₃ (122 mg, 0.42 mmol) und Et₃N (129 μ l, 0.93 mmol) werden mit Heptan (50 ml) 2 h unter Rückflußbedingungen erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung wurden 313 mg eines nicht weiter charakterisierbaren farblosen Feststoffs abfiltriert. Einengen des Filtrats ergab 139 mg eines blaßgelben Feststoffs. Die ¹H-NMR-Spektren des Rohprodukts deuten auf

mehrere unterschiedliche Cp*-haltige Komplexe sowie auf die in 2.3 beschriebene Wanderung der Benzylidenschutzgruppe im Mannopyranosid-Liganden.

5.3 Synthesen der Zirkon-Verbindungen

5.3.1 Synthesen der literaturbekannten Edukte

CpZrCl₃ [134] wurde nach Literaturvorschriften aus Cp₂ZrCl₂ [135] dargestellt. Bei der Darstellung von Cp₂ZrCl₂ ist die Darstellung mit LiCp anstelle von NaCp (wie in ältere Literatur noch beschrieben [136]) zu bevorzugen und die Behandlung des Reaktionsgemisches mit HCl-Gas zur Rücküberführung von Hydrolyseprodukten in Cp₂ZrCl₂ für das Erzielen einer vernünftigen Ausbeute unerläßlich [137]. War das erhaltene Produkt deutlich grau oder braun gefärbt, so wurde es vor der weiteren Verwendung sublimiert^s. ZrCl₄(THF)₂ wurde ebenfalls nach Literaturvorschrift dargestellt [138].

5.3.2 Darstellung von [Trichloro-(h^5 -cyclopentadienyl)-bis-(tetrahydrofuran)zirkon] (CpZrCl₃(THF)₂, nach [139])

THF (6.5 ml, 82 mmol) wurde bei RT langsam zu einer Suspension frisch sublimiertem CpZrCl₃ (3.95 g, 15 mmol) in Toluol (40 ml) zugetropft und anschließend 15 min zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wird der entstandene Niederschlag abfiltriert und 3 mal mit Toluol (4 ml) gewaschen. Das Filtrat wird über Nacht bei –30 °C erneut kristallisiert und der erhaltene Niederschlag ebenso abfiltriert und mit Toluol gewaschen. Ausbeute der vereinigten Niederschläge 3.83 g hellgrauer kristalliner Feststoff.

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 6.71 (s, 5H, Cp), 4.01 (m, 8H, O-CH_{2(THF)}), 1.93 (m, 8H, CH₂-CH_{2(THF)}) ppm.

^s Sublimiert bei 170 °C im Diffusionspumpenvakuum (< 10⁻³ hPa) unter leichter Zersetzung.

5.3.3 Darstellung von Triethylammonium-[μ -chloro-bis{chloro-(\mathbf{h}^5 cyclopentadienyl)-methyl-4,6-O-benzyliden-**b**-D-glucopyranosidato-1 \mathbf{k} O²,1:2 \mathbf{k} O³-zirkon}at] ([Et₃NH][{CpZrCl(\mathbf{m} -**b**-MeBG)}₂- μ -Cl], **9**)

Zu einer Lösung von CpZrCl₃(THF)₂ (595 mg, 1.47 mmol) in THF (40 ml) wurde Et₃N (1.02 ml, 7.33 mmol) in THF (20 ml) zugetropft und 1 h bei RT gerührt. Anschließend wird **1** (415 mg, 1.47 mmol) in THF (20 ml) zu der entstandenen hellgelben Lösung zugetropft und 14 h bei RT gerührt. Das ausgefallene [Et₃NH]Cl wurde abfiltriert und das Filtrat zur Trockne eingeengt. Das so erhaltene beige Rohprodukt wurde auf einer Filterfritte zuerst mehrfach mit kleinen Mengen Diethylether und anschließend dreimal mit Toluol (2 ml) gewaschen, bis die Waschlösung farblos war, und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 674 mg (85 %) eines hellbeigen Feststoffs. Für die Molekülstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Gasphasendiffusion von Diethylether in eine gesättigte Lösung von **2** in einer Mischung aus THF und Toluol (1:1) erhalten.

Schmp. 210 °C (Zers.)

¹H-NMR (360 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C, TMS): δ = 7.8 (m, 4H, Phenyl_{meta-H}), 7.3 (m, 6H, Phenyl_{ortho-H/para-H}), 6.9 (s, 10H, Cp), 5.7 (s, 2H, CH_{Benzylinden}), 4.7 (dd, ³J_{H3-H2} = 10 Hz, ³J_{H3-H4} = 10 Hz, 2H, H3), 4.4 (dd, ³J_{H6eq-H6ax} = 11 Hz, ³JH6_{eq}-H5 = 5 Hz, 2H, H6_{eq}), 4.2 (d, ³J_{H1-H2} = 8 Hz, 2H, H1), 4.0 (dd, ³J_{H4-H5} = 9 Hz, 2H, H4), 3.9 (dd, ³J_{H6ax-H5} = 10 Hz, 2H, H6_{ax}), 3.8 (dd, 2H, H2), 3.5 (s, 6H, OMe), 3.2 (ddd, 2H, H5), 2.9 (m, 6H, CH_{2(NEt3)}), 1.1 (t, ³J_{HMethyl-HMethylen} = 7 Hz, 9H, CH_{3(NEt3)}) ppm.

¹³C-NMR (50 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C, TMS): δ = 130, 128, 126 (Phenyl), 118 (Cp), 106 (C1), 101 (C7), 86 (C3), 85 (C2), 82 (C4), 74 (C6), 72 (C5), 60 (OMe), 47 (CH_{2(NEt3)}), 12 CH_{3(NEt3)}) ppm.

EI-MS m/z: 502.1 ([M-Phenyl]²⁺, 0.1 %), 292.6 ([CpZrClEt₃NH]⁺, 0.2 %), 227.5 ([CpZrCl₂]⁺, 0.8 %], 86.3 (verm. $[C_4H_6O_2]^+$ oder $[C_5H_{10}O]^+$ aus MeBG, 100.0 %).

FAB-MS (NBA) m/z: 502 ([M-Phenyl]²⁺, 5 %), 384.3 ([CpZr₂ClEt₃NH]⁺, 10 %), 283.2 ([CpZr₂HCl]⁺, 42 %], 239.2 ([CpZrCl(H₂O)CH₃O]⁺, 100.0 %).

Elementaranalyse (%): ber. für C₄₄H₅₈Cl₃NO₁₂Zr₂ (1081.74) C 48.85, H 5.40, N 1.29; gef.: C 48.69, H 5.62, N 1.54.

5.3.4 Versuche zur Darstellung von Alkoxy-Zirkon-Komplexen mit **b**-MeBG

Zu einer Lösung von ZrCl₄(THF)₂ (660 mg, 1.63 mmol) in THF (35 ml) wurde Et₃N (1.20 ml, 8.61 mmol) in THF (35 ml) langsam zugetropft. Anschließend wurde eine Lösung von **1** (790 mg, 2.80 mmol) in THF (35 ml) hinzugefügt. Die Lösung wurde 16 h bei RT gerührt, anschließend filtriert und das Filtrat eingeengt. Der erhaltene farblose Feststoff wurde mit Diethylether (5 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 1.08 g eines farblosen Feststoffs.

6 Literatur

- [1] aus: J. Falbe, M. Regnitz (Hrsg.), *Römpp Chemie Lexikon Paperback-Ausgabe* - Bd. 1, S. 614, Thieme Verlag Stuttgart, New York **1995**.
- [2] aus: Folienserie des Fonds der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie im Verband der Chemischen Industrie e. V. (Hrsg.), Bd. 2, 2. Aufl. 1996.
- [3] K. H. Dötz in: *Organic Synthesis Highlights*, H. Waldmann (Hrsg.), Bd. 2, S. 29-32, VCH-Verlag Weinheim **1995.**
- [4] W. Kaminsky, M. Arndt, Adv. Polym. Sci. (Polym. Synth.) 1997, 127, 143-187.
- [5] F. Calloud, *Mém. Soc. Acad. Savoie* **1825**, *1*, 34; *J. Pharm.* **1825**, *11*, 562.
- [6] C. H. Gill, J. Chem. Soc. 1871, 24, 269-275.
- [7] T. K. M. Shing, H.-F. Chow, I. H. F. Chung, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 3713-3716.
- [8] Y. E. Alekseev, A. D. Garnovskii, Y. A. Zhdanov, *Russ. Chem. Rev.* **1998**, 67, 649-669.
- [9] (a) S. Yano, Coord. Chem. Rev. **1988**, *92*, 113-156; (b) U. Piatrulli, C. Floriani, *Progr. Inorg. Chem.* **1997**, *45*, 393-429; (c) J.-F. Verchère, S. Chapelle, F. Xin, D. C. Crans, *Progr. Inorg. Chem.* **1998**, *47*, 837-945.
- [10] J. A. Rendleman jr., Adv. Carbohydr. Chem. Biochem. 1966, 21, 209-271.
- [11] (a) S. J. Angyal, K. P. Davis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1971, 500-501; (b) S. J. Angyal, *Aust. J. Chem.* 1972, *25*, 1957-1966; (c) S. J. Angyal, *Pure & Appl. Chem.* 1973, *35*, 131-146; (d) S. J. Angyal, D. Greeves, V. A. Pickles, *Carbohydr. Res.* 1974, *35*, 165-173.
- [12] (a) S. J. Angyal, *Chem. Soc. Rev.* **1980**, *9*, 415-428; (b) S. J. Angyal, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1989**, *47*, 1-43.
- [13] R. P. Bandwar, C. P. Rao, *Curr. Sci.* **1997**, *72*, 788-796.
- [14] D. C. Craig, J. D. Stephens, *Cryst. Struct. Commun.* **1979**, *8*, 161-166.
- [15] Y. Israeli, C. Lhermet, J. P. Morel, N. Morel-Desrosiers, *Carbohydr. Res.* **1996**, *289*, 1-10.
- [16] D. C. Craig, N. C. Stephenson, J. D. Stephens, *Carbohydr. Res.* **1972**, *22*, 494-495.
- [17] C. A. Beevers, W. Cochran, Proc. R. Soc. London, Ser. A 1947, 190, 257.
- [18] (a) W. J. Cook, C. E. Bugg, *Carbohydr. Res.* **1973**, *31*, 265-275; (b) J. Ollis,
 V. J. James, S. J. Angyal, P. M. Pojer, *Carbohydr. Res.* **1978**, *60*, 219-228.

- [19] (a) M. Klaassen, P. Klüfers, Z. Anorg. Allg. Chem. 1994, 620, 1631-1634;
 (b) J. Burger, P. Klüfers, Chem. Ber. 1995, 128, 75-79; (c) P. Klüfers, J. Schuhmacher, Z. Anorg. Allg. Chem. 1995, 621, 19-22; (d) P. Klüfers, P. Mayer, J. Schuhmacher, Z. Anorg. Allg. Chem. 1995, 621, 1373-1379; (e) J. Burger, P. Klüfers, Z. Anorg. Allg. Chem. 1996, 622, 1740-1748; (f) P. Klüfers, P. Mayer, Z. Anorg. Allg. Chem. 1997, 623, 1496-1498; (g) J. Burger, P. Klüfers, Z. Anorg. Allg. Chem. 1997, 623, 1547-1554; (h) P. Klüfers, P. Mayer, Acta Cryst. Sect. C 1998, 54, 583-586; (i) J. Burger, P. Klüfers, Z. Anorg. Allg. Chem. 1997, 623, 1547-1554; (h) P. Klüfers, Z. Anorg. Allg. Chem. 1997, 623, 1547-1554; (h) P. Klüfers, P. Mayer, Acta Cryst. Sect. C 1998, 54, 583-586; (i) J. Burger, P. Klüfers, Z. Anorg. Allg. Chem. 1997, 623, 1547-1554; (h) P. Klüfers, Z. Anorg. Allg. Chem. 1997, 623, 1547-1554; (h) P. Klüfers, P. Mayer, Acta Cryst. Sect. C 1998, 54, 583-586; (i) J. Burger, P. Klüfers, Z. Anorg. Allg. Chem. 1997, 623, 1547-1554; (h) P. Klüfers, Z. Anorg. Allg. Chem. 1997, 623, 1547-1554; (h) P. Klüfers, P. Mayer, Acta Cryst. Sect. C 1998, 54, 583-586; (i) J. Burger, P. Klüfers, Z. Anorg. Allg. Chem. 1997, 623, 1547-1554; (h) P. Klüfers, Z. Anorg. Allg. Chem. 1998, 624, 359-360.
- [20] J. Burger, C. Gack, P. Klüfers, Angew. Chem. 1994, 107, 2950-2951; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1994, 34, 2947-2949.
- [21] A. D. Bain, D. R. Eaton, R. A. Hux, J. P. K. Tong, *Carbohydr. Res.* **1980**, *84*, 1-12.
- [22] N. J. Richard, D. G. Williams, *Carbohydr. Res.* **1970**, *12*, 409-420.
- [23] (a) M. Hattori, T. Koga, Y. Shimaya, M. Saito, *Polym. J.* **1998**, *30*, 43-48; (b)
 M. Hattori, Y. Shimaya, M. Saito, *Polym. J.* **1998**, *30*, 49-55.
- [24] D. O. Klemm, B. Philipp, T. Heinze, U. Heinze, W. Wagenknecht (Hrsg.), Comprehensive Cellulose Chemistry, Bd. 1, 71-99, Wiley-VCH-Verlag Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapur, Toronto 1998.
- [25] W. Burchard, N. Habermann, P. Klüfers, B. Seger, U. Wilhelm, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 936-939, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 884-887.
- [26] (a) P. Klüfers, J. Schuhmacher; Angew. Chem. 1994, 106, 1925-1927, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1994, 33, 1863-1865; (b) P. Klüfers, P. Mayer, J. Schuhmacher, Kurzreferateband 25. GDCh-Hauptversammlung in Münster, VCH-Verlag Weinheim 1995, S. 50.
- [27] A. H. Basta, W. M. Hosny, *Polym. Degrad. Stab.* **1998**, *60*, 239-245.
- [28] K. Harada, T. Yoshida, Naturwissenschaften **1970**, *57*, 131.
- [29] P. A. M. Williams, S. B. Etcheverry, E. J. Baran, J. Inorg. Biochem. 1997, 65, 133-136.
- [30] Z. Zhang, P. Yang, M. Guo, *Transition Met. Chem.* **1996**, *21*, 322-326.
- [31] (a) B. Y. Zhang, S. W. Zhang, K. Wang, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1996, 3257-3263; (b) K. K. Rajak, S. P. Rath, S. Mondal, A. Chakravorty, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1999, 2537-2540; (c) K. K. Rajak, B. Baruah, S. P. Rath, A. Chakravorty, Inorg. Chem. 1999, 39, 2537-2540.
- [32] J. Nicolis, A. W. Coleman, P. Charpin, C. de Rango, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2567-2569; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2381-2383.
- [33] (a) D. Steinborn, H. Junicke, C. Bruhn, *Angew. Chem.* 1997, 109, 2803-2805, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1997, 36, 2686-2688; (b) H. Junicke, C. Bruhn, D. Ströhl, R. Kluge, D. Steinborn, *Inorg. Chem.* 1998, 37, 4603-4606; (c) H. Junicke, C. Bruhn, R. Kluge, A. S. Serianni, D. Steinborn, *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 6232-6241.
- [34] J.-M. Beau, T. Gallagher, *Top. Curr. Chem.* **1997**, *187*, 1-54.

- [35] (a) J. D. Donaldson, S. M. Grimes, L. Pellerito, M. A. Girasolo, P. J. Smith, A. Cambria, M. Famà, *Polyhedron* **1987**, *6*, 383-386; (b) K. Burger, L. Nagy, N. Buzás, A. Vértes, H. Mehner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 2499-2504; (c) G. Hodosi, P. Kovác, *Carbohydr. Res.* **1997**, *303*, 293-243.
- [36] (a) A. J. Crowe, P. J. Smith, J. Organomet. Chem. 1976, 110, C57-C59; (b)
 C. Cruzado, M. Barnabé, M. Martin-Lomas, J. Org. Chem. 1989, 54, 465-469.
- [37] A. F. Husain, R. C. Poller, J. Organomet. Chem. **1976**, 118, C11-C12.
- [38] (a) R. Selke, React. Kinet. Catal. Lett. 1979, 10, 135; (b) R. Selke, H. Pracejus, J. Mol. Catal. A 1986, 37, 213-225; (c) R. Selke, J. Organomet. Chem. 1989, 370, 241-248; (d) R. Selke, J. Organomet. Chem. 1989, 370, 249-256; (e) R. Selke, C. Facklam, H. Foken, D. Heller, Tetrahedron: Asymmetry 1993, 4, 369-382; (f) M. Michalik, T. Freier, M. Schwarze, R. Selke, Magn. Res. Chem. 1995, 33, 835-840; (g) D. Heller, S. Borns, W. Baumann, R. Selke, Chem. Ber. 1996, 129, 85-89; (h) R. Selke, M. Ohff, A. Riepe, Tetrahedron 1996, 52, 15079-15102; (i) R. Kadyrov, D. Heller, R. Selke, Tetrahedron: Asymmetry 1998, 9, 329-340.
- [39] W. Vocke, R. Hänsel, F.-U. Flöther; *Chem. Tech. (Leipzig)* **1987**, *39*, 123-125.
- [40] T. V. RajanBabu, T. A. Ayers, A. L. Casalnuovo, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4101-4102.
- [41] A. Albinati, P. S. Pregosin, K. Wick, Organometallics **1996**, *15*, 2419-2421.
- [42] N. Nomura, Y. C. Mermet-Bouvier, T. V. RajanBabu, Synlett **1996**, 745-746.
- [43] Merck ChemDAT 2000'1 d, Merck KGaA, Darmstadt 2000.
- [44] Fluka Best.-Nr. 49135, *Katalog Fluka Riedel-de Haën Laborchemikalien und analytische Reagenzien 1999/2000*, Sigma-Aldrich GmbH Deisenhofen **1999**.
- [45] E. Cesarotti, R. Ugo, R. Vitiello, J. Mol. Catal. 1989, 12, 63.
- [46] E. Cesarotti, H. B. Kagan, R. Goddard, C. Krüger, J. Organomet. Chem. 1978, 162, 297-302.
- [47] A. N. de Belder, E. J. Bourne, J. B. Pridham, *Chem. Ind. (London)* **1961**, 432.
- [48] (a) P. Vedsö, R. Chauvin, Z. Li, B. Bernet, A. Vasella, *Helv. Chim. Acta* 1994, 1631-1659; (b) C. Wildauer, B. Bernet, A. Vasella, *Syn. Commun.* 1998, 593-602.
- [49] (a) H. Kunz, Pure & Appl. Chem. 1995, 67, 1627-1635; (b) M. Puhl, Dissertation Universität Mainz 1995.
- [50] (a) M. T. Reetz, Organotitanium Reagents in Organic Synthesis, Springer Verlag Berlin 1986; (b) N. A. Petasis, S.-P. Lu, E. I. Bzowej, D.-K. Fu, J. P. Staszewski, I. Akritopoulou-Zanze, M. A. Patane, Y.-H. Hu, Pure & Appl. Chem. 1996, 68, 667-670.

- (a) M. Riediker, R. O. Duthaler, Angew. Chem. 1989, 101, 488-490; Angew. [51] Chem. Int. Ed. Engl. 1989, 28, 494-495; (b) R. O. Duthaler, P. Herold, W. Lottenbach, K. Oertle, M. Riediker, Angew. Chem. 1989, 101, 490-491; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1989, 28, 495-497; (c) G. Bold, R. O. Duthaler, M. Riediker, Angew. Chem. 1989, 101, 491-493; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1989, 28, 497-499; (d) M. Riediker, A. Hafner, U. Piantini, G. Rihs, A. Togni, Angew. Chem. 1989, 101, 493-495; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1989**, 28, 498-500; (e) K. Oertle, H. Beyeler, R. O. Duthaler, W. Lottenbach, M. Riediker, E. Steiner, Helv. Chim. Acta 1990, 73, 353-358; (f) R. O. Duthaler, P. Herold, S. Wyler-Helfer, M. Riediker, Helv. Chim. Acta 1990, 73, 659-673; (g) R. O. Duthaler, A. Hafner, M. Riediker, Pure & Appl. Chem. 1990, 62, 631-642; (h) R. O. Duthaler, A. Hafner, M. Riediker in: Organic Synthesis via Organometallics, K. H. Dötz, R. W. Hoffman (Hrsg.), S. 285-309, Vieweg Verlag Braunschweig 1991; (i) R. O. Duthaler, A. Hafner, Chem. Rev. 1992, 92, 807-832; (k) A. Hafner, R. O. Duthaler, R. Marti, G. Rihs, P. Rothe-Streit, F. Schwarzenbach, J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, 2321-2336; (I) R. O. Duthaler, A. Hafner, P. L. Alsters, P. Rothe-Streit, G. Rihs, Pure & Appl. Chem. 1992, 64, 1897-1910; (m) R. O. Duthaler, A. Hafner, P. L. Alsters, G. Bold, G. Rihs, P. Rothe-Streit, B. Wyss, Inorg. Chim. Acta 1994, 222, 95-113.
- [52] D. N. Williams, U. Piarulli, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 1243-1250.
- [53] J. A. Marsella, K. G. Moloy, K. G. Caulton, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *201*, 389-398.
- [54] J. C. Huffman, K. G. Moloy, J. A. Marsella, K. G. Caulton, J. Am. Chem. Soc. 1980, 102, 3009-3014.
- [55] J. C. Huffman, K. G. Moloy, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2190-2192.
- [56] (a) C. A. Zechmann, K. Folting, K. G. Caulton, *Chem. Mater.* 1998, 10, 2348-2357; (b) C. A. Zechmann, J. C. Huffman, K. Folting, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* 1998, 37, 5856-5861.
- [57] D. C. Clark, D. R. Click, S. K. Grumbine, B. L. Scott, J. G. Watkin, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6237-6243.
- [58] P. N. Devine, T. Oh, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 883-886.
- [59] B. Galeffi, M. Simard, J. D. Wuest, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 955-958.
- [60] A. K. Beck, B. Bastani, D. A. Plattner, W. Petter, D. Seebach, H. Braunschweiger, P. Gysi, L. La Vecchia, *Chimia* **1991**, *45*, 238-244.
- [61] (a) D. Seebach, G. Jaeschke, Y. M. Wang, *Angew. Chem.* 1995, 107, 2605-2606; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 2395-2396; (b) D. Seebach, G. Jaeschke, K. Gottwald, K. Matsuda, R. Formisano, D. A. Chaplin, M. Breuning, G. Bringmann, *Tetrahedron* 1997, 53, 7539-7556.
- [62] R. Noyori, M. Kitamura, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 34-55; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 49-69.

- [63] N. Greeves, J. E. Pease, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 5821-5824.
- [64] (a) D. Seebach, R. Dahinden, R. E. Marti, A. K. Beck, D. A. Plattner, F. N. M. Kühnle, *J. Org. Chem.* 1995, *60*, 1788-1799; (b) K. Mikami, *Pure & Appl. Chem.* 1996, 68, 639-644.
- [65] (a) M. T. Reetz in: Organometallics in Synthesis A Manual, M. Schlosser (Hrsg.), S. 195-282, John Wiley & Sons, Chichester 1994; (b) N. A. Petasis, Y.-H. Hu, Curr. Org. Chem. 1997, 1, 249-286.
- [66] (a) J. E. McMurry, M. P. Flemming, *J. Am. Chem. Soc.* 1974, 96, 4708-4709; (b) E. J. Corey, R. L. Danheiser, S. Chandrasekaran, *J. Org. Chem.* 1976, 41, 260-265.
- [67] W. Kaminsky, H. Sinn (Hrsg.), *Transition Metals and Organometallics for Olefin Polymerizations,* Springer Berlin **1988**.
- [68] (a) T. Katsuki, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5974-5976;
 (b) B. E. Rossiter in: *Asymmetric Synthesis*, Vol. 5, S. 247, J. D. Morrison, J. W. Scott (Hrsg.), Academic Press New York **1985**.
- [69] B. Weidmann, D. Seebach, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 12-26; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 31-41.
- [70] R. O. Duthaler, P. Herold, S. Wyler-Helfer und M. Riediker; *Helv. Chim. Acta* **73** (1990) 659
- [71] D. J. Ramon, G. Guillena, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 875-894.
- [72] (a) J. Irurre, A. Fernández-Serrat, M. Altayó, M. Riera, *Enantiomer* 1998, 3, 103-120; (b) P. J. Comina, A. K. Beck, D. Seebach, Org. Proc. Res. Devel. 1998, 2, 18-26.
- [73] W.-S. Huang, Q.-S. Hu, L. Pu, J. Org. Chem. 1999, 64, 7940-7956.
- [74] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 541-547
- [75] G. Natta, Angew. Chem. 1956, 68, 393-403
- [76] W. Kaminsky, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1998, 1413-1418
- [77] G. G. Hlatky, Coord. Chem. Rev. 2000, 199, 235-329
- [78] A. Grassi, A. Zambelli, F. Laschi, Organometallics 1996, 15, 480-482
- [79] (a) A. Zambelli, L. Olivia, C. Pellecchia, *Macromolecules* 1989, 22, 2129-2130; (b) S. Jüngling, R. Mülhaupt, D. Fischer, F. Langhauser, *Angew. Macromol. Chem.* 1995, 229, 93-112; (c) W. Kaminsky, S. Lenk, V. Scholz, H. W. Roesky, A. Herzog, *Macromolecules* 1997, 30, 7647-7650
- [80] J. F. Liu, H. Y. Ma, J. L. Huang, Y. L. Qian, A, S. C. Chan, *Eur. Polym. J.* 1999, *35*, 543-545
- [81] J. Okuda, I. L. Rushkin, *Macromolecules* **1993**, *26*, 5530-5532
- [82] S. M. Hoff, B. M. Novak,

- [83] J. Falbe, M. Regnitz (Hrsg.), *Römpp Chemie Lexikon Paperback-Ausgabe* Bd. 6; Thieme Verlag Stuttgart, New York **1995**, 5128.
- [84] (a) D.-h. Lee, K.-b. Yoon, S.-k. Noh, *Macromol. Rapid Commun.* 1997, 18, 427-431; (b) B. Y. Lee, J. S. Oh, *J. Organomet. Chem.* 1998, 552, 313-317.
- [85] A. Choplin, F. Quignard, Coord. Chem. Rev. 1998, 180, 1679-1702.
- [86] D.-h. Lee, K.-b. Yoon, *Macromol. Rapid Commun.* **1994**, *15*, 841.
- [87] H. Fuhrmann, K. Kortus, C. Fuhrmann, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 3869-3879.
- [88] E. Chiellini, R. Solaro, Adv. Mat. 1996, 8, 305-313.
- [89] R. J. B. Lee, J. B. To, R. K. Latta, P. Biely, H. Schneider, Appl. Environ. Microbiol. 1987, 53, 2831.
- [90] B. Morgenstern; *Kurzreferateband 5. Cellulosezirkel*, Hamburg-Lohbrügge **1996**.
- [91] W. Berger, H.-W. Kammer, *Chimia* **1984**, *38*, 391-403.
- [92] (a) C. J. McNeil, M. J. Green, H. A. O. Hill, *Patent GB*, Appl. 85/4,522, 21.2.1985; *Chem. Abstr.* 1988, 108, 34501c; (b) B. B. Gnedenko, A. D. Ryabov, *Anal. Chem.* 1994, 66, 2240-2244; (c) B. B. Gnedenko, A. M. Galkin, A. D. Ryabov, *Electroanalysis* 1997, *8*, 592-595.
- [93] S. K. Tyrlik, P. Tomasik, J. W. Anderegg, M. Baczkowicz, Carbohydr. Polym. 1997, 34, 1-7.
- [94] E. A. Campos, Y. Gushikem, M. do Carmo Goncalves, S. C. de Castro; J. Colloid Interface Sci. **1996**, *180*, 453-459.
- [95] Y. Gushikem, E. A. Campos, J. Brazil. Chem. Soc. 1998, 9, 273-278.
- [96] (a) A. N. de Belder, Adv. Carbohydr. Chem. 1965, 20, 219-302; (b) A. N. de Belder, Adv. Carbohydr. Chem. Biochem. 1977, 34, 179-241.
- [97] M. Riediker, R. O. Duthaler, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 488-490; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 494-496.
- [98] P. Gómez-Sal, A. Martin, M. Mena, P. Royo, R. Serrano, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *419*, 77-84.
- [99] Z. Lasocki, Synth. Inorg. Met.-Org. Chem. **1973**, *3*, 29-35.
- [100] P. Gómez-Sal, B. Royo, P. Royo, R. Serrano, I. Sáez, S. Martinez-Carreras, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 1575-1579.
- [101] L. Jessen, *Diplomarbeit*, Universität Hamburg **1997**.
- [102] P. L. Barili, G. Berti, G. Catelani, C. Cini, F. D'Andrea, E. Mastrorilli, Carbohydr. Res. 1995, 278, 43-57.
- [103] B. Bachand, F. Bélanger-Gariépy, J. D. Wuest, *Organometallics* **1990**, *9*, 2860-2862.
- [104] B. Bachand, J. D. Wuest, Organometallics **1991**, *10*, 2015-2025.
- [105] M. Svaan, T. Anthonsen, Acta Chem. Scand. Ser. B 1986, 40, 119-122.

- [106] (a) N. Baggett, K. W. Buck, A. B. Foster, J. M. Webber, *J. Chem. Soc.* 1965, 3401-3407; (b) P. J. Garegg, L. Maron, C.-G. Swahn, *Acta Chem. Scand.* 1972, 26, 518-522.
- [107] aus: *Periodensystem der Elemente*, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim **1988.**
- [108] L. M. Engelhardt, R. I. Papasergio, C. L. Raston, A. H. White, Organometallics **1984**, *3*, 18-20.
- [109] A. Martin, M. Mena, F. Palacios, J. Organomet. Chem. 1994, 480, C10-C11.
- [110] N. J. Wells, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *213*, C17-C20.
- [111] G. Erker, J. Organomet. Chem. 1990, 400, 185-203.
- [112] M. A. James, T. S. Camron, O. Knop, M. Neuman, M. Falk, Can. J. Chem. 1985, 63, 1750-1758.
- [113] berechnet mit dem Programm PLATON: A. L. Spek, *Acta Cryst.* **1990**, *A46*, C34-C36.
- [114] (a) G. Erker, K. Kropp, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *Organometallics* 1983, 2, 1555-1561; (b) L. M. Engelhardt, R. I. Papasergio, C. L. Raston, A. H. White, *Organometallics* 1984, 3, 18-20; (c) R. M. Waymouth, B. D. Santasiero, R. J. Coots, M. J. Bronikowski, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* 1986, *108*, 1427-1441; (d) F. A. Cotton, M. P. Diebold, P. A. Kibala, *Inorg. Chem.* 1988, *27*, 799-804; (e) S. Ciruelos, T. Cuenca, R. Gómez, P. Gómez-Sal, A. Manzanero, P. Royo, *Polyhedron* 1998, *17*, 1055-1064.
- [115] (a) L. M. Babcock, V. W. Day, W. G. Klemperer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 519-520; (b) R. Bortolin, V. Patel, I. Munday, N. J. Taylor, A. J. Carty, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 456-458; (c) M. Bochmann, S. J. Lancaster, M. B. Hursthouse, M. Mazid, *Organometallics* **1993**, *12*, 4718-4720
- [116] G. Hidalgo, M. A. Pellighelli, P. Royo, R. Serrano, A. Tiripicchio, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1990, 1118-1120; (b) U. Hagenau, Dissertation Universität Hamburg 1997; (c) U. Hagenau, J. Heck, W. Kaminsky, A.-M. Schauwienold, Z. Anorg. Allg. Chem. 2000, 626, 1814-1821.
- [117] F. A. Jalon, A. Otero, P. Royo, J. M. Fernandez, M. J. Rosales, R. A. Toscano, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *331*, C1-C2.
- [118] A. B. Foster, A. H. Haines, J. Homer, J. Lehmann, L. F. Thomas, *J. Chem. Soc.* **1961** 5005-5011.
- [119] R. Kempe, A. Spannenberg, N. Peulekcke, U. Rosenthal, *Z. Kristall. New Cryst. Struct.* **1998**, *213*, 425-426.
- [120] G. A. Jeffrey, A. Robins, Acta Crystallogr., Sect. B 1978, 34, 3817.
- [121] R. Beckhaus, persönliche Mitteilung.
- [122] S. David, C. Pascard, M. Cesario, New J. Chem. (Nouv. J. Chim.) **1979**, 3, 63-68.

- [123] T. S. Cameron, P. K. Bakshi, R. Thangarasa, T. B. Grindley, Can. J. Chem. 1992, 70, 1623-1630.
- [124] C. W. Holzapfel, J. M. Koekemoer, C. F. Marais, G. J. Kruger, J. A. Pretorius, S. Afr. J. Chem. 1982, 35, 80-88.
- [125] (a) E. J. Hedgley, W. G. Overend, *Chem. Ind. (London)* **1960**, 378-380; (b)
 J. R. Hwu, D. A. Anderson, N. Wang, M. M. Buchner, P. Gani, S.-C. Tsay, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1667-1671.
- [126] T. Bhattacharyya, S. Basu, Indian J. Chem. B 1996, 35, 397-398.
- [127] (a) M. E. Evans, Carbohydr. Res. 1972, 21, 473-475; (b) M. E. Evans, Meth. Carbohydr. Res. 1980, VIII, 313-315.
- [128] A. M. Cardoso, R. J. H. Clark, S. Moorhouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 1156-1160.
- [129] (a) P. Jutzi, H. Saleske, D. Bühl, H. Grohe, J. Organomet. Chem. 1983, 252, 29-36; (b) G. H. Llinás, M. Mena, F. Palacios, P. Royo, R. Serrano, J. Organomet. Chem. 1988, 340, 37-40; (c) G. Rabe, H. W. Roesky, D. Stalke, F. Pauer, G. M. Sheldrick, J. Organomet. Chem. 1991, 403, 11-19; (d) in Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry, W. A. Herrmann, A. Salzer (Hrsg.), Bd. 1, 94-97, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York 1996.
- [130] M. Mena, P. Royo, R. Serrano, Organometallics 1989, 8, 476-482.
- [131] (a) U. Burger, A. Delay, F. Mazenod, *Helv. Chim. Acta* 1974, *57*, 2106-2111; (b) D. Feitler, G. M. Whitesides, *Inorg. Chem.* 1976, *15*, 467-469; (c) F. X. Kohl, P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* 1983, 243, 119-121; (d) in *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, W. A. Herrmann, A. Salzer (Hrsg.), Bd. 1, 55-56, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York 1996.
- [132] R. B. King, M. B. Bisnette, J. Organomet. Chem. 1967, 8, 287-297.
- [133] (a) W. G. Kofron, L. M. Baclawski, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 1879-1880; (b)
 E. Juaristi, A. Martínez-Richa, A. García-Rivera, J. S. Cruz-Sánchez, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2603-2606; (c) M. Schlosser *in Organometallics in Synthesis A Manual*, S. 134-137, John Wiley & Sons Ltd. Chichester **1994**.
- [134] G. Erker, K. Berg, L. Treschanke, K. Engel, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1277-1278
- [135] in *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, W. A. Herrmann (Hrsg.), Bd. 8, 31-32, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York **1997.**
- [136] P. Ehrlich, H. Kühnle in *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, Bd. III, 1395-1396, Ferdinand Enke Verlag Stuttgart **1981.**
- [137] (a) E. Samuel, R. Setton, C. R. Acad. Sci. 1963, 256, 443-445; (b) E. Samuel, Bull. Soc. Chim. Fr. 1966, 3548-3564.
- [138] (a) A. D. Westland, V. Uzelac, *Can. J. Chem.* **1970**, *48*, 2871-2876; (b) B. Galeffi, M. Simard, J. D. Wuest, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 951-954.

[139] G. Erker, C. Sarter, M. Albrecht, S. Dehnicke, C. Krüger, E. Raabe, R. Schlund, R. Benn, A. Rufinska, R. Mynott, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *382*, 89-102.

Der Stich "La Chimie aux Abois" erschien in "l'Assiette au beurre", Sonderausgabe "Les empoisonneurs patentés. Falsificateur de lait", Februar 1902.

Übersetzung ins Deutsche:

DIE CHEMIE IN DIE ENGE GETRIEBEN

- Na, und was brauchen wir, um reine Milch zu machen? Einen Fettkörper, Phosphatsalze, Albumin, einige organische Substanzen, und ...
- Und eine Kuh!

7 Anhang

7.1 Spektren

7.1.1 Methyl-4,6-O-benzyliden-b-D-glucopyranosid (b-MeBGH₂, 1)



Abbildung 7-1: ¹H-NMR-Spektrum von 1 in CD₂Cl₂, 360 MHz.



Abbildung 7-2: ¹³C-NMR-Spektrum von **1** in CDCl₃, 90 MHz.

7.1.2 i-Methyl-4,6-O-benzyliden-b-D-glucopyranosidato-1 kO^2 ,2 kO^3 -bis[dichloro- h^5 -cyclopentadienyltitan] ((CpTiCl₂)₂b-MeBG, **3**)



Abbildung 7-3: ¹H-NMR-Spektrum von **3** in CDCl₃, 360 MHz.



Abbildung 7-4: ¹³C-NMR-Spektrum von **3** in CDCl₃, 90 MHz.







Abbildung 7-6: FIR-Spektrum von **3** in Nujol.

7.1.3 i-Methyl-4,6-O-benzyliden-a-D-glucopyranosidato-1 kO^2 ,2 kO^3 bis[dichloro- c^5 -cyclopentadienyltitan] ((CpTiCl₂)₂a-MeBG, **4**)



Abbildung 7-7: ¹H-NMR-Spektrum von **4** in CDCl₃, 360 MHz.



Abbildung 7-8: ¹³C-NMR-Spektrum von **4** in CDCl₃, 50 MHz.





Abbildung 7-9: ¹H-NMR-Spektrum von **5** in C₆D₆, 360 MHz.



Abbildung 7-10: 13 C-NMR-Spektrum von **5** in C₆D₆, 50 MHz.

118







Abbildung 7-12: FIR-Spektrum von 5 in Nujol.

7.1.5 Triethylammonium[μ -chloro-bis{chloro- \mathbf{h}^5 -cyclopentadienyl- μ -(methyl-4,6-O-benzyliden- \mathbf{b} -D-glucopyranosidato)-1 $\mathbf{k}O^2$,1:2 $\mathbf{k}O^3$ zirkon}] ([Et₃NH][(CpZrCl)₂(ß-MeBG)₂-ì-Cl], **9**



Abbildung 7-13: ¹H-NMR-Spektrum von **9** in CD₂Cl₂, 360 MHz.



Abbildung 7-14: ¹³C-APT-NMR-Spektrum von **9** in CDCl₃/CD₂Cl₂, 50 MHz.

7.2 Kristallographische Daten

Im nachfolgenden sind die kristallographischen Daten sowie die Atomkoordinaten und äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter der in dieser Arbeit beschriebenen Strukturen von **1**, **2**, und **9** aufgelistet.

Weitere Einzelheiten zu den Molekülstrukturuntersuchungen von **1** und **9** können beim Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK unter Angabe der Hinterlegungsnummern (**1**: CCDC 149830, **9**: CCDC 149878) angefordert werden.

Die Hinterlegungsdaten von 2 können unter folgender Adresse erhalten werden:

Prof. Dr. Jürgen Heck Institut für Anorganische und Angewandte Chemie Martin-Luther-King-Platz 6 20146 Hamburg

	1	2	9
Summenformel	C ₁₄ H ₁₈ O ₆	$C_{14}H_{18}O_{6}$	C _{44.25} H ₅₈ Cl ₃ NO ₁₂ Zr ₂
Molmasse [g/mol]	282.28	282.28	1084.71
Meßtemperatur [K]	173(2)	173(2)	173(2)
λ [pm]	154.178	154.178	71.073
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Zellparameter	a = 8.656(2) Å,	a = 4.805(3) Å,	a = 14.230(3) Å
	b = 4.5890(10) Å,	b = 9.018(6) Å,	b = 14.341(3) A
	c = 17.105(3) Å,	c = 31.509(12) Å	C = 23.353(5) A
	$\beta=95.32(3)$		
Zellvolumen [Å ³]	676.5(2) ų	1365.3(13)	4765.7(17) ų
Z	2	4	4
ρ _{ber.} [g/cm³]	1.386	1.373	1.512
Absorbtionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.915	0.907	0.665
F (000)	300	600	2230
Kristallgröße [mm ³]	0.3 x 0.1 x 0.1	0.25 x 0.25 x 0.1	0.3 x 0.3 x 0.2
$\theta_{min.}, \theta_{max.} [^{\circ}]$	2.59, 72.46	2.80, 76.67	1.67, 28.29
Indexbereich	$-10 \le h \le 10$,	$-6 \le h \le 6,$	$\textbf{-18} \leq h \leq 14,$
	$-5 \le k \le 5$,	$-11 \le k \le 11,$	$\textbf{-19} \leq k \leq 14,$
	-21 ≤ I ≤ 21	- 1 ≤ I ≤ 39	-31 ≤ l ≤ 29
Gemessene Reflexe	3086	5843	31518
Unabhängige Reflexe	2614	2862	11709
R _{int.}	0.0566	0.1000	0.0205
Parameter	184	197	631
Reflexe I > 4 σ (I)	2569	2855	11079
GoF ^a	1.049	1.026	1.061
R1 / wR2 (I > $2\sigma(I))^{b}$	0.1017 / 0.2775	0.0910 / 0.2368	0.0204 / 0.0432
R1 / wR2 (alle Daten) ^b	0.1214 / 0.3492	0.1200 / 0.2889	0.0235 / 0.0445
Absoluter Strukturpara- meter	0.2(5)	0.1(5)	-0.029(15)
resd min. / max. [e ⁻ /Å ³]	-0.514 / 0.531	-0.532 / 0.592	-0.328 / 0.242

Tabelle 7-1:Kristallographische Daten der Verbindungen 1, 2 und 9.

^a GoF (Goodness of Fit) = $\sqrt{\frac{\sum w (F_0^2 - F_c^2)^2}{n-p}}$ (mit n = Anzahl der Reflexe, p = Anzahl der Para-

meter)

^b R1 =
$$\frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$$
; wR2 = $\sqrt{\frac{\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_0^2)^2}}$

122

C(1)	-2900(6)	3638(13)	3660(3)	22(1)
0(1)	-3812(4)	1583(9)	4003(2)	27(1)
C(14)	-5436(7)	1894(21)	3784(5)	49(2)
C(2)	-1365(6)	3766(12)	4166(3)	18(1)
0(2)	-1576(4)	5028(9)	4905(2)	22(1)
C(3)	-115(5)	5438(12)	3779(3)	17(1)
0(3)	1363(4)	5205(9)	4218(2)	21(1)
C(4)	-74(5)	4425(10)	2944(3)	16(1)
O(4)	926(4)	6322(8)	2551(2)	17(1)
C(5)	-1694(6)	4558(12)	2517(3)	21(1)
O(5)	-2681(4)	2622(9)	2885(2)	22(1)
C(6)	-1600(7)	3688(15)	1668(3)	29(1)
0(6)	-508(4)	5587(9)	1341(2)	27(1)
C(7)	975(6)	5429(12)	1761(2)	18(1)
C(8)	2084(6)	7371(11)	1386(3)	19(1)
C(9)	1689(6)	8769(12)	678(3)	21(1)
C(10)	2756(6)	10628(13)	366(3)	25(1)
C(11)	4209(7)	11008(14)	748(3)	30(1)
C(12)	4623(7)	9563(16)	1451(4)	37(2)
C(13)	3556(7)	7747(15)	1765(3)	30(1)

Tabelle 7-3:	Bindungslängen in 1.

C(1) - O(1)	1.394(6)
C(1) - O(5)	1.433(6)
C(1) - C(2)	1.519(6)
C(1) - H(1)	1.00
O(1) - C(14)	1.428(7)
C(14) - H(14A)	0.98
C(14) - H(14B)	0.98
C(14) - H(14C)	0.98
C(2) - O(2)	1.417(5)
C(2) - C(3)	1.526(7)
C(2) - H(2)	1.00
O(2) - H(21)	0.84
C(3) = O(3)	1.426(5)
C(3) - C(4)	1.506(6)
C(3) - H(3)	1.00
O(3) - H(31)	0.84
C(4) - O(4)	1,438(6)
C(4) - C(5)	1.521(6)
C(4) - H(4)	1.00
O(4) - C(7)	1.416(5)
C(5) = O(5)	1 420(6)
C(5) - C(6)	1.515(7)
C(5) - H(5)	1.00
C(6) - O(6)	1,436(6)
C(6) - H(6A)	0.99
C(6) - H(6B)	0 99
O(6) - C(7)	1,414(6)
C(7) - C(8)	1,497(7)
C(7) - H(7)	1.00
C(8) - C(9)	1 385(7)
C(8) - C(13)	1.386(7)
C(9) - C(10)	1.399(7)
C(9) - H(9)	0.95
C(10) - C(11)	1 375(8)
C(10) - H(10)	0.95
C(11) - C(12)	1.390(8)
	1.00000

C(11)-H(11)	0.95
C(12)-C(13)	1.388(8)
C(12)-H(12)	0.95
C(13)-H(13)	0.95

Tabelle 7-4:Bindungswinkel in 1.

$\begin{array}{c} O(1)-C(1)-O(5)\\ O(1)-C(1)-C(2)\\ O(5)-C(1)-C(2)\\ O(5)-C(1)-H(1)\\ O(5)-C(1)-H(1)\\ C(2)-C(1)-H(1)\\ C(1)-O(1)-C(14)\\ O(1)-C(14)-H(14A)\\ O(1)-C(14)-H(14B)\\ H(14A)-C(14)-H(14B)\\ H(14A)-C(14)-H(14C)\\ H(14B)-C(14)-H(14C)\\ H(14B)-C(14)-H(14C)\\ H(14B)-C(14)-H(14C)\\ H(14B)-C(14)-H(14C)\\ H(14B)-C(14)-H(14C)\\ H(14B)-C(14)-H(14C)\\ H(14B)-C(12)-C(3)\\ C(1)-C(2)-C(3)\\ C(1)-C(2)-H(2)\\ \end{array}$	107.3(4 106.6(4 110.9(4 110.6(3 110.6(3 110.6(3 113.9(5 109.5(4 109.5(4 109.5 109.5(4 109.5 109.5(4 109.5 109.5 110.3(4 109.6(4 112.9(4 107.9(3)
C(3) - C(2) - H(2) $C(2) - O(2) - H(21)$ $O(3) - C(3) - C(4)$ $O(3) - C(3) - C(2)$ $C(4) - C(3) - H(3)$ $C(4) - C(3) - H(3)$ $C(2) - C(3) - H(3)$ $C(2) - C(3) - H(3)$ $C(3) - O(3) - H(31)$ $O(4) - C(4) - C(3)$ $O(4) - C(4) - C(5)$ $C(3) - C(4) - H(4)$ $C(3) - C(4) - H(4)$ $C(5) - C(4) - H(4)$ $C(5) - C(4) - H(4)$ $C(5) - C(5) - C(6)$ $O(5) - C(5) - C(6)$ $O(5) - C(5) - C(4)$ $C(6) - C(5) - H(5)$ $C(4) - C(5) - H(5)$ $C(4) - C(5) - H(5)$ $C(5) - O(5) - C(1)$ $O(6) - C(6) - C(5)$	107.9(3 109.5(3 112.2(4 111.8(4 109.6(4 107.7(3 107.7(3 107.7(3 109.5(3 109.0(4 109.8(2 109.8(3 110.1(4 109.1(4 109.5(3 109.5(3 109.5(3 110.1(4 108.0(4
O(6) - C(6) - H(6A) $C(5) - C(6) - H(6A)$ $O(6) - C(6) - H(6B)$ $C(5) - C(6) - H(6B)$ $H(6A) - C(6) - H(6B)$ $O(6) - C(7) - O(4)$ $O(6) - C(7) - C(8)$ $O(4) - C(7) - C(8)$ $O(4) - C(7) - H(7)$ $C(8) - C(7) - H(7)$ $C(9) - C(8) - C(13)$ $C(9) - C(8) - C(7)$ $C(13) - C(8) - C(7)$ $C(8) - C(7) - C(10)$	110.1(3 110.1(3 110.1(3 110.1(3 108.4 111.7(4 111.3(4 109.9(4 108.3(4 109.1(3 109.1(3 109.1(3 109.1(3 119.5(5 122.3(4 118.2(5 119.9(5)

Tabelle 7-5:Atomkoordinaten (x 104) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter
(Å2 x 103) für 2. U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisier-
ten U_{ij} Tensors.

0(6)	7330(8)	2168(4)	1786(1)	52(1)
0(3)	2945(7)	3492(4)	384(1)	45(1)
0(4)	5950(7)	3448(4)	1177(1)	44(1)
0(2)	2758(7)	608(4)	-32(1)	48(1)
0(5)	3730(8)	-416(4)	1089(1)	49(1)
C(2)	2648(11)	819(5)	416(1)	44(1)
0(1)	6192(7)	-1028(4)	473(1)	48(1)
C(3)	4221(10)	2188(5)	558(1)	42(1)
C(4)	4260(10)	2227(5)	1037(1)	43(1)
C(5)	5497(10)	786(5)	1203(1)	43(1)
C(1)	3605(11)	-609(6)	640(1)	47(1)
C(7)	6071(11)	3479(6)	1626(1)	48(1)
C(6)	5716(14)	870(6)	1682(1)	55(1)
C(8)	7759(11)	4790(6)	1761(1)	48(1)
C(13)	7334(14)	5402(7)	2161(1)	62(2)
C(9)	9724(12)	5430(6)	1498(2)	54(1)
C(12)	8847(16)	6620(8)	2293(2)	75(2)
C(10)	11240(13)	6658(6)	1628(2)	62(1)
C(14)	6856(14)	-2550(7)	565(2)	75(2)
C(11)	10789(15)	7258(7)	2032(2)	68(2)

Tabelle 7-6:	Bindungslängen in 2 .	
	O(6)-C(7)	1.421(5)
	O(6) - C(6)	1.442(6)
	O(3)-C(3)	1.436(5)
	O(4)-C(7)	1.417(4)
	O(4)-C(4)	1.438(5)
	O(2)-C(2)	1.425(4)
	O(5)-C(5)	1.423(5)
	O(5) - C(1)	1.426(5)
	C(2)-C(3)	1.515(6)
	C(2) - C(1)	1.538(7)
	O(1)-C(1)	1.401(6)
	O(1)-C(14)	1.439(7)
	C(3)-C(4)	1.510(5)
	C(4)-C(5)	1.522(6)
	C(5)-C(6)	1.515(5)
	C(7)-C(8)	1.496(7)
	C(8)-C(9)	1.384(7)
	C(8) - C(13)	1.389(6)
	C(13)-C(12)	1.382(8)
	C(9) - C(10)	1.388(7)
	C(12) - C(11)	1.372(10)
	C(10) - C(11)	1.399(8)

Tabelle 7-7:	Bindungswinkel in 2 .

0	
C(7) - O(6) - C(6) $C(7) - O(4) - C(4)$ $C(5) - O(5) - C(1)$ $O(2) - C(2) - C(3)$ $O(2) - C(2) - C(1)$ $C(3) - C(2) - C(1)$ $C(1) - O(1) - C(14)$ $O(3) - C(3) - C(2)$ $C(4) - C(3) - C(2)$ $C(4) - C(3) - C(2)$ $O(4) - C(4) - C(5)$ $C(3) - C(4) - C(5)$ $C(5) - C(5) - C(6)$ $O(5) - C(5) - C(4)$ $C(6) - C(5) - C(4)$ $O(1) - C(1) - O(5)$ $O(4) - C(7) - C(8)$ $O(6) - C(7) - C(8)$ $O(6) - C(7) - C(8)$ $O(6) - C(7) - C(8) - C(7)$ $C(13) - C(8) - C(7)$	111.5(4) $110.2(3)$ $111.7(3)$ $112.5(4)$ $109.3(4)$ $113.5(4)$ $112.2(4)$ $111.6(4)$ $110.0(3)$ $108.7(3)$ $109.4(3)$ $109.4(3)$ $109.2(3)$ $109.1(4)$ $109.3(4)$ $109.0(4)$ $111.5(4)$ $108.6(4)$ $111.4(4)$ $100.8(4)$ $109.1(4)$ $109.1(4)$ $109.1(4)$ $109.1(4)$ $109.1(4)$ $109.1(4)$ $109.1(4)$ $109.1(4)$ $109.1(4)$ $109.1(4)$ $109.1(4)$ $109.1(4)$ $109.1(4)$ $109.1(4)$ $107.8(4)$ $118.6(5)$ $121.9(4)$ $119.5(5)$
C(9) - C(8) - C(7)	121.9(4)
C(13) - C(8) - C(7)	119.5(5)
C(12) - C(13) - C(8)	120.8(6)
C(0) - C(9) - C(10) C(11) - C(12) - C(13)	120.9(5) 120.6(5)
C(11) - C(12) - C(13) C(9) - C(10) - C(11)	119 8(5)
C(12) - C(11) - C(10)	119 3(5)

Tabelle 7-8:	Atomkoordinaten (x 10 ⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter
	(Å ² x 10 ³) für 9 . U _{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisier-
	ten U _{ij} Tensors.

	x	У	Z	\mathbf{U}_{eq}
Zr(1)	1435(1)	8520(1)	1635(1)	19(1)
Zr(2)	-618(1)	7354(1)	1737(1)	21(1)
Cl(1)	2531(1)	7251(1)	1254(1)	28(1)
Cl(2)	-196(1)	5674(1)	1616(1)	30(1)
Cl(3)	-233(1)	9186(1)	1907(1)	27(1)
C(21)	1112(1)	9187(1)	-143(1)	24(1)
0(21)	1041(1)	10147(1)	-223(1)	31(1)
C(22)	744(1)	8935(1)	451(1)	21(1)
0(22)	1358(1)	9232(1)	888(1)	24(1)
C(23)	632(1)	7880(1)	517(1)	20(1)
0(23)	380(1)	7721(1)	1097(1)	21(1)
C(24)	30(1)	7495(1)	39(1)	21(1)
O(24)	-31(1)	6499(1)	72(1)	24(1)
C(25)	541(1)	7765(1)	-516(1)	23(1)
0(25)	535(1)	8756(1)	-577(1)	25(1)
C(26)	58(1)	7323(1)	-1028(1)	28(1)
0(26)	-7(1)	6332(1)	-926(1)	28(1)
C(27)	-509(1)	6135(1)	-417(1)	24(1)
C(28)	-577(1)	5089(1)	-341(1)	27(1)
C(29)	-717(2)	4726(1)	205(1)	34(1)
C(30)	-763(2)	3769(2)	289(1)	44(1)
C(31)	-682(2)	3171(2)	-172(1)	47(1)
C(32)	-557(2)	3528(2)	-720(1)	51(1)
C(33)	-506(2)	4488(1)	-805(1)	38(1)
C(22) O(22) C(23) O(23) C(24) O(24) C(25) O(25) C(26) O(26) C(27) C(28) C(29) C(29) C(30) C(31) C(32) C(33)	$\begin{array}{c} 1358(1) \\ 632(1) \\ 380(1) \\ 30(1) \\ -31(1) \\ 541(1) \\ 535(1) \\ 58(1) \\ -7(1) \\ -509(1) \\ -577(1) \\ -717(2) \\ -763(2) \\ -682(2) \\ -557(2) \\ -506(2) \end{array}$	8935(1) 9232(1) 7880(1) 7721(1) 7495(1) 6499(1) 7765(1) 8756(1) 7323(1) 6332(1) 6332(1) 6332(1) 6332(1) 6332(1) 3759(2) 3171(2) 3528(2) 4488(1)	451(1) 888(1) 517(1) 1097(1) 39(1) 72(1) -516(1) -577(1) -1028(1) -926(1) -417(1) -341(1) 205(1) 289(1) -172(1) -720(1) -805(1)	24(1) 24(1) 21(1) 21(1) 24(1) 23(1) 25(1) 28(1) 28(1) 24(1) 34(1) 44(1) 47(1) 51(1) 38(1)

C(34)	1590(2)	10489(2)	-691(1)	45(1)
C(1)	3053(1)	9147(1)	1860(1)	29(1)
C(2)	2511(1)	9951(1)	1762(1)	30(1)
C(3)	1832(1)	10015(1)	2196(1)	29(1)
C(4)	1963(1)	9253(1)	2576(1)	27(1)
C(5)	2717(1)	8714(1)	2363(1)	27(1)
C(41)	-303(4)	6845(5)	3543(2)	23(1)
0(41)	-1034(5)	7289(6)	3833(3)	34(1)
C(42)	-128(4)	7372(4)	2983(2)	19(1)
O(42)	-881(4)	7293(6)	2594(3)	23(1)
C(43)	/28(3)	6964(4)	2673(2)	19(1)
O(43)	020(0) 1571(0)	7424(4)	$Z \perp S \perp (Z)$	20(1)
O(44)	1371(3) 2358(3)	7001(3) 6514(4)	2826(2)	24(1) 32(1)
C(45)	1322(4)	6498(3)	3628(2)	32(1)
O(45)	523(3)	6911(4)	3893(2)	27(1)
C(46)	2181(6)	6454(11)	4013(4)	43(3)
0(46)	2908(7)	5968(6)	3712(3)	43(2)
C(47)	3173(2)	6408(3)	3187(2)	32(1)
C(48)	3921(1)	5862(2)	2871(1)	33(1)
C(49)	4066(1)	4924(2)	2991(1)	40(1)
C(50)	4707(2)	4411(1)	2671(1)	46(1)
C(51)	5204(1)	4837(2)	2230(1)	53(1)
C(52)	5060(2)	5776(2)	2110(1)	69(1)
C(53)	4418(2)	6288(2)	2430(1)	57(1)
C(54)	-1346(7)	6767(7)	4327(4)	45(2)
C(61)	-145(17)	6880(3)	3535(11)	36(8)
O(61)	-903(19) 28(15)	7270(2)	3820(12)	27(4)
C(62)	20(15) -768(18)	7300(19)	2930(9)	27(0)
C(63)	918(12)	6951(17)	2684(9)	17(4)
O(63)	770(2)	7521(18)	2186(9)	20(4)
C(64)	1748(11)	6918(13)	3066(7)	13(3)
0(64)	2503(11)	6492(14)	2785(8)	14(3)
C(65)	1319(9)	6361(11)	3579(7)	3(3)
0(65)	704(13)	6963(16)	3875(10)	20(4)
C(66)	2148(18)	6380(4)	3993(14)	30(8)
0(66)	2990(3)	6010(2)	3719(12)	38(7)
C(67)	3131(10)	6650(10)	3262(7)	28(4)
C(68)	3942(6)	6134(7)	3000(4)	35(3)
C(69)	4013(7) 4747(9)	51/3(7)	2936(5) 2620(5)	39(4) 52(4)
C(70)	4/4/(0) 5410(7)	4793(0) 5375(9)	2020(5) 2368(5)	52(4) 70(5)
C(72)	5339(7)	6336(8)	2300(5) 2432(5)	77(5)
C(73)	4605(7)	6716(6)	2748(5)	62(4)
C(74)	-1230(3)	6820(3)	4329(15)	31(6)
C(6)	-2206(1)	6619(2)	1483(1)	42(1)
C(7)	-2422(1)	7367(2)	1851(1)	49(1)
C(8)	-2178(1)	8196(2)	1574(1)	45(1)
C(9)	-1820(1)	7969(2)	1033(1)	37(1)
C(10)	-1837(1)	7000(2)	972(1)	35(1)
N	2247(1)	5051(1)	1006(1)	29(1)
$C(\perp \perp)$	3305(1)	5057(2)	$\pm 007(\pm)$	4U(1)
C(12)	3/3U(Z) 1007/0)	4154(Z) 1220(1)	8UU(⊥) 1200/1\	5/(⊥) 26/1)
C(13)	⊥0∠/(∠) 212Q(2)	±340(⊥) 4493(9)	1370(1) 2008(1)	30(1) 55(1)
C(15)	2129(2) 1796(2)	4967(2)	425(1)	43(1)
C(16)	2206(2)	5604(2)	-25(1)	55(1)
C(99)	-2915(9)	7327(9)	3195(5)	64(5)
. ,			• •	

elle 7-9.	bindungslangen	II 9 .	
	Zr(1) - O(22)		2.0241(12)
	Zr(1) - O(43)		2.137(5)
	Zr(1) - O(63)		2.15(3)
	Zr(1) - O(23)		2.2676(11)
	Zr(1) - C(5)		2.5095(17)
	Zr(1) - C(1)		2.5282(18)
	$\operatorname{Zr}(1) - C(4)$		2.5499(17)
	Zr(1) - CI(1)		2.5568(6)
	Zr(1) - C(3)		2.5/66(18)
	Zr(1) - C(2)		2.5/80(1/)
	2r(1) - Cr(3) 2r(1) - 2r(2)		2.0303(0) 3.3741(6)
	$Z_{1}(1) - Z_{1}(2)$ $Z_{r}(2) - O(62)$		1 94(3)
	2r(2) - O(42)		2.039(7)
	Zr(2) - O(23)		2.1271(11)
	Zr(2) - O(63)		2.25(3)
	Zr(2)-O(43)		2.252(7)
	Zr(2)-Cl(2)		2.4997(7)
	Zr(2)-C(9)		2.5305(19)
	Zr(2) - C(10)		2.5401(19)
	Zr(2) - C(8)		2.554(2)
	Zr(2) - C(6)		2.562(2)
	Zr(2) - C(7)		2.581(2)
	2r(2) - CI(3)		2./124(/)
	C(21) = O(21) C(21) = O(25)		1.394(2) 1 $112(2)$
	C(21) = O(23) C(21) = C(22)		1, 528(2)
	O(21) - C(34)		1,431(2)
	C(22) - O(22)		1.4098(19)
	C(22) - C(23)		1.529(2)
	C(23)-O(23)		1.4210(18)
	C(23)-C(24)		1.512(2)
	C(24)-O(24)		1.432(2)
	C(24)-C(25)		1.535(2)
	O(24)-C(27)		1.4276(19)
	C(25) - O(25)		1.428(2)
	C(25) - C(26)		1.518(2)
	C(26) = C(27)		1.444(2) 1.416(2)
	C(27) - C(28)		1, 10(2) 1, 513(2)
	C(28) - C(33)		1.388(3)
	C(28) - C(29)		1.391(3)
	C(29)-C(30)		1.388(3)
	C(30)-C(31)		1.380(3)
	C(31)-C(32)		1.391(3)
	C(32)-C(33)		1.392(3)
	C(1) - C(2)		1.406(3)
	C(1) - C(5)		1.411(3)
	C(2) - C(3)		1.404(3)
	C(3) = C(4) C(4) = C(5)		1.421(3) 1.414(3)
	C(41) = O(41)		1, 396(5)
	C(41) - O(45)		1,433(5)
	C(41) - C(42)		1.530(4)
	O(41) - C(54)		1.443(5)
	C(42)-O(42)		1.410(4)
	C(42)-C(43)		1.534(5)
	C(43)-O(43)		1.435(4)
	C(43)-C(44)		1.519(5)
	C(44)-O(44)		1.439(5)
	C(44)-C(45)		1.528(5)
	O(44)-C(47)		1.441(4)

C(45)-O(45)

1.423(5)
C(45)-C(46) $C(46)-O(46)$ $O(46)-C(47)$ $C(47)-C(48)$ $C(48)-C(49)$ $C(48)-C(53)$ $C(49)-C(50)$ $C(50)-C(51)$ $C(50)-C(51)$ $C(51)-C(52)$ $C(51)-C(52)$ $C(61)-O(61)$ $C(61)-O(65)$ $C(61)-C(62)$ $O(61)-C(74)$ $C(62)-O(62)$ $C(62)-C(63)$ $C(63)-C(64)$ $C(64)-C(65)$ $O(64)-C(67)$ $C(65)-C(66)$	$\begin{array}{c} 1.520(5)\\ 1.433(6)\\ 1.429(5)\\ 1.513(4)\\ 1.3900\\ 1.3900\\ 1.3900\\ 1.3900\\ 1.3900\\ 1.3900\\ 1.3900\\ 1.3900\\ 1.385(16)\\ 1.451(16)\\ 1.538(17)\\ 1.432(16)\\ 1.432(16)\\ 1.439(16)\\ 1.439(16)\\ 1.438(16)\\ 1.485(15)\\ 1.438(16)\\ 1.446(15)\\ 1.446(15)\\ 1.411(15)\\ 1.526(16)\end{array}$
C(68) - C(73) C(69) - C(70)	1.3900 1.3900
C(70) - C(71) C(71) - C(72)	1.3900
C(72) - C(73)	1.3900
C(6) - C(7)	1.409(3) 1.412(2)
C(7) - C(8)	1.397(4)
C(8) - C(9)	1.401(3)
C(9) - C(10) N-C(11)	1.398(3) 1.505(3)
N - C(15)	1.505(3)
N-C(13)	1.508(2)
C(11) - C(12)	1.509(3)
C(13) - C(14) C(15) - C(16)	⊥.495(3) 1 510(3)
	T. JTO(J)

Tabelle 7-10: Bindungswinkel in 9.

O(22) - Zr(1) - O(43) $O(22) - Zr(1) - O(63)$ $O(43) - Zr(1) - O(63)$ $O(43) - Zr(1) - O(23)$ $O(43) - Zr(1) - O(23)$ $O(22) - Zr(1) - O(23)$ $O(22) - Zr(1) - C(5)$ $O(43) - Zr(1) - C(5)$ $O(23) - Zr(1) - C(5)$ $O(22) - Zr(1) - C(1)$ $O(43) - Zr(1) - C(1)$ $O(43) - Zr(1) - C(1)$ $O(23) - Zr(1) - C(1)$ $O(23) - Zr(1) - C(1)$ $O(23) - Zr(1) - C(1)$ $O(22) - Zr(1) - C(1)$ $O(23) - Zr(1)$	144.74(17) $146.1(8)$ $5.5(8)$ $75.07(4)$ $70.09(17)$ $72.7(7)$ $124.50(5)$ $90.58(17)$ $89.4(8)$ $155.87(5)$ $92.77(6)$ $121.28(17)$ $121.0(8)$ $153.90(5)$ $32.54(6)$ $123.40(5)$ $87.47(17)$
O(43) - Zr(1) - C(4) O(63) - Zr(1) - C(4) O(23) - Zr(1) - C(4)	87.47(17) 83.6(7) 151.72(5)

C(5)-Zr(1)-C(4) C(1)-Zr(1)-C(4) O(22)-Zr(1)-Cl(1)	32.44(6) 53.53(6) 95.28(4)
O(43)-Zr(1)-Cl(1) O(63)-Zr(1)-Cl(1) O(23)-Zr(1)-Cl(1) C(5)-Zr(1)-Cl(1)	85.00(17) 90.2(7) 81.48(3) 82.58(4)
C(1) - Zr(1) - Cl(1) C(4) - Zr(1) - Cl(1) O(22) - Zr(1) - C(3) O(3) O(3) O(3) O(3) O(3) O(3) O(3) O(3) O(3)	76.68(5) 114.44(4) 91.71(6)
$\begin{array}{c} O(43) - 2r(1) - C(3) \\ O(63) - Zr(1) - C(3) \\ O(23) - Zr(1) - C(3) \\ C(5) - Zr(1) - C(3) \end{array}$	115.21(17) 110.3(7) 147.94(5) 53.37(6)
C(1)-Zr(1)-C(3) C(4)-Zr(1)-C(3) Cl(1)-Zr(1)-C(3) O(22) Zr(1)-C(2) Cl(2) Zr(1)-C(2) Cl(2) Zr(1)-C(2) Zr(1)-C(2) Cl(2) Zr(1)-C(3) Cl(2) Zr(1)-C(3) Cl(3) Cl(3) Zr(1)-C(3) Cl(3) Cl(3) Zr(1)-C(3) Zr(1)-C(3) Cl(3) Zr(1)-C(3)	52.99(6) 32.17(6) 129.46(5)
$\begin{array}{c} O(22) - Zr(1) - C(2) \\ O(43) - Zr(1) - C(2) \\ O(63) - Zr(1) - C(2) \\ O(23) - Zr(1) - C(2) \end{array}$	74.28(5) 139.88(17) 136.5(7) 149.22(5)
C(5)-Zr(1)-C(2) C(1)-Zr(1)-C(2) C(4)-Zr(1)-C(2) C(1)-Zr(1)-C(2) C(1)-Zr(1)-C(2) C(2)	53.24(6) 31.94(6) 52.96(6)
C(3)-Zr(1)-C(2) O(22)-Zr(1)-Cl(3) O(43)-Zr(1)-Cl(3)	31.62(6) 88.67(4) 76.71(17)
O(63) - Zr(1) - Cl(3) O(23) - Zr(1) - Cl(3) C(5) - Zr(1) - Cl(3) C(1) - Zr(1) - Cl(3) C(1) - Zr(1) - Cl(3)	72.5(7) 73.77(3) 116.82(5) 129.88(5)
C(4)-Zr(1)-Cl(3) Cl(1)-Zr(1)-Cl(3) C(3)-Zr(1)-Cl(3) C(2)-Zr(1)-Cl(3) C(2)-Zr(1)-Cl(3) C(2)-Zr(1)-Cl(3) C(3)-Zr(1)-Cl(3) C(3)-Zr(1	84.71(4) 153.024(15) 76.90(5)
O(22)-Zr(1)-Zr(2) O(43)-Zr(1)-Zr(2) O(63)-Zr(1)-Zr(2)	105.33(4) 41.03(17) 40.9(8)
O(23) - Zr(1) - Zr(2) C(5) - Zr(1) - Zr(2) C(1) - Zr(1) - Zr(2) C(4) - Zr(1) - Zr(2)	38.34(3) 129.57(4) 161.89(4) 113.49(4)
Cl(1)-Zr(1)-Zr(2) C(3)-Zr(1)-Zr(2) C(2)-Zr(1)-Zr(2) C(2)-Zr(1)-Zr(2) Cl(2)-Zr(1)-Zr(2) Cl(2)-Zr(1)-Zr(2) Cl(2)-Zr(2)-Zr(2) Cl(2)-Zr(2)-Zr(2)-Zr(2) Cl(2)-Zr(2)-Zr(2)-Zr(2)-Zr(2)-Zr(2) Cl(2)-Zr	101.560(18) 124.51(5) 154.25(4)
$\begin{array}{c} C1(3) - Zr(1) - Zr(2) \\ O(62) - Zr(2) - O(42) \\ O(62) - Zr(2) - O(23) \\ O(42) - Zr(2) - O(23) \end{array}$	4.6(10) 142.0(8) 145.37(18)
$\begin{array}{c} O(62) - Zr(2) - O(63) \\ O(42) - Zr(2) - O(63) \\ O(23) - Zr(2) - O(63) \\ O(62) - Zr(2) - O(63) \\ O(62) - Zr(2) - O(43) \end{array}$	69.0(9) 73.0(6) 73.5(6) 72.5(8)
$\begin{array}{c} O(42) - Zr(2) - O(43) \\ O(23) - Zr(2) - O(43) \\ O(63) - Zr(2) - O(63) \\ O(63) - Zr(2) - Zr(2) \\ O(7) - Zr(2) - Zr(2) $	76.6(2) 70.56(13) 5.2(8)
$\begin{array}{c} O(62) - 2r(2) - C1(2) \\ O(42) - Zr(2) - C1(2) \\ O(23) - Zr(2) - C1(2) \\ O(63) - Zr(2) - C1(2) \end{array}$	93.8(11) 96.5(2) 89.94(3) 86.8(6)
$\begin{array}{c} O(43) - Zr(2) - Cl(2) \\ O(62) - Zr(2) - C(9) \\ O(42) - Zr(2) - C(9) \\ O(22) - Zr(2) - C(9) \end{array}$	82.50(16) 126.5(8) 121.94(19)
O(23) - Zr(2) - C(9) O(63) - Zr(2) - C(9)	149.2(6)

$\begin{array}{l} 0(43) - Zr(2) - C(9) \\ Cl(2) - Zr(2) - C(10) \\ 0(42) - Zr(2) - C(10) \\ 0(23) - Zr(2) - C(10) \\ 0(3) - Zr(2) - C(10) \\ 0(43) - Zr(2) - C(10) \\ 0(43) - Zr(2) - C(10) \\ 0(62) - Zr(2) - C(10) \\ 0(62) - Zr(2) - C(8) \\ 0(42) - Zr(2) - C(8) \\ 0(42) - Zr(2) - C(8) \\ 0(43) - Zr(2) - C(8) \\ 0(63) - Zr(2) - C(6) \\ 0(42) - Zr(2) - C(6) \\ 0(42) - Zr(2) - C(6) \\ 0(43) - Zr(2) - C(6) \\ 0(63) - Zr(2) - C(6) \\ 0(63) - Zr(2) - C(6) \\ 0(63) - Zr(2) - C(6) \\ 0(62) - Zr(2) - C(7) \\ 0(42) - Zr(2) - C(7) \\ 0(43) - Zr(2) - C(7) \\ 0(63) - Zr(2) - C(13) \\ 0(43) - Zr(2) - C(13) \\ 0(43) - Zr(2) - Cl(3) \\ 0(43) - Zr(2) - Cl(3) \\ 0(43) - Zr(2) - Cl(3) \\ 0(10) - Zr(2) - Cl(3) \\ 0(2) - Zr(2) - Cl(3) \\ 0(2) - Zr(2) - Cl(3) \\ C(1) - C(21) - C(22) \\ 0(21) - C(21) - C(22) \\ 0(21) - C(21) - C(23) \\ C(21) - C(22) - C(23) \\ C(22) - C(22) - C(23) \\ C(21) - C(21) - C(23) \\ C(22) - C(22) - C(23) \\ C(21) - C(23) - C(24) \\ C(21) - C(21) - C(24) \\ C(21) - C(21) - C(24) \\ C(21) - C(21) - C($	149.99(14) $115.17(5)$ $127.4(8)$ $123.81(17)$ $90.66(6)$ $161.5(6)$ $156.67(16)$ $83.79(5)$ $32.00(7)$ $95.0(9)$ $90.4(2)$ $111.01(7)$ $141.4(7)$ $146.30(17)$ $130.36(6)$ $31.97(7)$ $52.92(7)$ $95.9(8)$ $92.73(18)$ $121.86(6)$ $157.8(6)$ $156.40(15)$ $77.82(6)$ $52.96(7)$ $32.15(7)$ $52.72(8)$ $77.8(7)$ $73.52(17)$ $137.29(6)$ $145.5(6)$ $149.80(15)$ $104.92(7)$ $52.60(7)$ $52.79(7)$ $31.57(8)$ $31.80(7)$ $87.0(11)$ $86.3(2)$ $74.26(3)$ $69.6(6)$ $73.34(15)$ $155.77(5)$ $74.92(6)$ $127.63(6)$ $100.30(7)$ $78.209(15)$ $104.92(13)$ $11.92(14)$ $106.96(13)$ $11.14(13)$ $120.26(10)$ $120.18(14)$
$\begin{array}{c} O(25) - C(21) - C(22) \\ C(21) - O(21) - C(34) \\ O(22) - C(22) - C(21) \\ O(22) - C(22) - C(23) \\ C(21) - C(22) - C(23) \\ C(22) - O(22) - Zr(1) \\ O(23) - C(23) - C(24) \\ O(23) - C(23) - C(22) \\ C(24) - C(23) - C(22) \\ C(23) - O(23) - Zr(2) \\ C(23) - O(23) - Zr(2) \\ C(23) - O(23) - Zr(1) \\ Zr(2) - O(23) - Zr(1) \\ Zr(2) - O(23) - Zr(1) \\ O(24) - C(24) - C(23) \\ O(24) - C(24) - C(25) \\ C(23) - C(24) - C(24) \\ C(24) - C(24) - C(24) \\ \end{array}$	109.97(13) $113.59(15)$ $111.92(14)$ $106.96(13)$ $111.14(13)$ $120.26(10)$ $120.18(14)$ $106.27(12)$ $110.27(13)$ $151.46(10)$ $106.25(9)$ $100.26(5)$ $110.99(12)$ $109.05(13)$ $105.20(13)$ $110.51(12)$

$\begin{array}{l} O(25) - C(25) - C(24) \\ O(25) - C(25) - C(24) \\ C(26) - C(25) - C(21) \\ O(26) - C(26) - C(25) \\ C(27) - O(26) - C(26) \\ O(26) - C(27) - O(24) \\ O(26) - C(27) - C(28) \\ O(24) - C(27) - C(28) \\ O(24) - C(27) - C(28) \\ C(33) - C(28) - C(27) \\ C(29) - C(28) - C(27) \\ C(29) - C(28) - C(27) \\ C(30) - C(29) - C(28) \\ C(31) - C(30) - C(29) \\ C(30) - C(29) - C(28) \\ C(31) - C(32) - C(33) \\ C(28) - C(33) - C(29) \\ C(30) - C(29) - C(28) \\ C(31) - C(32) - C(33) \\ C(28) - C(33) - C(32) \\ C(31) - C(32) - C(33) \\ C(2) - C(1) - Zr(1) \\ C(5) - C(1) - Zr(1) \\ C(5) - C(1) - Zr(1) \\ C(3) - C(2) - Zr(1) \\ C(3) - C(2) - Zr(1) \\ C(3) - C(2) - Zr(1) \\ C(3) - C(4) - Zr(1) \\ C(5) - C(4) - Zr(1) \\ C(1) - C(5) - Zr(1) \\ C(4) - C(4) - C(42) \\ O(41) - C(41) - O(45) \\ O(41) - C(41) - C(42) \\ O(41) - C(41) - C(42) \\ O(41) - C(42) - C(43) \\ C(41) - O(43) - Zr(2) \\ O(43) - C(43) - C(43) \\ C(43) - C(43) - C(42) \\ C(43) - O(43) - Zr(2) \\ O(43) - C(43) - Zr(2) \\ O(43) - C(43) - Zr(2) \\ O(44) - C(44) - C(43) \\ O(43) - C(44) - C(43) \\ O(44) - C(44) - C(45) \\ C(44) - O(44) - C(47) \\ O(45) - C(45) - C(46) \\ O(45) - C(45) - C(45) \\ O(45) - C(4$	$\begin{array}{c} 109.53(13)\\ 109.45(13)\\ 110.15(14)\\ 110.65(12)\\ 108.04(13)\\ 111.58(13)\\ 111.58(13)\\ 109.18(14)\\ 107.46(14)\\ 119.53(17)\\ 121.34(16)\\ 119.13(16)\\ 120.41(18)\\ 120.1(2)\\ 119.9(2)\\ 120.1(2)\\ 119.9(2)\\ 120.1(2)\\ 119.94(19)\\ 108.09(17)\\ 76.00(10)\\ 73.00(10)\\ 108.28(16)\\ 74.11(10)\\ 72.06(10)\\ 108.28(16)\\ 74.11(10)\\ 72.06(10)\\ 108.10(16)\\ 74.27(10)\\ 72.88(10)\\ 107.43(16)\\ 72.20(10)\\ 74.95(10)\\ 108.09(17)\\ 74.46(10)\\ 75.35(10)\\ 107.8(5)\\ 108.1(5)\\ 108.1(5)\\ 108.7(5)\\ 112.3(7)\\ 112.8(5)\\ 105.6(4)\\ 110.2(4)\\ 119.3(5)\\ 116.7(5)\\ 108.5(4)\\ 109.0(4)\\ 148.8(5)\\ 104.7(4)\\ 106.9(4)\\ 108.7(4)\\ 106.9(4)\\ 100.45(19)\\$
C(44) - O(44) - C(47) $O(45) - C(45) - C(46)$ $O(45) - C(45) - C(44)$ $C(46) - C(45) - C(44)$ $C(45) - O(45) - C(41)$ $O(46) - C(46) - C(45)$ $C(47) - O(46) - C(46)$ $O(46) - C(47) - C(48)$ $O(46) - C(47) - C(48)$ $C(49) - C(48) - C(53)$ $C(49) - C(48) - C(47)$ $C(53) - C(48) - C(47)$ $C(50) - C(48) - C(47)$ $C(50) - C(49) - C(48)$ $C(49) - C(50) - C(51)$ $C(52) - C(51) - C(50)$ $C(53) - C(52) - C(51)$	116.4(4) 113.8(5) 111.0(4) 109.7(6) 112.4(4) 108.1(7) 113.5(7) 109.6(5) 112.1(4) 109.6(3) 120.0 120.40(17) 119.44(17) 120.0 120.0 120.0 120.0

$\begin{array}{c} 99(2)\\ 107.8(15)\\ 100(2)\\ 101(2)\\ 111(3)\\ 102(3)\\ 113(2)\\ 95.5(17)\\ 94.8(11)\\ 120.0\\ 126.0(9)\\ 113.5(9)\\ 120.0\\ 12$
$108.1(2) \\75.25(12) \\73.08(11) \\108.4(2) \\74.38(11) \\74.95(11) \\107.8(2) \\73.62(12) \\74.79(11) \\115.39(16) \\113.52(16) \\108.84(16) \\113.35(19) \\113.74(18) \\$

7.3 Chemikalien

Acetaldehyd	R: 12-36/37-40	F⁺, Xn
	S: 16-33-36/37	
Aceton	R: 11-36-66-67	F, Xi
	S: 9-16-26	
Benzol	R: 45-11-E48/23/24/25	F, T
	S: 53-45	
Benzol-d ₆	R: 45-11-E48/23/24/25	F, T
	S: 53-45	
<i>n</i> -Buthyllithium	R: 14/15-17-34-48/20-62	F, C
	S: 6.1-26-33-36/37/39-45	
Chloroform	R: 22-38-40-48/20/22	Xn
	S: 36/37	
Chloroform-d ₁	R: 22-38-40-48/20/22	Xn
	S: 36/37	
1,4-	R: 22-36/38	Xn
Diazabicyclo[2.2.2]octan	S: 22-26	
Diethylether	R: 12-19-22-66-67	F⁺, Xn
	S: 9-16-29-33	
Diethylketon	R: 11-37-66-67	F, Xi
	S: 9-16-25-33	
α ' α '-Dimethoxytoluol	R: 22	Xn
N,N-Dimethylformamid	R: 61-E20/21-36	т
	S: 53-45	
Ethylacetat	R: 11-36-66-67	F, Xi
	S: 16-26-33	
<i>n</i> -Heptan	R: 11-38-50/53-65-67	F, Xn, N
	S: 9-16-29-33-60-61-62	
<i>n</i> -Hexan	R: 11-38-48/20-51/53-62- 65-67	F, Xn, N
	S: 9-16-29-33-36/37-61-	
Kaliumhydrid	02 R: 15-31	FC
Randminyunu	C: 7/8-26-36/37/30-//3 6-	1,0
	45	
α-Methyl-4.6- <i>O</i> -	-	-
benzylidenglucopyranosid		
Methylcyclohexan	R: 11-38-51/53-65-67	F, Xn, N
	S: 9-16-33-61-62	· •

Methylenchlorid	R: 40	Xn
	S: 23.2-24/25-36/37	
Methylenchlorid-d ₂	R: 40	Xn
	S: 23.2-24/25-36/37	
β -Methylglucopyranosid	-	-
Methyllithium	R: 12-14/15-17-22-34-67	F⁺, C
	S: 6.1-16-26-33-36/37/39- 45	
α -Methylmannopyranosid	-	-
Natriumhydrid	R: 15-34	F, C
	S: 7/8-26-36/37/39-43.6- 45	
Natriumhydrogencarbonat	-	Xi
n-Pentan	R: 12-51/53-65-66-67	F⁺, Xn, N
	S: 9-16-29-33-61-62	
2-Propanol	R: 11-36-67	F, Xi
	S: 7-16-24-26	
Salzsäure konz.	R: 34-37	С
	S: 26-36/37/39-45	
Tetrahydrofuran	R: 11-19-36/37	F, Xi
	S: 16-29-33	
Titanocendichlorid	R: 20/22	Xn
Titantetrachlorid	R: 14-34-36/37	С
	S: 7/8-26-45	
Titantetraisopropylat	R: 10-36	Xi
	S: 24	
Toluol	R: 11-20	F, Xn
	S: 16-25-29-33	
p-Toluolsulfonsäure	R: 36/37/38	Xi
	S: 26-37	
Triethylamin	R: 11-20/21/22-35	F, C
	S: 3-16-26-29-36/37/39- 45	
Trimethylsilylchlorid	R: 11-14-35-37	F, C
	S: 16-26-36/37/39-45	
Zircontetrachlorid	R: 14-22-34	С
	S: 8-26-36/37/39-45	

7.4 Veröffentlichungen

7.4.1 Publikationen

- 1. T. Buchen, A. Hazell, L. Jessen, C. J. McKenzie, L. P. Nielsen, J. Z. Pedersen, D. Schollmeyer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 2697-2703.
- 2. L. Jessen, J. Heck in: *Chemie Nachwachsender Rohstoffe*, Bundesministerium für Umwelt, Jugend und Familie (Hrsg.), S. 79-82, Wien **1997**.
- 3. G. Lange, J. Heck, L. Jessen, O. Reimelt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1941-1952.
- 4. V. Collazo, L. Jessen, R. Eckhardt, Nachr. Chem. 2000, 48, 1003.

7.4.2 Posterveröffentlichungen

- 1. L. Jessen, J. Heck, *Tweedaagse bijeenkomst SON Werkgemeenschap voor Coördinatiechemie en Homogene Katalyse*, Lunteren (NL) **1997**.
- 2. L. Jessen, J. Heck, 26. GDCh-Hauptversammlung, Wien (A) 1997.
- 3. L. Jessen, J. Heck, 2. Workshop Schwerpunktprogramm der DFG "Cellulose in Lösung", Breisach am Rhein **1997**.
- 4. L. Jessen, J. Heck, International Conference on Organometallic Chemistry, München **1998**.
- 5. L. Jessen, J. Heck, XXXIII International Conference on Coordination Chemistry, Florenz (I) **1998**.
- 6. L. Jessen, J. Heck, 10th International Symposium on Organometallic Chemistry directed towards Organic Synthesis, Versailles (F) **1999**.
- 7. L. Jessen, P. D. Malloni, J. Heck, 37th IUPAC Congress / 27. GDCh-Hauptversammlung, Berlin **1999**.
- 8. L. Jessen, J. Heck, 20th International Carbohydrate Symposium, Hamburg 2000.

7.4.3 Vorträge

- 1. L. Jessen, J. Heck, *Tweedaagse bijeenkomst SON Werkgemeenschap voor Coördinatiechemie en Homogene Katalyse*, Lunteren (NL) **1999**.
- 2. L. Jessen, J. Heck, SOCRATES Intensive Course "Strain in Organic Chemistry", Gregynog (GB) **1999**.
- 3. L. Jessen, J. Heck, 2. GDCh-JCF-Workshop, Paderborn 1999.
- 4. L. Jessen, J. Heck, 2. Norddeutsches Doktorandenseminar, Hamburg 1999.

7.5 Lebenslauf

Persönliche Daten Name, Vorname:	Jessen, Lars
Geburtsdatum: Geburtsort: Familienstand:	11.07.1969 Hamburg Iedig
<u>Schulausbildung</u>	
Aug. 76 - Juli 80 Aug. 80 - Mai 89 Mai 89	Grundschule Musäusstraße, Hamburg Gymnasium Willhöden, Hamburg Abitur
<u>Grundwehrdienst</u>	
Juni 89 - Aug. 90	zuletzt bei der Luftwaffe in Süderbrarup, Enddienstgrad Hauptgefreiter
<u>Studium</u>	
ab Okt. 90	Studium der Chemie an der Universität Hamburg
Jan. 93	Vordiplom
April 93 - Juli 93	Fortgeschrittenenpraktikum in organischer Chemie in Rouen / Frankreich
März 94	umfassende Sachkenntnisprüfung nach § 5 Chemikalien-Verbotsverordnung
Feb. 95	Zertifikat "Fachsprache Französisch - Französisch für Naturwissenschaftler" des Zentralen Fremdsprachen Instituts der Universität Hamburg
Feb. 95 - Mai 95	Schwerpunktpraktikum in anorganischer Chemie in Odense / Dänemark
April 96 - Jan 97	Diplomarbeit "Kohlenhydratderivate als Liganden in Organotitan- Verbindungen" am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg im Arbeitskreis von Prof. Dr. J. Heck
seit Jan. 97	Promotion am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg im Arbeitskreis von Prof. Dr. J. Heck
Erwerbstätigkeiten	
April 94 - Juli 94	Fachbereich Chemie, Univ. Hamburg (studentischer Tutor)
Nov. 94 - Feb. 95	Fachbereich Chemie, Univ. Hamburg (studentischer Tutor)
April 96 - Dez. 96	Inst. f. Anorg. u. Angew. Chemie, Univ. Hamburg
April 97 - März 98, Okt. 98 – März 99, Okt. 99 – Aug. 00	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg als Assistent im Grund- praktikum in anorganischer Chemie
April 98 - Sep. 98, April 99 – Sep. 99	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg im DFG Projekt 1309/4 "Synthese und Charakterisierung von Organometall-Verbindungen mit Sac- charidliganden"
seit Sep. 00	SAP AG, Walldorf

So eine Arbeit wird eigentlich nie fertig. Man muß sie für fertig erklären, wenn man nach Zeit und Umständen das Mögliche getan hat.

J. W. v. Goethe, Italienreise (1787)