

**Synthese von  
Organotitan-Verbindungen mit  
Monosaccharid-Liganden und  
erste Untersuchungen zur  
Reaktivität**

**Dissertation**

Zur Erlangung des Doktorgrades  
des Departments Chemie  
der Universität Hamburg

**vorgelegt von  
Daniela Zeysing**

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie  
Universität Hamburg 2008

**UH**



1. Gutachter: Prof. Dr. J. Heck

2. Gutachter: Prof. Dr. U. Behrens

Tag der Disputation: 25.07.2008

“Do not go where the path may lead,  
go instead where there is no path  
and leave a trail.”

Ralph Waldo Emerson

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit vom Mai 2004 bis Mai 2008 am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg.

Für die Überlassung der extrem interessanten Aufgabenstellung und der Bereitstellung der Möglichkeiten, diese zu bearbeiten, sowie für die anregenden Diskussionen und die stete Gesprächsbereitschaft möchte ich mich bei meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Jürgen Heck bedanken.

Weiterhin möchte ich den Mitgliedern und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises Katrin Brüggemann, Dr. Christian Wittenburg, Dr. Markus Dede, Dr. Christian Sperger, Christian Fowelin, Jan Holtman, Michael Schmidt, Nils Pagels, Sebastian Tschersich, Matthias Böge, Thimo Göllnitz, Anna Matyja, Sladjana Baljak, Luca Belloto, Dr. Jörn Wochowski, Peter Kitaev, Jasmin Jacob, Thomas Schuld und ganz besonders den Schreibraumkollegen Dr. Sonja Schörshusen, Sabrina Trtica, Marina Büchert und Dirk Schwidom, für ihre Unterstützung, die schöne Arbeitsatmosphäre und zahlreichen Anregungen danken. Yee-haw!!

Den von mir betreuten Studentinnen und Studenten Vera Leitmann, Kim Heymann, Sebastian Tschersich, Beatrice Jürs, Henning Behnken, Dirk Schwidom, Dorothee Hölting, Dustin Metz und Sören Becker, die mich im Rahmen ihrer Forschungs- und Schwerpunktpraktika unterstützt haben, danke ich für ihre engagierte Mitarbeit.

Allen Mitarbeitern der Service-Abteilungen möchte ich für ihre Hilfsbereitschaft und gute Zusammenarbeit danken. Für die Unterstützung bei der Auswertung der Röntgenstrukturanalysen möchte ich mich bei Michael Schmidt und Prof. Dr. Ulrich Behrens bedanken. Bei Christian Fowelin bedanke ich mich für die zahlreichen Computer-Tipps.

Für die Polymerisation von Ethylen bedanke ich mich bei Dr. Sascha Rulhoff und Prof. Dr. Walter Kaminsky. Bei Prof. Dr. Paul Bednarski von der Universität Greifswald bedanke ich mich für die Untersuchungen hinsichtlich der cytotoxischen Aktivität.

Dr. Björn Zeysing und Dr. Christian Sperger danke ich für die Korrekturlesung dieser Arbeit.

Last but not least möchte ich mich bei meinen Eltern und Björn bedanken, die mir durch ihre stetige Unterstützung erst die Anfertigung dieser Arbeit ermöglicht haben. Vielen Dank!

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Untersuchungen zu Übergangsmetall-Monosaccharid-Komplexen	2
1.2	Monosaccharide als Liganden in katalytisch aktive Übergangsmetall-Komplexe	8
<b>2</b>	<b>Zielsetzung</b>	<b>12</b>
<b>3</b>	<b>Synthesen</b>	<b>15</b>
3.1	Darstellung der Monosaccharide	15
3.1.1	Selektive Schützung der Hydroxygruppen des Methyl-D-glucopyranosids ( <b>2–4</b> )	15
3.1.2	Synthese von Methoxyethyl-4,6-O-benzyliden-D-glucopyranosid ( <b>5a, 5b</b> )	17
3.1.3	Synthese von Methyl-4,6-O-benzyliden- $\alpha$ -D-allopyranosid ( <b>6</b> )	18
3.2	Synthese der Monosaccharid-Titan-Komplexe	19
3.2.1	Darstellung und Charakterisierung von $[(Cp^*TiCl)-\mu-(\beta-MeBnGlu)]_2$ ( <b>8</b> )	20
3.2.2	Darstellung und Charakterisierung von $[(Cp^*TiCl)-\mu-(\beta-MeNapGlu)]_2$ ( <b>9</b> )	23
3.2.3	Darstellung und Charakterisierung von $[(Cp^*TiMe)-\mu-(\beta-MeBnGlu)]_2$ ( <b>10</b> )	24
3.2.4	Darstellung und Charakterisierung von $[(Cp^*Ti-\mu-(\alpha-MEBnGlu))_2\mu-O]$ ( <b>11</b> ) und $[(Cp^*TiCl)-\mu-(\alpha-MEBnGlu)]_2$ ( <b>12</b> )	26
3.2.5	Darstellung und Charakterisierung von $[CpTiCl_2(\alpha-MeBzBnGlu)]$ ( <b>13</b> )	30
3.2.6	Darstellung und Charakterisierung von $[(CpTiCl_2)_2-\mu-(\alpha-MeBnAll)]$ ( <b>14</b> )	32
3.3	Synthese der chiralen Organotitanverbindung $[(MCp)_2TiMe_2]$ ( <b>17</b> )	33
<b>4</b>	<b>Diskussion der Molekülstrukturen</b>	<b>37</b>
4.1	Strukturaufklärung der dargestellten Verbindungen <b>8, 9, 11, 12, 13</b> und <b>14</b>	38
4.2	Vergleich der Molekülstrukturen der verschiedenen dargestellten Titan-Monosaccharid-Komplexe	46
<b>5</b>	<b>Anwendungsmöglichkeiten von Organotitankomplexen</b>	<b>60</b>
5.1	Untersuchung zur cytotoxischen Aktivität der Verbindung $[(Cp^*TiCl)-\mu-(\beta-MeBnGlu)]_2$ ( <b>8</b> )	61
5.2	Polymerisation von Olefinen	65

5.2.1	Anwendung von $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\beta\text{-MeBnGlu})]_2$ ( <b>8</b> ) für die Polymerisation von Olefinen	67
5.3	Katalytische Hydroaminierung	71
5.3.1	Hydroaminierungs-Katalysatoren der Gruppe 4	72
5.3.1.1	Intermolekulare Hydroaminierung	73
5.3.1.2	Intramolekulare Hydroaminierung	76
5.3.2	Darstellung von Aminoalkenen für Hydroaminierungsreaktionen	83
5.3.3	Anwendung von $[(\text{Cp}^*\text{TiMe})-\mu-(\beta\text{-MeBnGlu})]_2$ ( <b>10</b> ) für die Hydroaminierung von Aminoalkenen	84
5.3.3.1	Hydroaminierung sekundärer Aminoalkene	85
5.3.3.2	Hydroaminierung primärer Aminoalkene	93
5.3.3.3	Vorschläge zum Reaktionsmechanismus der Hydroaminierungsreaktion mit $[(\text{Cp}^*\text{TiMe})-\mu-(\beta\text{-MeBnGlu})]_2$ ( <b>10</b> ) als Katalysatorvorstufe	94
5.3.4	Anwendung von $[(\text{MCp})_2\text{TiMe}_2]$ ( <b>17</b> ) für die Hydroaminierung von Aminoalkenen	99
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>106</b>
6.1	Summary	109
<b>7</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>112</b>
7.1	Darstellung der Organometall-Ausgangsverbindungen	114
7.2	Darstellung der Kohlenhydrat-Derivate	115
7.3	Darstellung der Amine	123
7.4	Darstellung der Organotitan-Kohlenhydrat-Verbindungen	128
7.5	Darstellung der chiralen Verbindung $[(\text{MCp})_2\text{TiMe}_2]$	136
7.6	Polymerisation von Ethylen mit Verbindung $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\beta\text{-MeBnGlu})]_2$	139
7.7	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur katalytischen intramolekularen Hydroaminierung im NMR-Maßstab	140
7.8	Sicherheitsdaten verwendeter Chemikalien	142
<b>8</b>	<b>Literatur</b>	<b>144</b>

<b>9</b>	<b>Anhang</b>	<b>152</b>
9.1	Kristallographische Daten	152
9.1.1	Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $[(Cp^*TiCl)-\mu-(\beta-MeBnGlu)]_2$ ( <b>8</b> )	152
9.1.2	Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $[(Cp^*TiCl)-\mu-(\beta-MeNapGlu)]_2$ ( <b>9</b> )	153
9.1.3	Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $[(Cp^*Ti-\mu-(\alpha-MEBnGlu))_2\mu-O]$ ( <b>11</b> )	154
9.1.4	Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $[(Cp^*TiCl)-\mu-(\alpha-MEBnGlu)]_2$ ( <b>12</b> )	155
9.1.5	Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $[CpTiCl_2(\alpha-MeBzBnGlu)]$ ( <b>13</b> )	156
9.1.6	Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $[(CpTiCl_2)_2-\mu-(\alpha-MeBnAl)]$ ( <b>14</b> )	157

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Anteil der nachwachsenden Rohstoffe für die chemische Industrie [1].	1
Abbildung 2:	Glucose als (a) reduzierendes und (b) nicht-reduzierendes Kohlenhydrat [9].	3
Abbildung 3:	Struktur von (dppp)Pt(3,4-D-mannitolat) [13].	5
Abbildung 4:	Der Arabinosato-Palladium-Komplex [(en) <sub>2</sub> Pd <sub>2</sub> (β-D-Arap1,2,3,4H <sub>4</sub> )] ( <b>D</b> ) [18]	6
Abbildung 5:	Der Galactopyranosidato-Rhenium-Komplex [(tpb)ReO(Me-β-D-Galp-3,4H <sub>2</sub> )] [20].	6
Abbildung 6:	Kohlenhydrat-Liganden für die Pd-katalysierte asymmetrische allylische Substitution [27, 28].	10
Abbildung 7:	Die dargestellten Verbindungen (a) [(CpTiCl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -μ-(β-MeBnGlu)] und (b) [(Cp*TiCl)-μ-(β-MeBnGlu)] <sub>2</sub> .	12
Abbildung 8:	Derivate des Glucopyranosids für die Komplexbildung mit CpTi-Einheiten.	13
Abbildung 9:	(a) Derivatisiertes α-Allopyranosid; (b) α-Glucopyranosid mit 2-Methoxyethyl an C1.	13
Abbildung 10:	<sup>1</sup> H-NMR-Spektren der Verbindungen <b>2b</b> und <b>8</b> in CDCl <sub>3</sub> .	22
Abbildung 11:	<sup>1</sup> H-NMR-Spektren der Verbindungen <b>8</b> und <b>10</b> in C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> .	25
Abbildung 12:	Ausschnitte der <sup>1</sup> H-NMR-Spektren der Verbindungen <b>5a</b> , <b>11</b> und <b>12</b> in CDCl <sub>3</sub> .	29
Abbildung 13:	Ausschnitte der <sup>1</sup> H-NMR-Spektren von <b>4a</b> und <b>13</b> in CDCl <sub>3</sub> .	31
Abbildung 14:	Newman Projektion von (a) α-MeBnGluH <sub>2</sub> und (b) α-MeBnAlH <sub>2</sub> .	32
Abbildung 15:	<sup>1</sup> H-NMR-Spektren der Verbindungen <b>15</b> , <b>16</b> und <b>17</b> in C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> .	36
Abbildung 16:	ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von [(Cp*TiCl)-μ-(β-MeBnGlu)] <sub>2</sub> ( <b>8</b> ).	39
Abbildung 17:	Blick auf die Kavität von [(Cp*TiCl)-μ-(β-MeBnGlu)] <sub>2</sub> ( <b>8</b> ).	40
Abbildung 18:	ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von [(Cp*TiCl)-μ-(β-MeNapGlu)] <sub>2</sub> ( <b>9</b> ).	41
Abbildung 19:	Blick auf die Kavität der Verbindung <b>9</b> .	41
Abbildung 20:	ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von [(Cp*Ti-μ-(α-MEBnGlu)) <sub>2</sub> μ-O] ( <b>11</b> ).	42
Abbildung 21:	ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von [(Cp*TiCl)-μ-(α-MEBnGlu)] <sub>2</sub> , ( <b>12</b> ).	43
Abbildung 22:	Blick auf die Kavität der Verbindung [(Cp*TiCl)-μ-(α-MEBnGlu)] <sub>2</sub> ( <b>12</b> ).	44

Abbildung 23:	ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von [CpTiCl <sub>2</sub> ( $\alpha$ -MeBzBnGlu)] ( <b>13</b> ).	44
Abbildung 24:	ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von [(CpTiCl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - $\mu$ -( $\alpha$ -MeBnAll)] ( <b>14</b> ).	45
Abbildung 25:	ORTEP-Darstellung der Cp*TiCl(MeNapGlu)-Einheit der Verbindung <b>9</b> .	49
Abbildung 26:	Organotitankomplexe mit einer Ti-O-Ti-Bindung.	50
Abbildung 27:	ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von [(CpTiCl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>2</sub> C <sub>2</sub> Me <sub>4</sub> ] ( <b>O</b> ) [88].	53
Abbildung 28:	ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von [Cp <sub>2</sub> Ti(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )Cl] ( <b>P</b> ) [88].	54
Abbildung 29:	ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von [(Cp*TiCl)- $\mu$ -( $\alpha$ -MeBnGal)] <sub>2</sub> ( <b>Q</b> ) [92].	56
Abbildung 30:	ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von [Cp*TiCl( $\mu$ - $\eta$ <sup>1</sup> , $\eta$ <sup>1</sup> -2-CF <sub>3</sub> -dpbd)] <sub>2</sub> ( <b>R</b> ) [93].	57
Abbildung 31:	Platin(II)-Verbindungen mit Amino-Glucose-Liganden [100, 101].	61
Abbildung 32:	Darstellung der cytotoxisch Aktiven Titanocene <b>C</b> [107], <b>X</b> und <b>Y</b> [105] und die IC <sub>50</sub> -Werte der LLC-PK Zelllinie.	62
Abbildung 33:	Schematische Darstellung von den Tryprostatine A und B und Etoposid.	62
Abbildung 34:	Gelpermeationschromatogramme der Polymere A und B.	69
Abbildung 35:	Neutraler Zr(IV)-Komplex als Katalysatorvorstufe [149].	78
Abbildung 36:	Zirconium-Amidat <b>X</b> für die intramolekulare Hydroaminierung [156].	82
Abbildung 37:	Katalysatorvorstufen für die intramolekulare Hydroaminierung von Scott ( <b>I</b> , [148]), Hultzsch ( <b>IX</b> , [150]), Schafer ( <b>X</b> , [156]) und aus dieser Arbeit <b>10</b> .	85
Abbildung 38:	Cyclisierende Hydroaminierung von <b>S4</b> mit <b>10</b> /[PhNMe <sub>2</sub> H][B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ]: (◆) 5 mol% (bezogen auf das eingesetzte Aminoalken) bei 95 °C in Benzol-d <sub>6</sub> ; (■) 10 mol% bei 100 °C in Toluol-d <sub>8</sub> ; (▲) 100 mol% bei 110 °C in Toluol-d <sub>8</sub> .	88
Abbildung 39:	Ausschnitt des <sup>1</sup> H-NMR-Spektrums der Hydroaminierung von <b>S8</b> mit <b>10</b> in Gegenwart von [PhNMe <sub>2</sub> H][B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ] (33 mol%) in Toluol-d <sub>8</sub> bei 100 °C.	90
Abbildung 40:	Ausschnitt des <sup>1</sup> H-NMR-Spektrums der Hydroaminierung von <b>S8</b> zu <b>P8</b> nach der Zugabe von Mosher's Säure in CDCl <sub>3</sub> bei RT.	91
Abbildung 41:	Ausschnitt des <sup>1</sup> H-NMR-Spektrums der Hydroaminierung von <b>S4</b> zu <b>P4</b> nach der Zugabe von Mosher's Säure in CDCl <sub>3</sub> bei -20 °C.	92
Abbildung 42:	Beispiele von achiralen und chiralen Lanthanoid-Katalysatoren für die intramolekulare Hydroaminierung [61].	99
Abbildung 43:	Intramolekulare Hydroaminierung von <b>S5</b> zu <b>P5</b> mit <b>17</b> als Katalysatorvorstufe und einem Substrat/Katalysator-Verhältnis von 1:1.	102

## Schemaverzeichnis

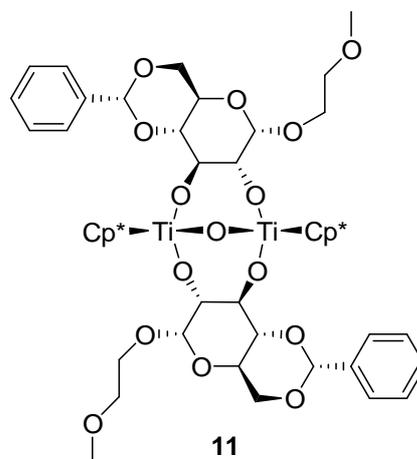
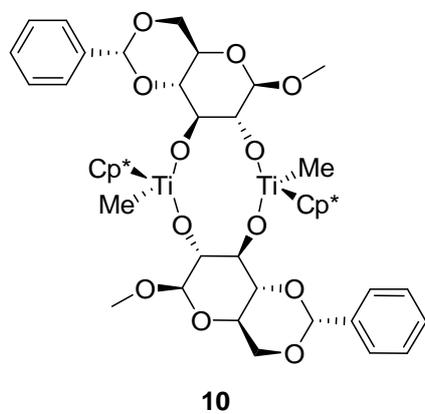
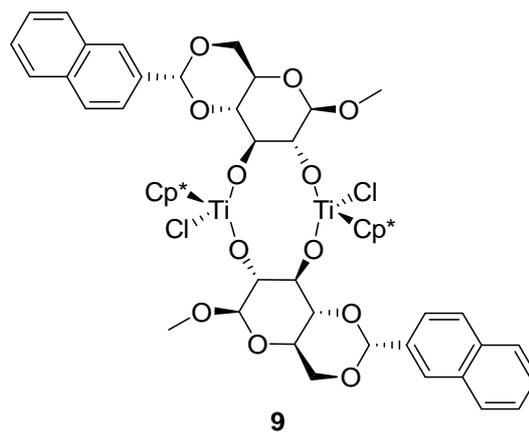
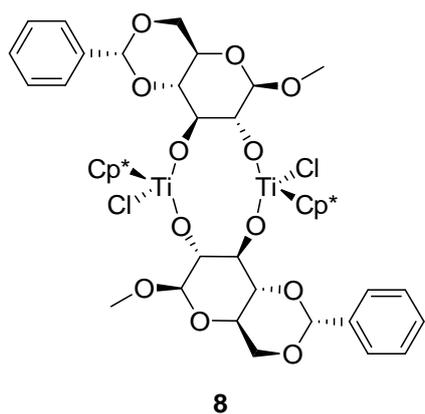
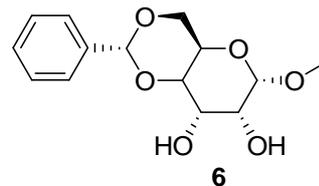
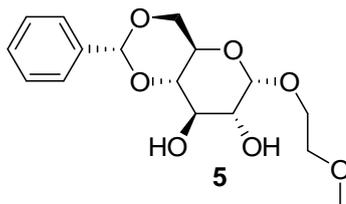
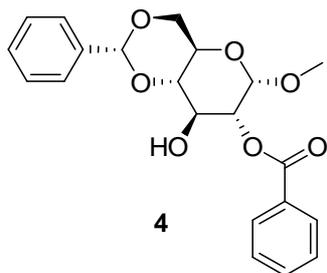
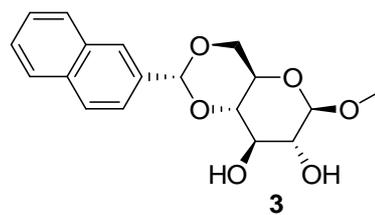
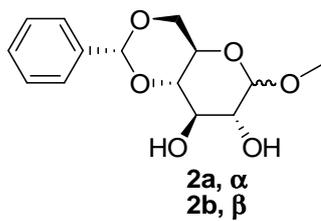
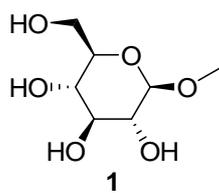
Schema 1:	Enantioselektive Darstellung eines Alkohols mit Hilfe einer chiralen Organotitanverbindung mit modifizierten Monosaccharid-Liganden [11].	4
Schema 2:	Reaktionsweg zur Darstellung eines Pt(IV)-Kohlenhydrat-Komplexes <b>C</b> [17].	5
Schema 3:	Reaktionsweg zur Darstellung eines Zirconocen-Glucopyranosid-Komplexes [21].	7
Schema 4:	Darstellung eines Titanocen-Glucopyranosid-Komplexes [22].	8
Schema 5:	Enantioselektive Addition katalysiert durch einen Ti(IV)-Mannitol-Komplex [23].	9
Schema 6:	Pd-katalysierte Allylierung mit Kohlenhydrat-Liganden [27, 28].	10
Schema 7:	Reaktionsweg zur Darstellung der Pauson-Khand-Produkte mittels einer derivatisierten Cyclopentadien-Verbindung [30].	11
Schema 8:	Reaktionsweg zur Derivatisierung der Glucopyranosidato-Liganden.	16
Schema 9:	Reaktionsweg zur Darstellung von Methoxyethyl-4,6-O-benzyliden-D-glucopyranosid (MEBnGluH <sub>2</sub> , <b>5</b> ).	18
Schema 10:	Reaktionsweg zur Darstellung des Allopyranosids für Koordinationsreaktionen.	19
Schema 11:	Reaktionsweg zur Darstellung von <b>7</b> aus der Arbeit von <i>Jessen</i> [31].	20
Schema 12:	Reaktionsweg zur Darstellung von [(Cp*TiCl)-μ-(β-MeBnGlu)] <sub>2</sub> ( <b>8</b> ).	21
Schema 13:	Reaktionsweg zur Darstellung von [(Cp*TiCl)-μ-(β-MeNapGlu)] <sub>2</sub> ( <b>9</b> ).	23
Schema 14:	Reaktionsweg zur Darstellung von [(Cp*TiMe)-μ-(β-MeBnGlu)] <sub>2</sub> ( <b>10</b> ).	24
Schema 15:	Verhalten der Ethoxy-Gruppe der Verbindung L in Lösung [52].	26
Schema 16:	Mögliche Koordination eines hemilabilen Liganden an das Titanatom	27
Schema 17:	Reaktionswege zur Darstellung von [(Cp*Ti-μ-(α-MEBnGlu)) <sub>2</sub> μ-O] ( <b>11</b> ) und [(Cp*TiCl)-μ-(α-MEBnGlu)] <sub>2</sub> ( <b>12</b> ).	28
Schema 18:	Reaktionsweg zur Darstellung von [CpTiCl <sub>2</sub> (α-MeBzBnGlu)] ( <b>13</b> ).	30
Schema 19:	Reaktionsweg zur Darstellung von [(CpTiCl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -μ-(α-MeBnAlI)] ( <b>14</b> ).	33
Schema 20:	Reaktionsweg zur Darstellung der Verbindungen <b>15</b> , <b>16</b> und <b>17</b> .	35
Schema 21:	Aktivierung eines Metallocens durch MAO.	66
Schema 22:	Mit einem (a) Boran [119] und (b) Borat [120] stabilisierte Titanocen-Spezies.	66
Schema 23:	Reaktionsschema zur Polymerisation von Ethylen mit <b>8</b> und MAO.	67
Schema 24:	Intermolekulare (1) und intramolekulare (2) Hydroaminierungsreaktionen.	71
Schema 25:	Intermolekulare Hydroaminierung von Diphenylacetylen mit 2,6-Dimethylanilin in Gegenwart eines Zr-Katalysators [142].	73

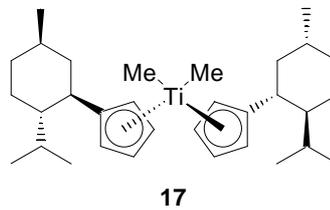
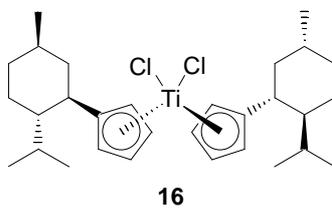
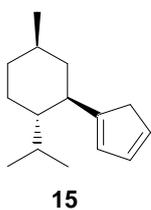
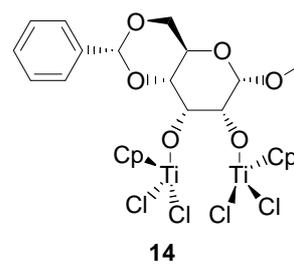
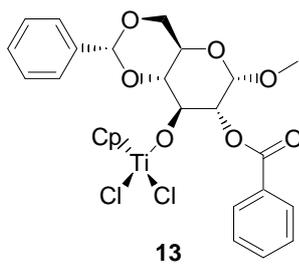
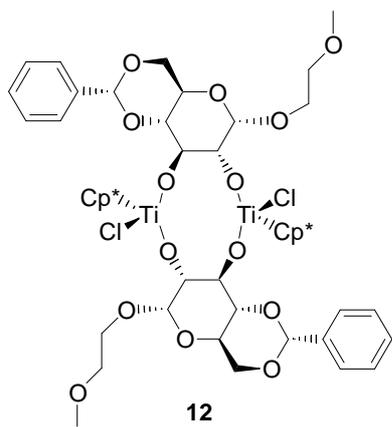
Schema 26:	Intermolekulare Hydroaminierung von Anilin mit Diphenylacetylen in Gegenwart von $[\text{Cp}_2\text{TiMe}_2]$ als Katalysator mit anschließender Reduktion [99].	73
Schema 27:	Reaktionsmechanismus der intermolekularen Hydroaminierung nach <i>Doye</i> [143].	74
Schema 28:	Intermolekulare Hydroaminierung von Diphenylacetylen mit <i>n</i> -Propylamin in Gegenwart von $[\text{Cp}^*_2\text{TiMe}_2]$ als Katalysator mit anschließender Reduktion [144].	75
Schema 29:	Intermolekulare Hydroaminierung von Anilin mit Diphenylacetylen in Gegenwart von $[\text{Cp}_2\text{TiMe}_2]$ im Mikrowellenofen mit anschließender Reduktion [145].	75
Schema 30:	Schematische Darstellung der intramolekularen Hydroaminierung.	76
Schema 31:	Intramolekulare Hydroaminierung von einem $\delta$ -Aminoalkin [146].	76
Schema 32:	Darstellung von (-)-Monomorin [147].	77
Schema 33:	Reaktionsmechanismus für die intramolekulare Hydroaminierung/Cyclisierung nach <i>Hultzs</i> [150].	80
Schema 34:	Intramolekulare Hydroaminierungsreaktionen mit X und einem primären bzw. sekundären Amin [156].	82
Schema 35:	Darstellung der Amin-Substrate <b>S5</b> und <b>S8</b> [159].	83
Schema 36:	Darstellung der Amin-Substrate <b>S1</b> , <b>S4</b> [150] und <b>S9</b> [161].	84
Schema 37:	Umsetzung des cyclischenamins <b>P8</b> mit Mosher's Säure zur Darstellung von Diastereomeren.	91
Schema 38:	Versuch der Umsetzung von <b>S5</b> mit Komplex <b>10</b> als Katalysatorvorstufe.	94
Schema 39:	Möglicher Reaktionsweg zur intramolekularen Hydroaminierungsreaktion mit <b>10</b> als Katalysatorvorstufe.	95
Schema 40:	Möglicher Reaktionsweg der Hydroaminierung sekundärer Aminoalkene mit <b>10</b> in Gegenwart von $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ in Anlehnung an den postulierten Mechanismus von <i>Hultzs</i> [150].	97
Schema 41:	Umsatz von Dimethyltitanocen mit 2,6-Dimethylanilin und anschließender Abfangreaktion der Titan-Imido-Verbindung mit Pyridin [163].	103
Schema 42:	Reaktion von Dimethyl-( <i>S,S</i> )-ethylenbis-(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)titan(IV) mit Aminen zu Titan(Amido)(Imido)-Verbindungen [164].	103
Schema 43:	Mögliche reversible $\beta$ -Hydrid-Eliminierung an einem Titanocen-Derivat.	104

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Typische Bindungslängen von M-C-, M-O- und M-Cl-Bindungen in Komplexen	37
Tabelle 2:	Vergleich ausgewählter Bindungslängen [pm] der Komplexe <b>8</b> , <b>9</b> , <b>11</b> , <b>12</b>	47
Tabelle 3:	Vergleich ausgewählter Bindungswinkel [°] der Komplexe <b>8</b> , <b>9</b> , <b>11</b> , <b>12</b>	48
Tabelle 4:	Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] der Verbindung <b>11</b>	50
Tabelle 5:	Vergleich ausgewählter Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von Verbindungen <b>13</b> und <b>14</b>	51
Tabelle 6:	Vergleich ausgewählter Strukturparameter von Titan-Komplexen	55
Tabelle 7:	Ausgewählte Bindungslängen und –winkel der Verbindungen <b>8</b> , <b>9</b> , <b>12</b> , <b>Q</b> und <b>R<sup>a</sup></b>	58
Tabelle 8:	IC <sub>50</sub> -Werte von [(Cp*TiCl)-μ-(β-MeBnGlu)] <sub>2</sub> ( <b>8</b> ) in verschiedenen Krebszelllinien im Vergleich zu Cisplatin und Etoposid.	63
Tabelle 9:	Molekulargewichtsverteilung der gebildeten Polymere A und B mit unterschiedlicher Ethylenkonzentration.	68
Tabelle 10:	Intramolekulare Hydroaminierungsreaktionen katalysiert durch <b>I</b> [148].	78
Tabelle 11:	Ausgewählte Gruppe 4 Metallocene als Katalysatoren für die Hydroaminierung/Cyclisierung von sekundären Aminoalkenen.	79
Tabelle 12:	Ausgewählte Hydroaminierungs/Cyclisierungs-Reaktionen	81
Tabelle 13:	Durchgeführte intramolekulare Hydroaminierungsreaktionen mit verschiedenen Aminoalken-Substraten	86
Tabelle 14:	Vergleich der Hydroaminierung von <b>S5</b> zu <b>P5</b> durch unterschiedliche Katalysatoren	93
Tabelle 15:	Katalytische intramolekulare Hydroaminierung von Aminopent-4-en und 2,2-Dimethyl-1-aminopent-4-en mit einer chiralen Lanthanocen-Verbindung [61]	100
Tabelle 16:	Katalytische intramolekulare Hydroaminierung von 2,2-Diphenyl-4-pentenylamin ( <b>S5</b> ) und <i>N</i> -Benzyl-2,2-Diphenyl-4-pentenylamin ( <b>S8</b> ) in Toluol-d <sub>8</sub> mit einer chiral-modifizierten Titanocen-Verbindung	101
Tabelle 17:	Zusammenfassung der Ergebnisse der intramolekularen Hydroaminierungsreaktionen	108

## Verbindungsverzeichnis





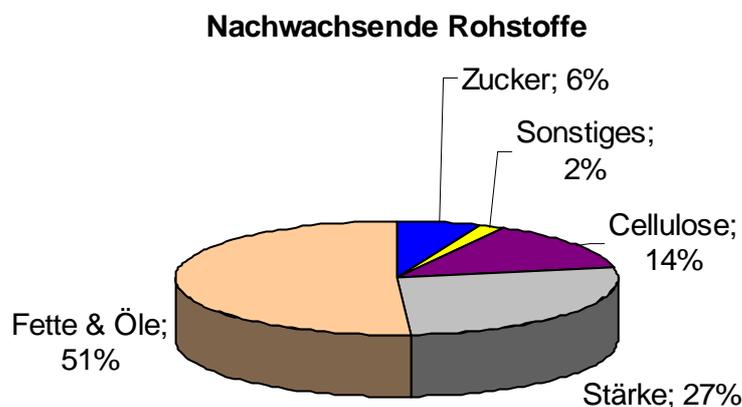
## Abkürzungsverzeichnis

All	Allose
$B(C_6F_5)_3$	Tris(pentafluorophenyl)boran
Bn	Benzyliden
Bz	Benzoyl
Cp	Cyclopentadienyl
$CpTiCl_3$	Cyclopentadienyltitantrichlorid
$Cp^*$	Pentamethylcyclopentadienyl
$Cp^*TiCl_3$	Pentamethylcyclopentadienyltitantrichlorid
d	Dublett
DAG	Diacetonglucose
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
dppp	1,3-Bis(diphenylphosphino)propan
EE	Ethylacetat
ee	Enantiomerenüberschuss
en	Ethylendiamin
FAB	Fast Atom Bombardment
Glu	Glucose
$IC_{50}$	Inhibitory concentration
Hz	Hertz
$J$	Kopplungskonstante
m	Multipllett
MCpH	Menthylcyclopentadien
$[(MCp)_2TiCl_2]$	Bis $\{\eta^5\{(1R,2S,5R)\text{-5-methyl-2-[prop-2-yl]-cyclohex-1-yl}\}$ cyclopentadienyl $\}$ -titandichlorid
$[(MCp)_2TiMe_2]$	Dimethyl-bis $\{\eta^5\{(1R,2S,5R)\text{-5-methyl-2-[prop-2-yl]-cyclohex-1-yl}\}$ cyclopentadienyl $\}$ -titan
ME	Methoxyethyl
MEBnGlu $H_2$	Methoxyethyl-4,6- <i>O</i> -benzyliden-D-glucopyranosid
Me	Methyl
MeBnAlI $H_2$	Methyl-4,6- <i>O</i> -benzyliden- $\alpha$ -D-allopyranosid
MeBnGlu $H_2$	Methyl-4,6- <i>O</i> -benzyliden- $\beta$ -D-glucopyranosid
MeBzBnGlu $H_2$	Methyl-2- <i>O</i> -benzoyl-4,6- <i>O</i> -benzyliden- $\alpha$ -D-glucopyranosid
Moshers Säure	( <i>R</i> )-(+)- $\alpha$ -Methoxy- $\alpha$ -(trifluoromethyl)phenyllessigsäure
Nap	Naphthyl-2'-methyliden
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
$iPr$	Isopropyl

PE	Petrolether 50/70
Ph	Phenyl
[PhNHMe <sub>2</sub> ][B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ]	Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat
pm	Picometer
<i>p</i> -TSOH	<i>para</i> -Toluolsulfonsäure
ppm	parts per million
PPTS	Pyridinium- <i>para</i> -toluolsulfonat
R <sub>f</sub>	Retentionsfaktor
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
t	Triplett
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
THF	Tetrahydrofuran
TiCl <sub>4</sub>	Titantetrachlorid
δ	Chemische Verschiebung
VT	Variable Temperatur

# 1 Einleitung

Die Nutzung nachwachsender Rohstoffe hat in der Chemie eine lange Tradition. Bis 1930 wurden Kunststoffe (Gummi, Vulkanfiber, Celluloid, Galalith) ausschließlich aus nachwachsenden Rohstoffen erzeugt. Seitdem werden diverse Kunststoffe auf der Basis von Erdöl als Ausgangsmaterial hergestellt. Auf Grund der begrenzten Erdöl-Reserven verwendet die chemische Industrie jedoch wieder vermehrt nachwachsende Rohstoffe zur Herstellung von Kunststoffen. Die Rohstoffe in Form von Ölen, Fetten, Zucker, Stärke und Cellulose sind mit etwa 2.3 Mio. Tonnen stark an diesem Trend beteiligt [1]. Dies entspricht 10 Prozent des Gewichtsanteils und 20 Prozent des Wertes aller verwendeten Rohstoffe. Der prozentuale Anteil der verschiedenen nachwachsenden Rohstoffe ist in Abbildung 1 dargestellt.



**Abbildung 1:** Anteil der nachwachsenden Rohstoffe für die chemische Industrie [1].

Die bereits realisierten oder in verschiedenen fortgeschrittenen Entwicklungsstadien befindlichen Anwendungsgebiete nachwachsender Rohstoffe sind sehr vielfältig. Vor allem Kohlenhydrate eignen sich für diverse Anwendungsbereiche. So wird zum Beispiel Cellulose industriell zur Herstellung von Papier und Textilien verwendet. In der medizinischen Forschung wird für die Entwicklung neuer Medikamente der Zusammenhang zwischen Kohlenhydrateil der Zellmembranen und pharmakologischen und cytotoxischen Aktivitäten ausgenutzt. In den letzten Jahren wurden in der chemischen Forschung Derivate der Monosaccharide mit verschiedenen Übergangsmetallverbindungen umgesetzt und für katalytische Reaktionen verwendet [2, 3].

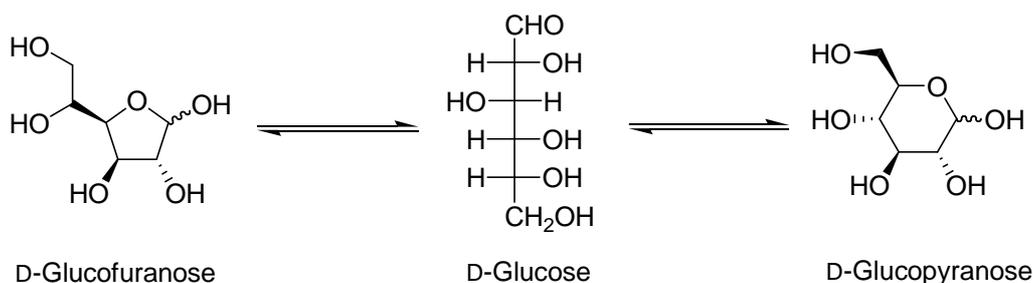
Auf dem Gebiet der metallorganischen Chemie scheint das Potenzial von Kohlenhydraten als Liganden bei weitem nicht genutzt, denn es gibt bislang nur sehr wenige Übergangsmetallkomplexe mit Liganden aus Derivaten der D-Glucose, dem bedeutendsten Monosaccharid [4, 5]. Kohlenhydrate wie das Monosaccharid Glucose oder Disaccharid Saccharose bieten viele Koordinationsmöglichkeiten. Bisher existiert jedoch nur wenig Information, in welcher Weise diese chiralen Auxiliare mit einem Metall reagieren [6].

Dagegen ist der Einsatz metallorganischer Komplexe mit anderen chiralen Liganden in der enantioselektiven Synthese schon länger ein intensiv bearbeitetes Forschungsgebiet. Das große natürliche Vorkommen zusammen mit der geringen Toxizität prädestinieren Titan als frühes Übergangsmetall oft für chirale und achirale Modifikationen von Kohlenstoff-Nucleophilen, als chirale Lewis-Säure für stereoselektive Diels-Alder-Reaktionen, für asymmetrische Epoxidierungen [7] oder als Katalysator für stereoreguläre Polymerisationen [8]. Der Einsatz von Kohlenhydrat-Verbindungen mit Titan als Zentralatom für enantioselektive Synthesen bedingt jedoch weitere Untersuchungen über die Komplexbildungseigenschaften von Kohlenhydraten als Liganden.

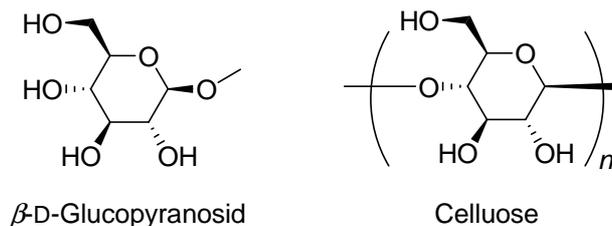
## 1.1 Untersuchungen zu Übergangsmetall-Monosaccharid-Komplexen

Eine Ursache für die geringe Kenntnis über Monosaccharid-Metall-Komplexe liegt in den stark unterschiedlichen Eigenschaften der verschiedenen Kohlenhydrate. Zu unterscheiden sind zum Beispiel reduzierende und nicht-reduzierende Kohlenhydrate. Die Strukturen der verschiedenen Konfiguration der Glucose sind in Abbildung 2 dargestellt [9].

Halbacetale als reduzierende Kohlenhydrate befinden sich in Lösung im Gleichgewicht mit ihrer offenkettigen Form und können oxidiert werden (Abbildung 2a). Sie besitzen somit eine höhere Reaktivität als nicht-reduzierende Kohlenhydrat-Derivate wie z. B. Glucoside und Cellulose (Abbildung 2b). Weiterhin können reduzierende Monosaccharide als Furanoside (fünfgliedrigen Ring) oder Pyranoside (sechsgliedrigen Ring) vorliegen. Es kann bislang nicht genau vorhergesagt werden aus welcher Konfiguration ein Monosaccharid mit einem Metallfragment zu einem Komplex reagiert. In solchen Reaktionen kann die Selektivität der gebildeten Verbindungen nicht gesteuert werden. In den nicht-reduzierenden Kohlenhydraten ist durch die festgelegte Konfiguration die Lage der Atome vorgegeben. Die freien Hydroxy-Gruppen bieten dennoch bis zu vier Koordinationsstellen für das Metall. Durch Einführung geeigneter Schutzgruppen werden die Bindungsstellen für ein zu koordinierendes Metall gesteuert.



a) reduzierende Kohlenhydrate

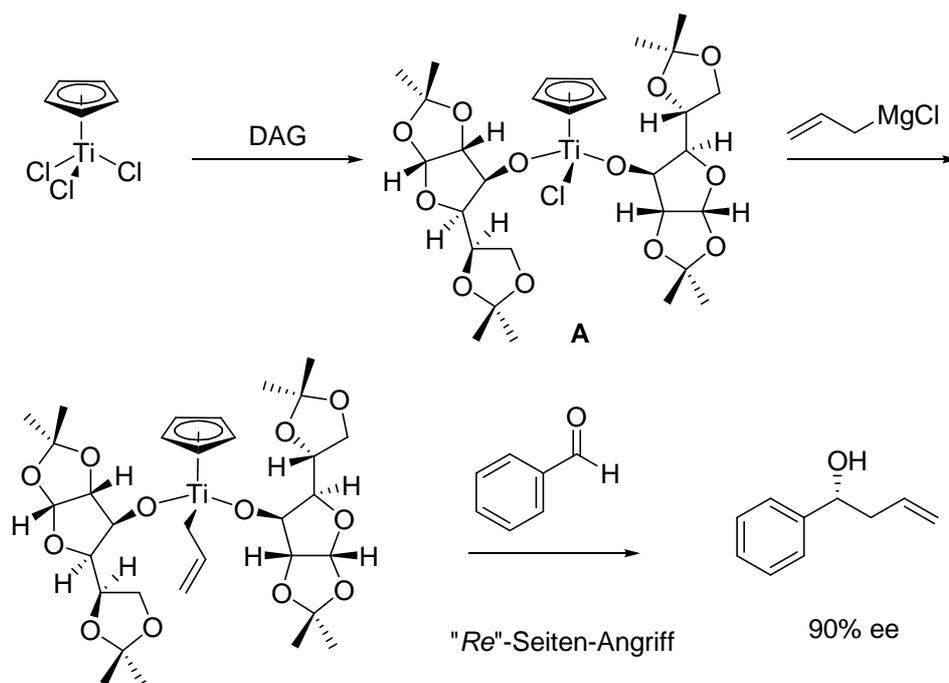


b) nicht-reduzierende Kohlenhydrate

**Abbildung 2:** Glucose als (a) reduzierendes und (b) nicht-reduzierendes Kohlenhydrat [9].

Obwohl einige Beispiele von reduzierenden und nicht-reduzierenden Kohlenhydraten als Liganden für metallorganische Komplexe mit späten Übergangs- oder Hauptgruppenmetallen bekannt sind [3, 10], gibt es weitaus weniger Beispiele für Monosaccharid-Komplexe mit einem frühen Übergangsmetall als Zentralatom. Auf diesem Gebiet gelang *Riediker* und *Duthaler* 1989 erstmals die Synthese eines Organotitankomplexes mit Monosaccharid-Liganden, der in der enantioselektiven Synthese von Alkoholen erfolgreich eingesetzt wurde. Durch Umsetzung von Cyclopentadienyltitantrichlorid ( $[\text{CpTiCl}_3]$ ) mit dem nicht-reduzierenden Zucker 1,2:5,6-Di-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-glucofuranose (Diacetonglucose, DAG) in Gegenwart von Triethylamin ( $\text{NEt}_3$ ) konnte ein stabiles Dialkoxy(chlorido)cyclopentadienyltitanat (**A**) erhalten werden [11] (Schema 1). Durch selektive Schützung der Glucofuranose als Diacetonglucose stand nur eine Hydroxyfunktion zur Koordination an das Titanatom zur Verfügung.

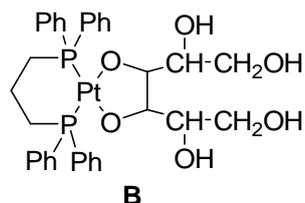
Der chirale Titan-Komplex **A**, in dem der Chloridoligand gegen ein Kohlenstoffnucleophil ausgetauscht werden kann, ist für die enantioselektive Übertragung von Allylgruppen auf Aldehyde geeignet. Die Reaktion von **A** mit Allylmagnesiumchlorid führt zum Allyltitan-Komplex, der *in situ* mit einem Aldehyd umgesetzt wird. Eine Addition an der *Re*-Seite liefert den Homoallylalkohol in 85%iger Ausbeute mit einem Enantiomerenüberschuss (ee) von 90%.



**Schema 1:** Enantioselektive Darstellung eines Alkohols mit Hilfe einer chiralen Organotitanverbindung mit modifizierten Monosaccharid-Liganden [11].

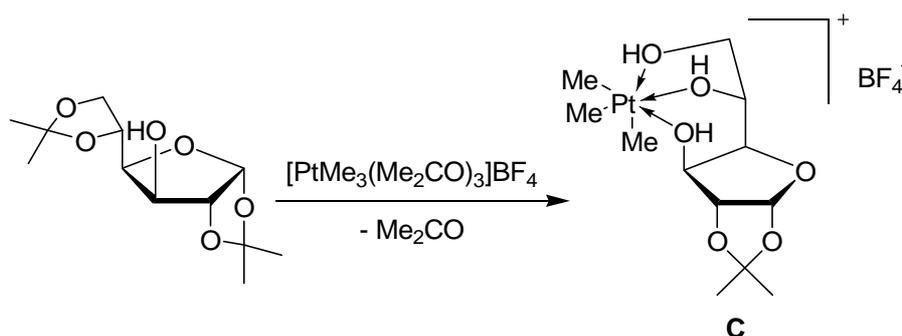
Da Verbindung **A** in stöchiometrischen Mengen zugesetzt werden muss, um Benzaldehyd zum entsprechenden Alkohol umsetzen zu können, dient **A** lediglich als chirales Hilfsreagenz. Für einen gezielten Einsatz von Übergangsmetall-Kohlenhydrat-Komplexen zur Katalyse organischer Synthesen ist es sinnvoll, zunächst die Wechselwirkungen von Monosacchariden mit unterschiedlichen Übergangsmetallen näher zu untersuchen und zu verstehen. Interessanterweise konzentriert sich die Forschung seit der Veröffentlichung des Titan-Diacetonglucose-Komplexes von *Riediker* und *Duthaler* auf die Darstellung von Kohlenhydrat-Komplexen der späten Übergangsmetalle [3, 12].

Die in allen Kohlenhydraten mehrfach vorhandenen Hydroxy-Einheiten können an verschiedene Metalle koordinieren. Diese charakteristischen Funktionalitäten haben *Andrews* und Mitarbeiter durch regioselektive Komplexbildung von ungeschützten Kohlenhydraten mit Platin(II)-Verbindungen untersucht [13]. Sie haben gezeigt, dass die Umsetzung von Mannitol mit  $(\text{dppp})\text{Pt}(\text{CO}_3)$  ( $\text{dppp}$ : 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan) in Pyridin zu dem entsprechenden 3,4-Diolato-Komplex führt (Abbildung 3). Die Struktur des  $(\text{dppp})\text{Pt}(\text{3,4-D-mannitolat})$ -Komplexes **B** konnte durch eine Einkristallstrukturanalyse bestimmt werden. Aus dieser Analyse geht hervor, dass Mannitol über seine C3- und C4-Sauerstoffatome zu einem 2,5-Dioxaplatinacyclopentanring an das Metall gebunden ist.



**Abbildung 3:** Struktur von (dppp)Pt(3,4-D-mannitolat) [13].

Die Oxidationsstufe des Platins in dem in Abbildung 3 gezeigten Komplex ist +2. Platin(II)-Komplexe wie Cisplatin sind schon länger für ihre Wirkung in der Krebstherapie bekannt [14]. Platin(IV)-Komplexe sind wegen ihrer geringeren Toxizität im Vergleich zu Platin(II)-Verbindungen seit einigen Jahren ebenfalls von medizinischem Interesse. Die Arbeitsgruppe von *Steinborn* hat in einigen Veröffentlichungen in den neunziger Jahren die ersten Platin(IV)-Komplexe mit Kohlenhydratderivaten als Liganden beschrieben [15, 16, 17]. Einer dieser Komplexe ist als Verbindung **C** in Schema 2 dargestellt.



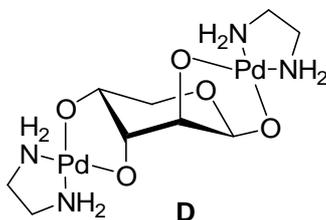
**Schema 2:** Reaktionsweg zur Darstellung eines Pt(IV)-Kohlenhydrat-Komplexes **C** [17].

Durch Umsatz des Platintrimethyltris(aceton)-Komplexes  $fac-[PtMe_3(Me_2CO)_3]BF_4$  mit 1,2:5,6-Di-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-glucofuranose (Diacetonglucose) wurde durch Spaltung einer Isopropylidengruppe und anschließender Koordination der freien Hydroxygruppen mit dem Pt(IV)-Atom der Komplex **C** erhalten. Die Anwendung dieser Verbindung als Pharmazeutikum wurde bisher nicht näher untersucht.

*Klüfers* und *Kunte* haben gezeigt, dass Amin-Palladium-Komplexe mit Aldose reagieren können. Für diese Reaktionen wurden reduzierende Monosaccharide eingesetzt. Dementsprechend wurden Produkte erhalten, in denen die Kohlenhydrate sowohl in der Furanose- als auch Pyranose-Form vorliegen können [18].

Als Vorstufe für die Synthese dieser Komplexe wurde eine wässrige Lösung von  $[(en)Pd(II)(OH)_2]$  (en: Ethylendiamin) eingesetzt. Zwei Äquivalente der Pd-Vorstufe reagieren mit einem Äquivalent der reduzierenden Monosaccharide D-Arabinose, D-Ribose,

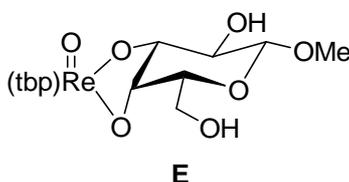
D-Galactose oder *rac*-Mannose unter Bildung von dimetallierten Aldose-Komplexen. Abbildung 4 zeigt eine Palladium-Verbindung mit D-Arabinose (**D**) als Liganden.



**Abbildung 4:** Der Arabinosato-Palladium-Komplex  $[(en)_2Pd_2(\beta\text{-D-Arap1,2,3,4H}_4)]$  (**D**) [18]

In einer kürzlich erschienenen Arbeit wurde von *Klüfers* und Mitarbeitern über die Umsetzung der wässrigen  $[(en)Pd(II)(OH)_2]$ -Vorstufe mit den C<sub>4</sub>-, C<sub>5</sub>- und C<sub>6</sub>-Zucker-Alkoholen Erythritol, D-Threitil, D-Arabitil, Ribitol, Xylitol, Dulcitol und D-Mannitol berichtet [19]. Die Pentitole und Hexitole wurden in der offenkettigen Form eingesetzt. Die gebildeten metallierten Tetraanionen weisen eine freie Hydroxy-Funktion auf und wurden durch intramolekulare Wasserstoffbrücken-Bindungen stabilisiert. Der Bindungsmodus zum Metallatom konnte aber nicht vorhergesagt werden, da eine Mischung aus verschiedenen stabilen Verbindungen gebildet wurde.

Im Zusammenhang mit nicht-reduzierenden Kohlenhydraten haben ebenfalls *Klüfers* und Mitarbeiter die strukturellen und spektroskopischen Eigenschaften von Kohlenhydrat-Rhenium-Komplexen untersucht [20] (Abbildung 5). Methyl- $\beta$ -D-galactopyranosid und Dichlorido[hydrido-tris(pyrazolyl)borato]oxorhenium(V) ( $[(tpb)ReOCl_2]$ ) in einem Verhältnis von 4:1 reagierten in Anwesenheit von Triethylamin in siedendem Methanol zu einem *anti*- und einem *syn*-Diolato-Komplex. Verbindung **E** stellt den *anti*-Komplex dar.



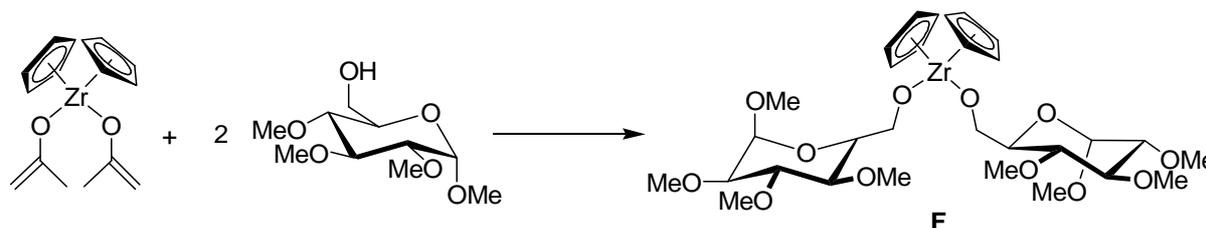
**Abbildung 5:** Der Galactopyranosidato-Rhenium-Komplex  $[(tpb)ReO(\text{Me-}\beta\text{-D-Galp-3,4H}_2)]$  [20].

Obwohl die Hydroxy-Gruppen der freien Pyranose an C2 und C3 die größte Acidität aufweisen, zeigte das Ergebnis einer Einkristallstrukturanalyse, dass sich der Komplex durch Koordination des Metallzentrums an O3 und O4 des Galactopyranosids bildet. Diese Koordination erzeugt eine Spannung im gebildeten Komplex. Die Diederwinkel der freien Galactoside sind 62.9° bzw. 56.0° für O2-C2-C3-O3 bzw. O3-C3-C4-O4. Durch Kom-

plexierung nimmt der Diederwinkel der 2,3-Diolato-Einheit um  $12.8^\circ$  zu, während die koordinierende 3,4-Diol-Einheit eine Abnahme des Diederwinkels von  $23.7^\circ$  gegenüber dem freien Galactopyranosid erfährt.

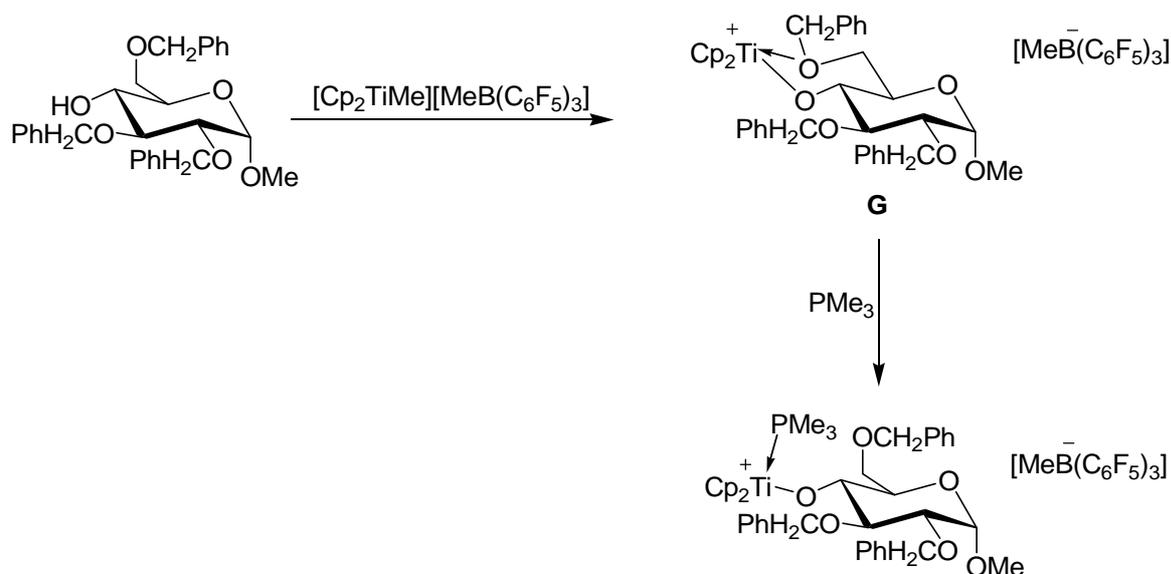
In den oben genannten Beispielen mit späten Übergangsmetallen wurden die Kohlenhydrat-Liganden nicht selektiv für die Koordination verschiedener Metallatome geschützt. Demzufolge konnte der Koordinationsmodus der Metalle an die Liganden nicht gesteuert werden. Für die Anwendung von Monosaccharid-Komplexen ist aber in der Regel die gezielte Funktionalisierung von großer Bedeutung. Daher werden in neueren Untersuchungen von Komplexen selektiv geschützte und somit „maßgeschneiderte“ Kohlenhydrate als Liganden eingesetzt.

Im Hinblick auf eine potenzielle Anwendung in der Krebstherapie (siehe Kapitel 5) haben *Erker* und Mitarbeiter Monosaccharid-Metallocen-Verbindungen dargestellt. Durch die Umsetzung von Bis(propenolato)zirconocen mit zwei Äquivalenten 1,2,3,4-O-Tetramethyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid konnte das Zirconocen-Glucopyranosid-Derivat **F** synthetisiert (Schema 3) und mittels Einkristallstrukturanalyse charakterisiert werden [21].



**Schema 3:** Reaktionsweg zur Darstellung eines Zirconocen-Glucopyranosid-Komplexes [21].

In diesem Zusammenhang wurde von *Erker* auch eine Titan-Monosaccharid-Verbindung beschrieben. Durch Zugabe von Tris(pentafluorophenyl)boran ( $B(C_6F_5)_3$ ) zu Dimethylbis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)titan(IV) wurde  $[Cp_2TiMe][MeB(C_6F_5)_3]$  erhalten, welches mit 1-Methyl-2,3,6-O-tribenzyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid weiter zum Chelat-Komplex **G** umgesetzt wurde. Durch Reaktion mit Trimethylphosphin ( $PMe_3$ ) konnte das entsprechende Addukt erhalten werden (Schema 4) [22].



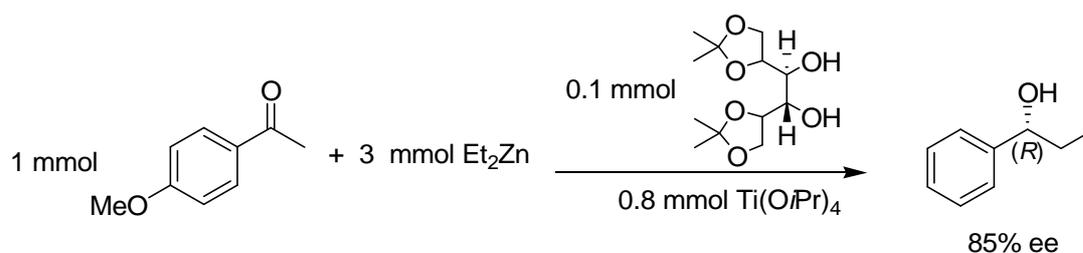
**Schema 4:** Darstellung eines Titanocen-Glucopyranosid-Komplexes [22].

Die biologische Aktivität der Verbindungen **F** und **G** wurde noch nicht untersucht.

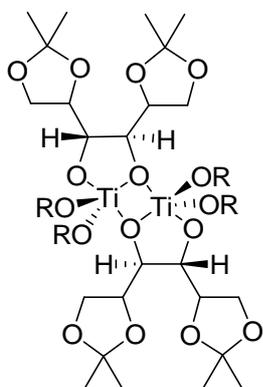
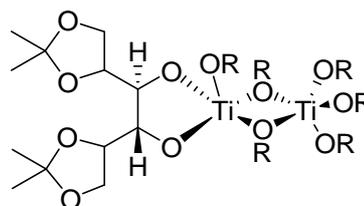
## 1.2 Monosaccharide als Liganden in katalytisch aktiven Übergangsmetall-Komplexen

Kohlenhydrate gehören zu den Naturstoffen mit den meisten stereogenen Zentren und potenziellen Verknüpfungsfunktionen pro Molekül. Diese Verbindungen haben daher als chirale Auxiliare großes Potenzial. Die im vorherigen Abschnitt beschriebenen Literaturbeispiele zeigen, dass Kohlenhydrate als Liganden für die Synthese metallorganischer und organometallischer Komplexe in Frage kommen. In vielen Fällen müssen Hydroxygruppen selektiv geschützt oder entfernt werden, um aus den Kohlenhydraten effektive Liganden für metallbasierte Reagenzien zu machen. Bislang wurden diese Komplexe noch nicht auf ihre Funktion als bioaktive Verbindungen oder als Katalysatoren für die stereoselektive organische Synthese getestet.

*Gau* und Mitarbeiter haben im Jahr 2000 ein System gefunden, in dem ein Kohlenhydrat-Titan-Komplex als Katalysator für eine enantioselektive Synthese dient. Ein D-Mannitol-Derivat wurde zu einem Titan(IV)-Komplex umgesetzt, der zur enantioselektiven Addition von Diethylzink an Aldehyde eingesetzt wurde [23]. Der Katalysator **Hb** wurde *in situ* aus dem  $\text{C}_2$ -symmetrischen 1,2:5,6-Di-O-isopropyliden-D-mannitol und einem Überschuss an Titan(IV)isopropoxid ( $[\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4]$ ) gebildet und mit 4-Methoxybenzaldehyd und Diethylzink umgesetzt (Schema 5).



(a) katalytische Reaktion

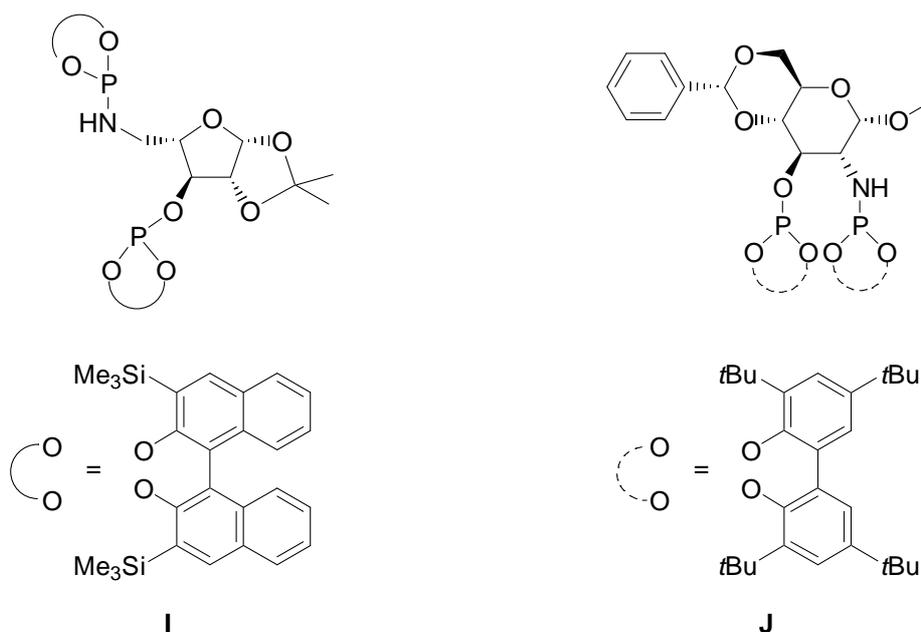
(b) Mannitol-Derivat/Ti(O*i*Pr)<sub>4</sub> = 0.1:0.1  
Katalysator **Ha**(c) Mannitol-Derivat/Ti(O*i*Pr)<sub>4</sub> 0.1:0.8  
Katalysator **Hb**R = *i*Pr

**Schema 5:** Enantioselektive Addition katalysiert durch einen Ti(IV)-Mannitol-Komplex [23].

Eine VT-<sup>1</sup>H-NMR-Studie des katalytischen Systems hat ergeben, dass der aktive Katalysator **Hb** (Schema 5c) durch Zugabe von Titan(IV)isopropoxid nach und nach aus **Ha** gebildet wird. Je mehr Komplex **Hb** vorliegt, desto größer ist der Enantiomerenüberschuss des gebildeten Alkohols. Die Tieffeldverschiebung der Protonen der CH-Gruppe der Isopropoxyl-Liganden von Verbindung **Hb** im Vergleich zu **Ha** deutet auf elektropositivere Titan(IV)-Atome hin. Laut Autoren besitzen die beiden Titanatome der Verbindung **Hb** dadurch eine höhere Lewis-Acidität und somit eine größere katalytische Aktivität für diese Reaktion.

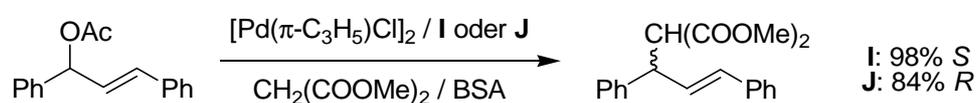
*Claver* und Mitarbeiter haben in der Vergangenheit die asymmetrische Hydrogenierung von funktionalisierten prochiralen Olefinen mit Hilfe von Kohlenhydratkomplexen untersucht [24]. Für diese enantioselektiven Synthesen wurden Furanosidgerüste mit Phosphitliganden versehen, um das katalytisch aktive Metallion über das Phosphoratom an den Kohlenhydratliganden koordinieren zu können. Da sie weniger luftempfindlich als Phosphine sind, wurden derartige Phosphitliganden schon mit Erfolg auf dem Gebiet der enantioselektiven Übergangsmetall-katalysierten Hydroformylierungen [25] und Hydrosilylierungen [26] verwendet.

In den letzten Jahren wurde die Pd-katalysierte asymmetrische allylische Substitution mit Kohlenhydrat-Liganden ebenfalls von *Claver* untersucht. Als chirale Liganden wurden Phosphit-Phosphoramidit-Liganden sowohl an ein Furanosid- [27] als auch an ein Pyranosidgerüst [28] gebunden. Beispiele der katalytisch aktiven Liganden sind in Abbildung 6 dargestellt.



**Abbildung 6:** Kohlenhydrat-Liganden für die Pd-katalysierte asymmetrische allylische Substitution [27, 28].

Diese Monosaccharid-Derivate wurden zur asymmetrischen Allylierung von disubstituierten, linearen Substraten verwendet. In Schema 6 ist ein Beispiel dieser Pd-katalysierten Reaktion dargestellt.

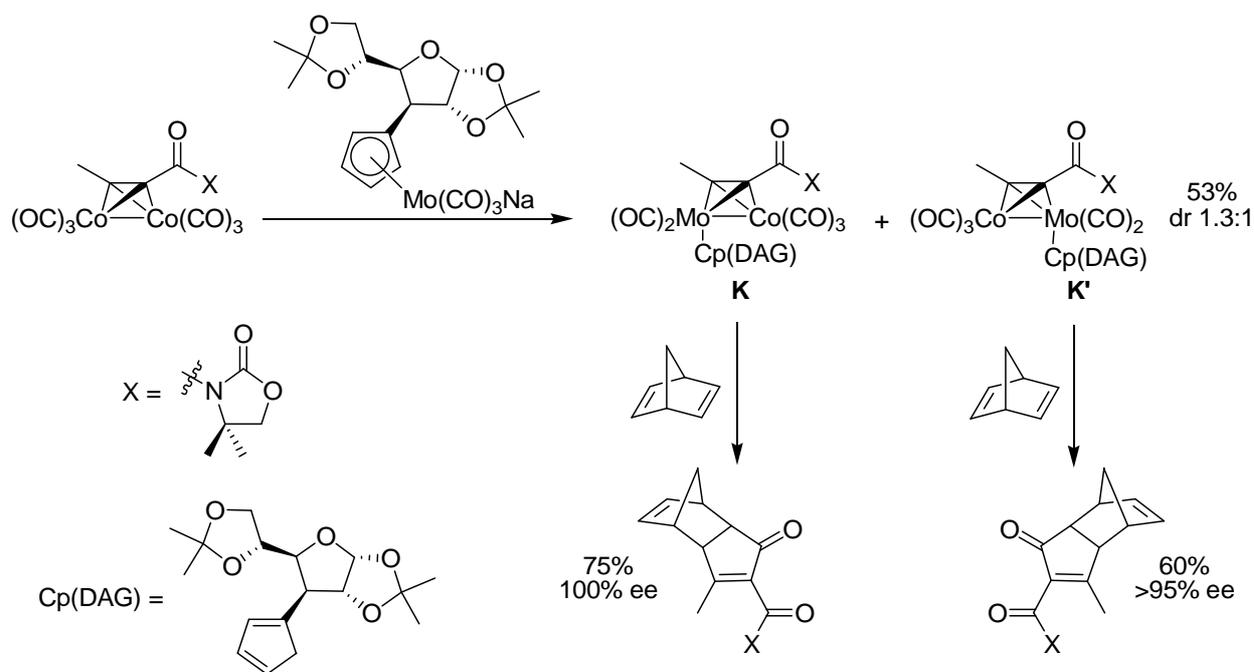


**Schema 6:** Pd-katalysierte Allylierung mit Kohlenhydrat-Liganden [27, 28].

Für dieses katalytische System wurden 0.5 mol%  $[\text{Pd}(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]_2$  mit 1.1 mol% des Liganden und einer Mischung aus *N,O*-Bis(trimethylsilyl)acetamid (BSA) und Kaliumacetat als Base umgesetzt. Mit **I** (Abbildung 6) als chiraalem Liganden wurde das *S*-Enantiomer mit 96%igem Umsatz und 98%igem ee erhalten [27]. Einsatz des Pyranosidliganden **J** (Abbildung 6) lieferte mit einem ee von 84% das *R*-Enantiomer (100% Umsatz) [28]. Die genaue Zusammensetzung der katalytisch aktiven Spezies konnte noch nicht aufgeklärt werden.

Untersuchungen zu intermolekularen Pauson-Khand Reaktionen mit Komplexen, die (Cyclopentadienyl)molybdän(dicarbonyl)-Einheiten enthalten, haben gezeigt, dass diese Verbindungen gegenüber Reaktionen mit Dicobalt(hexacarbonyl)-Verbindungen wesentliche Unterschiede in der Regioselektivität beim Einbau des Norbornadiens aufweisen [29]. Es konnte gezeigt werden, dass im Gegensatz zum üblicherweise gebildeten *exo*-Produkt der

Pauson-Khand Reaktion, das *endo*-Produkt bevorzugt entsteht. Um die Regioselektivität noch weiter zu beeinflussen, haben *Moyano* und Mitarbeiter chirale Cyclopentadienyl-Verbindungen für heterobimetallische Pauson-Khand Reaktionen synthetisiert [30]. Durch den Einsatz chiraler Liganden sind die beiden Seiten des Komplexes diastereotop. Die sterische Hinderung eines Reaktionsweges führte zu einem bevorzugten Angriff des Norbornadiens von der entgegengesetzten Seite. Der Reaktionsweg ist in Schema 7 abgebildet. Die größten Enantiomerenüberschüsse wurden mit Cyclopentadienyl-derivatisierter Diacetonglucose (DAG) als Ligand erzielt. Die Diastereomere der heterobimetallischen Produkte **K** und **K'** konnten mittels Säulenchromatographie getrennt werden und beide *endo*-Enantiomere wurden aus den jeweiligen Diastereomeren enantioselektiv dargestellt. Der Enantiomerenüberschuss wurde mittels HPLC bestimmt und lag bei 100% bzw. 95% [30].



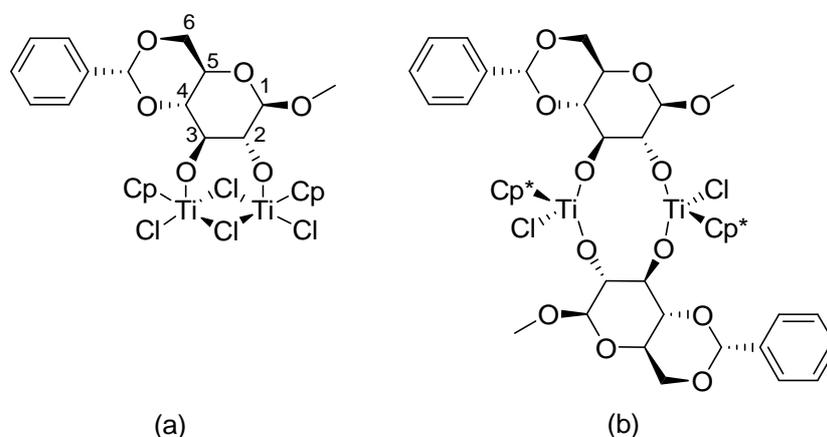
**Schema 7:** Reaktionsweg zur Darstellung der Pauson-Khand-Produkte mittels einer derivatisierten Cyclopentadien-Verbindung [30].

Monosaccharide bieten eine sperrige Struktur mit einer Vielzahl von Koordinationsmöglichkeiten und können somit auf unterschiedliche Weise an Übergangsmetallatome gebunden werden. Die oben genannten Beispiele geben einen Überblick über die bisher auf diesem Gebiet durchgeführten Studien, die jedoch noch eine Vielzahl von ungeklärten Fragen offen lassen. Insbesondere für die Anwendung in der chiralen Synthese sind bisher wenig erfolgreiche Beispiele beschrieben worden.

## 2 Zielsetzung

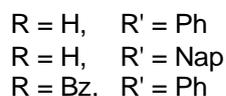
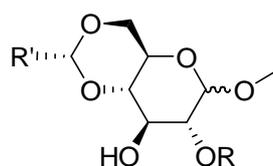
Im Rahmen dieser Arbeit sollten Kohlenhydratderivate als nachwachsender Rohstoff als chirale Liganden für die Darstellung von Organometallkomplexen verwendet werden. Zur Untersuchung der Koordinationseigenschaften der Pyranoside an Titan war es beabsichtigt, selektiv geschützte D-Glucose und D-Allose in der Pyranosid-Form mit den Organometallkomplexen Trichlorido( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)titan(IV) ( $[\text{CpTiCl}_3]$ ) und Trichloridopentamethyl-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)titan(IV) ( $[\text{Cp}^*\text{TiCl}_3]$ ) umzusetzen. Die dabei erhaltenen Komplexe sollten anschließend auf ihren Einsatz für verschiedene Anwendungen untersucht werden.

In bisherigen Arbeiten konnte bereits festgestellt werden, dass das Titanatom in seiner Oxidationsstufe +IV zu klein ist, um eine Chelatbindung mit den Sauerstofffunktionen an C2 und C3 des Glucopyranosidato-Liganden einzugehen [31, 32]. Durch die Umsetzung von Methyl-4,6-O-benzyliden- $\beta$ -D-glucopyranosid ( $\beta$ -MeBnGluH<sub>2</sub>) mit  $[\text{CpTiCl}_3]$  wurde die Verbindung  $[(\text{CpTiCl}_2)_2-\mu-(\beta\text{-MeBnGlu})]$  in Abbildung 7a dargestellt, während eine Reaktion des gleichen Monosaccharids mit  $[\text{Cp}^*\text{TiCl}_3]$  den zweikernigen Komplex  $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\beta\text{-MeBnGlu})]_2$  in Abbildung 7b ergab.



**Abbildung 7:** Die dargestellten Verbindungen (a)  $[(\text{CpTiCl}_2)_2-\mu-(\beta\text{-MeBnGlu})]$  und (b)  $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\beta\text{-MeBnGlu})]_2$ .

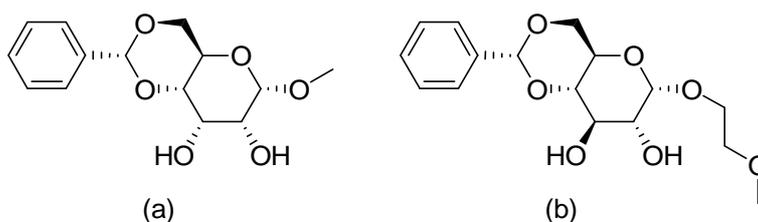
Als Ausgangspunkt dieser Arbeit diente der in der Diplomarbeit [32] synthetisierte und charakterisierte Komplex  $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\beta\text{-MeBnGlu})]_2$  (Abbildung 7b). Zunächst sollten die Reaktionsbedingungen zur Darstellung dieser Verbindung optimiert werden. Durch Variation der Glucopyranosidato-Liganden sollten dann die unterschiedlichen Koordinationsmöglichkeiten der Liganden an das Zentralatom untersucht werden, was durch Modifikation der Glucopyranosidato-Liganden mit unterschiedlichen Schutzgruppen erreicht werden sollte (Abbildung 8).



**Abbildung 8:** Derivate des Glucopyranosids für die Komplexbildung mit CpTi-Einheiten.

Im Glucopyranosidato-Liganden sind die Hydroxygruppen an C2 und C3 bis äquatorial zueinander angeordnet. Zur Untersuchung der Komplexbildungseigenschaften *cis*-ständiger Hydroxygruppen an C2 und C3 eines Monosaccharids war die entsprechende Schützung eines Allopyranosids vorgesehen (Abbildung 9a). Die Ergebnisse der Komplexierungsreaktionen der Titan-Verbindungen mit einem Allopyranosidato-Liganden sollten mit denen der Glucopyranosidato-Liganden verglichen werden.

Als weitere Derivatisierungs-Reaktion sollte die Schutzgruppe am anomeren Zentrum des Glucopyranosidato-Liganden modifiziert werden. Durch Einführung einer 2-Methoxyethyl-Schutzgruppe (Abbildung 9b) steht ein Sauerstoffatom zur Koordination an das Titanatom eines Komplexes bereit. Die Etherfunktion könnte als hemilabiler Ligand intermediär auftretende Elektronendefizite am Metallatom durch Koordination kompensieren und so den Titan-Komplex stabilisieren.



**Abbildung 9:** (a) Derivatisiertes  $\alpha$ -Allopyranosid; (b)  $\alpha$ -Glucopyranosid mit 2-Methoxyethyl an C1.

Die Untersuchung der Anwendungsbereiche der synthetisierten Komplexe war ebenfalls vorgesehen. Das natürliche Vorkommen der Monosaccharide und die geringe Toxizität des Titans sollten ausgenutzt werden, um einige der Verbindungen auf ihre cytotoxische Aktivität in Krebszelllinien zu testen. Ein weiteres Anwendungsgebiet dieser Verbindungen liegt in der Verwendung als Katalysatoren sowohl für Polymerisationsreaktionen als auch für stereoselektive Synthesen. Als einfachster Vertreter der Polymerisationsreaktionen wurde die Polymerisation von Ethylen als Testreaktion gewählt.

Die Eignung der Komplexe als Katalysatoren für stereoselektive Synthesen sollte anhand einer intramolekularen Hydroaminierung/Cyclisierung von Aminoalkenen gezeigt werden. Dazu war beabsichtigt, chirale Titan-Katalysatoren mit und ohne Monosaccharid-Liganden einzusetzen.

### 3 Synthesen

Der Schlüsselschritt zur Darstellung der Zielverbindungen ist die Derivatisierung der Monosaccharide. Damit die Glucose nicht in der offenkettigen Form vorliegt und somit unselektiv mit den Organometallverbindungen reagieren kann, wurde im Folgenden für alle Synthesen die Pyranosid-Form gewählt. Zur Vereinfachung der Schemata wurde die Stereochemie der anomeren Zentren nicht definiert. Die tatsächlich vorliegende Stereochemie wird aus den Monosaccharid-Metall-Komplexen ersichtlich.

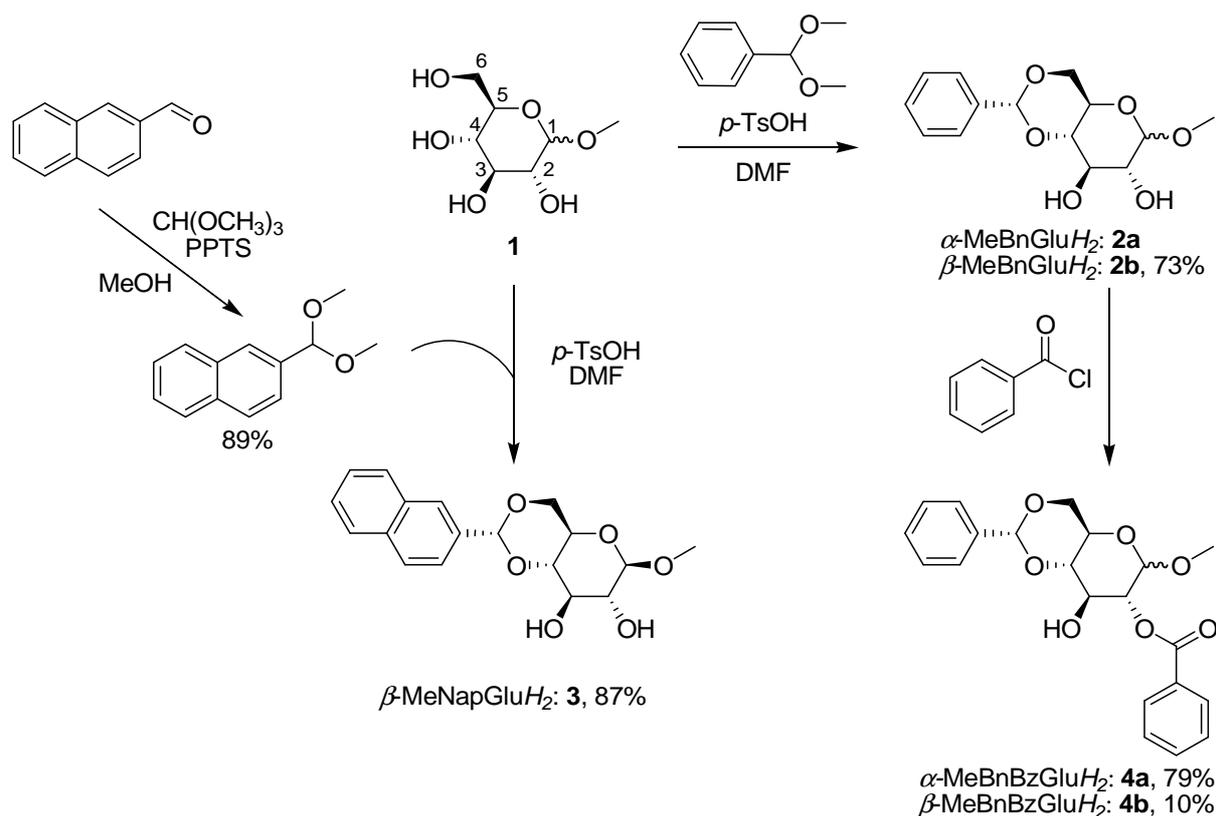
#### 3.1 Darstellung der Monosaccharide

##### 3.1.1 Selektive Schützung der Hydroxygruppen des Methyl-D-glucopyranosids (2–4)

Um die Koordinationsmöglichkeiten der Organometallverbindungen gezielt steuern zu können, wurde das Glucopyranosid selektiv geschützt. Zunächst wurden die Hydroxygruppen an 4- und 6-Position des Methyl-D-glucopyranosids (**1**) mit Benzaldehyddimethylacetal in Gegenwart von *para*-Toluolsulfonsäure (*p*-TsOH) nach einer literaturbekannten Methode geschützt [33]. Die räumliche Nähe der Hydroxyfunktionen zueinander und die Bildung eines wenig gespannten Sechsrings ermöglicht die Durchführung dieser Reaktion ohne die Bildung unerwünschter Nebenprodukte. Die Umsetzung von Methyl- $\beta$ -D-glucopyranosid zu Methyl-4,6-O-benzyliden- $\beta$ -D-glucopyranosid ( $\beta$ -MeBnGluH<sub>2</sub>, **2b**, Schema 8) lieferte das Produkt in 73%iger Ausbeute. Das entsprechende Methyl-4,6-O-benzyliden- $\alpha$ -D-glucopyranosid ( $\alpha$ -MeBnGluH<sub>2</sub>, **2a**) wurde käuflich erworben.

In der Arbeitsgruppe wurde das als Acetal geschützte Monosaccharid **2b** als Einkristall ausreichender Qualität für eine röntgenographische Untersuchung erhalten und auf dessen Koordinationsmöglichkeiten anhand eines Zirconium-Monosaccharid-Komplexes untersucht [4].

Die Umsetzung von **1** zu **2b** wurde ebenfalls mit Benzaldehyddimethylacetal und Tetrafluorborsäure (HBF<sub>4</sub>) nach einer Vorschrift von *Stutz* [34] durchgeführt. Diese Reaktion war für die Schützung an 4- und 6-Position vieler  $\alpha$ -Pyranoside erfolgreich eingesetzt worden. Das Methyl- $\beta$ -D-glucopyranosid konnte in dieser Arbeit unter Anwendung von Tetrafluorborsäure lediglich mit einer Ausbeute von 55% isoliert werden. Das erhaltene Produkt wies im Gegensatz zum oben genannten Syntheseweg eine geringere Reinheit auf.



**Schema 8:** Reaktionsweg zur Derivatisierung der Glucopyranosidato-Liganden.

Um Kohlenhydrat-Titan-Komplexe mit unterschiedlichen Struktureigenschaften darzustellen und vergleichen zu können, wurde das Glucopyranosid **1** ebenfalls mit anderen Schutzgruppen versehen.

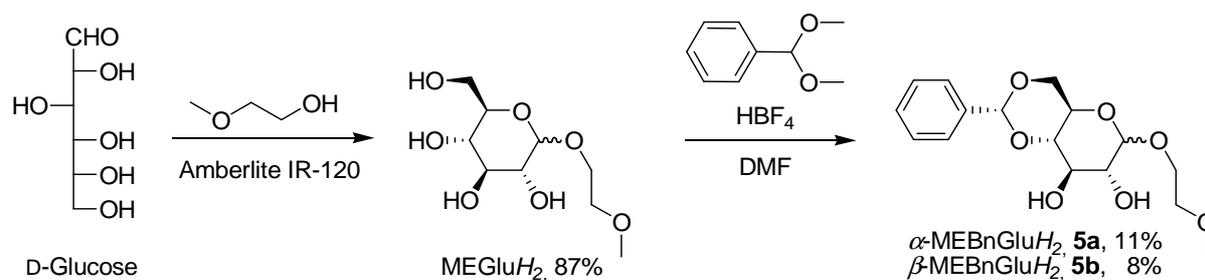
Zur Darstellung des Glucopyranosids mit einer Naphthyl-2'-methyliden-Schutzgruppe an 4- und 6-Position wurde 2-Naphthaldehyd mit Trimethylorthoformiat und Pyridinium *para*-Toluolsulfonat (PPTS) nach einer modifizierten Literaturvorschrift [35] zunächst in 89%iger Ausbeute zu 2-Naphthaldehyddimethylacetal umgesetzt. Das erhaltene Acetal wurde dann analog der Darstellung von **2b** (Schema 8) als Reagenz zur Schützung der Hydroxyfunktionen an 4- und 6-Position des Glucopyranosids **1** eingesetzt. Methyl-4,6-O-(naphthyl-2'-methyliden)- $\beta$ -D-glucopyranosid ( $\beta$ -MeNapGluH<sub>2</sub>, **3**) wurde mit einer Ausbeute von 87% erhalten. Der Erfolg dieser Reaktion ist abhängig von der zugesetzten Menge an *para*-Toluolsulfonsäure. Die beste Ausbeute von 87% wurde in Gegenwart von 0.8 mol% Katalysator erhalten. Eine Erhöhung der Katalysatormenge auf 1.6 mol% resultierte in einem Einbruch der Ausbeute auf 47%. Die geringere Ausbeute ist vermutlich auf die sauer katalysierte Spaltung des Acetals zum 2-Naphthaldehyd zurückzuführen. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Reaktion zu **3** mit 1.6 mol% *para*-Toluolsulfonsäure ist zu erkennen, dass ein Verhältnis von annähernd 1:1 von 2-Naphthaldehyd zu  $\beta$ -MeNapGluH<sub>2</sub> vorliegt.

Die bidentaten Glucopyranosiden **2** und **3** sollten so modifiziert werden, dass nur noch eine freie Position des Monosaccharids zur Bindung am Zentralmetall bereit steht. Dazu musste eine weitere Position am Glucopyranosid durch eine Schutzgruppe blockiert werden. Die Synthese derartiger Monosaccharide wurde in einer Veröffentlichung von Ye [36] beschrieben. Demnach wurde sowohl  $\alpha$ -MeBnGluH<sub>2</sub> als auch  $\beta$ -MeBnGluH<sub>2</sub> mit Benzoylchlorid, Silber(I)oxid und Kaliumiodid zum O-benzoylgeschützten Monosaccharid **4** umgesetzt (Schema 8). Nach den Ausführungen der Autoren wurden als Hauptprodukte C3-benzoylierte Pyranoside erhalten. Unter den gleichen Reaktionsbedingungen wurden in dieser Arbeit sowohl  $\alpha$ -MeBnGluH<sub>2</sub> als auch  $\beta$ -MeBnGluH<sub>2</sub> umgesetzt. Die Unterschiede am anomeren Zentrum des Monosaccharids führten zu einer unterschiedlichen Reaktivität der Hydroxygruppen an C2 und C3. Im Gegensatz zu den Ergebnissen von Ye konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass die Schützung der Hydroxyfunktion an C2 gegenüber der C3-Position bevorzugt ist. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit vorherigen Arbeiten [37, 38]. Die Umsetzung von  $\alpha$ -MeBnGluH<sub>2</sub> ergab Methyl-2-O-benzoyl-4,6-O-benzyliden- $\alpha$ -D-glucopyranosid ( $\alpha$ -MeBzBnGluH<sub>2</sub>, **4a**) in einer Ausbeute von 79%. Die Schützung von  $\beta$ -MeBnGluH<sub>2</sub> zu Methyl-2-O-benzoyl-4,6-O-benzyliden- $\beta$ -D-glucopyranosid ( $\beta$ -MeBnGluH<sub>2</sub>, **4b**) (Schema 8) verlief wesentlich schlechter und lieferte lediglich eine Ausbeute von 10%.

### 3.1.2 Synthese von Methoxyethyl-4,6-O-benzyliden-D-glucopyranosid (5a, 5b)

Um die möglichen Koordinationseigenschaften einer zur Komplexierung befähigten Schutzgruppe am anomeren Zentrum der Glucose zu untersuchen, wurde die Hydroxy-Gruppe der D-Glucose als Methoxyethylether an C1 geschützt. Die eingeführte Etherkette als hemilabiler Ligand könnte eine vorübergehende Koordination zwischen dem Sauerstoffatom und dem Lewis-sauren Metallatom ermöglichen.

Dazu wurde zunächst die D-Glucose mit 2-Methoxyethanol in Gegenwart von gewaschenem Amberlite IR-120 nach einer Vorschrift von Janson und Lindberg [39] umgesetzt (Schema 9). Durch diese Fischer-Glycosylierung wurde ein Pyranosid gebildet, das eine Methoxyethyl-Schutzgruppe am Sauerstoffatom des C1-Kohlenstoffs enthält. Die Reaktion zu Methoxyethylglucopyranosid (MEGluH<sub>2</sub>) erfolgte mit einer Ausbeute von 87% und ergab ein  $\alpha/\beta$ -Gemisch von 65/35.



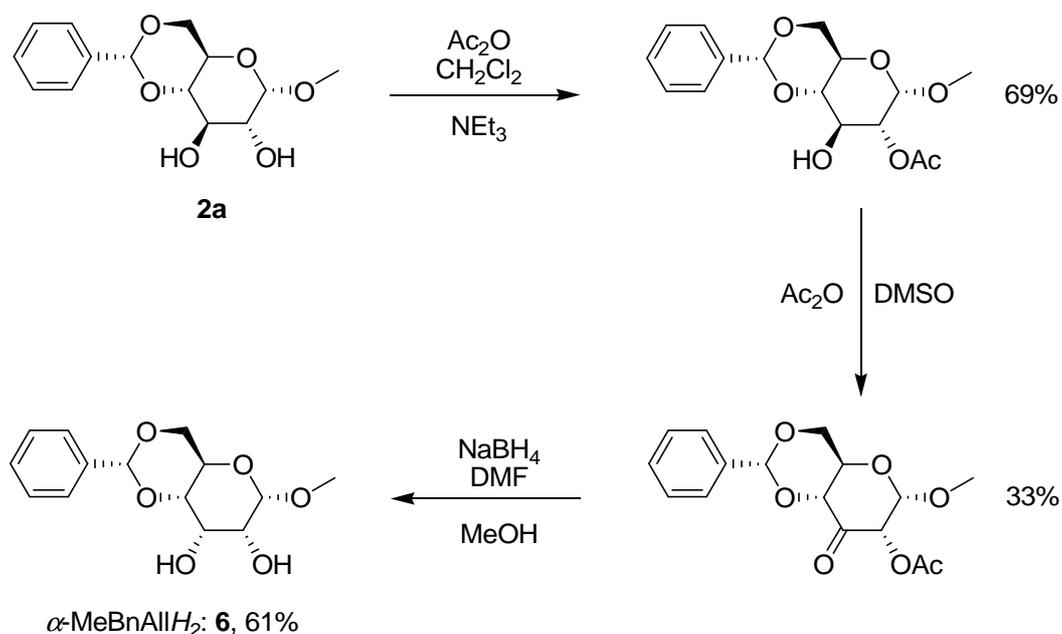
**Schema 9:** Reaktionsweg zur Darstellung von Methoxyethyl-4,6-O-benzyliden-D-glucopyranosid (MEBnGluH<sub>2</sub>, **5**).

In der Literaturvorschrift wurde das entstandene MEGluH<sub>2</sub> auf Kieselgel mit Chloroform und Methanol als Laufmittelgemisch (Gradient) chromatographiert [40]. Aufgrund sehr ähnlicher Retentionsfaktoren wurde die Reinigung nur mit kleinen Mengen erfolgreich durchgeführt. In dieser Arbeit wurde das Rohprodukt ohne Reinigungsschritt für die nächste Reaktion eingesetzt. Durch Umsetzung des Methoxyethylglucopyranosids mit Benzaldehyddimethylacetal und Tetrafluorborsäure in Dimethylformamid wurden die Hydroxygruppen an C4 und C6 mit einer Benzyliden-Gruppe geschützt. Durch die Zugabe von Triethylamin wurde die Reaktion abgebrochen [34].

Obwohl die Umsetzung zu Methoxyethyl-4,6-O-benzyliden-D-glucopyranosid (MEBnGluH<sub>2</sub>, **5**) nahezu quantitativ verlief, erwies sich die Reinigung des Produktgemisches als schwierig. Da diese α- und β-Anomeren ebenfalls ähnliche Retentionsfaktoren aufweisen, wurde diese nur in kleinen Mengen säulenchromatographisch mit einem Gradienten aus Dichlormethan und Methanol als Laufmittel getrennt. Die dabei erhaltenen Mischfraktionen wurden anschließend aus Wasser, Ethanol und mehrmals aus Butylacetat umkristallisiert. Auf diesem Wege wurden α-MEBnGluH<sub>2</sub> (**5a**) und β-MEBnGluH<sub>2</sub> (**5b**) in 11%iger bzw. 8%iger Ausbeute als Reinstoffe erhalten.

### 3.1.3 Synthese von Methyl-4,6-O-benzyliden-α-D-allopyranosid (**6**)

Methyl-4,6-O-benzyliden-α-D-allopyranosid (**6**, Schema 10) wurde dargestellt, um den Einfluss der Stereochemie der zu koordinierenden Sauerstofffunktionen auf die bereits dargestellten Titan-Monosaccharid-Komplexe vergleichen zu können. Diese Verbindung ist den Glucopyranosiden ähnlich, die freien Hydroxygruppen an C2 und C3 weisen aber im Gegensatz zur *trans*-Konfiguration der Glucopyranoside eine *cis*-Konfiguration auf. Zur Darstellung dieser Verbindung wurde das kommerziell erhältliche Methyl-4,6-O-benzyliden-α-D-glucopyranosid als Edukt verwendet. Die reaktivere Hydroxyfunktion an Position C2 wurde im ersten Schritt selektiv mit Essigsäureanhydrid als Ester geschützt (Schema 10) [38].



**Schema 10:** Reaktionsweg zur Darstellung des Allopyranosids für Koordinationsreaktionen.

Diese Reaktion verlief wie in der Literatur beschrieben und mit 69%iger Ausbeute (Literaturausbeute 80%). Über eine der Swern-Oxidation verwandte Reaktion wurde die Hydroxyfunktion an C3 mit Essigsäureanhydrid und Dimethylsulfoxid (DMSO) in eine Ketofunktion überführt. Im Vergleich zu der in dieser Arbeit erzielten Ausbeute von 33% nach Umkristallisation aus Ethanol, wurde in der Literatur [41] eine Ausbeute von 69% erhalten. Das Rohprodukt von *Kondo* wurde allerdings ohne weitere Reinigung für die nächste Reaktion verwendet. Die anschließende Reduktion mit Natriumborhydrid erfolgte mit Konfigurationsumkehr an C3. Gleichzeitig wurde die Acetylschutzgruppe an C2 abgespalten. [42]. In der hier durchgeführten Reaktion wurde das Produkt **6** in besserer Ausbeute (61%) als in der Literatur beschrieben (48%) dargestellt. Dies liegt vermutlich an der zusätzlichen Reinigung des Ketons im zweiten Schritt (Schema 10).

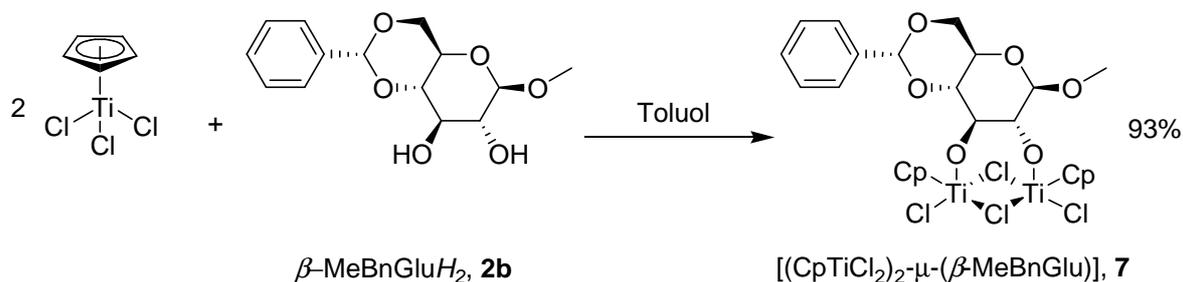
### 3.2 Synthese der Monosaccharid-Titan-Komplexe

*Jessen* hat in seiner Dissertation die Möglichkeit des Einbaus von Organometall-Einheiten in eine Cellulose-Matrix untersucht [31]. In seiner Arbeit wurde festgestellt, dass ein geeignetes Monosaccharid, in diesem Fall ein  $\beta$ -D-Glucopyranosid, mit einer Organozirconium-Verbindung zu einem dinuklearen Komplex führt. Die Molekülstruktur dieser Verbindung wurde durch eine Einkristallstrukturanalyse aufgeklärt. Reaktionen mit vergleichbaren Organotitanverbindungen deuteten zwar auf die Bildung verwandter Komplexe hin, die aber nicht eindeutig charakterisiert werden konnten.

Wie in Kapitel 1.2 erwähnt und bereits in anderen Arbeiten der Gruppe gezeigt [4, 31], haben sich in den letzten Jahren  $[\text{CpTiCl}_3]$  und  $[\text{Cp}^*\text{TiCl}_3]$  zur Darstellung von Organotitan-Monosaccharid-Komplexen bewährt. Um die Koordinationseigenschaften dieser Organometall-Precursoren näher zu untersuchen, wurden sie auch in dieser Arbeit mit den derivatisierten Pyranosiden umgesetzt. Um die Struktureigenschaft der Saccharideinheiten der Cellulose möglichst beizubehalten (siehe Abbildung 2, Seite 3), wurden vorwiegend  $\beta$ -D-Glucopyranoside verwendet.

### 3.2.1 Darstellung und Charakterisierung von $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\beta\text{-MeBnGlu})]_2$ (**8**)

In der Diplomarbeit konnte festgestellt werden, dass eine CpTi-Verbindung anders reagiert als die entsprechende  $\text{Cp}^*\text{Ti}$ -Verbindung [32]. Durch Umsetzung von  $[\text{CpTiCl}_3]$  mit Methyl-4,6-O-benzyliden- $\beta$ -D-glucopyranosid ( $\beta\text{-MeBnGluH}_2$ ) in einem Verhältnis von 2:1 konnte *Jessen* eine Verbindung isolieren, deren analytische Zusammensetzung der von  $[(\text{CpTiCl}_2)_2-\mu-(\beta\text{-MeBnGlu})]$  (**7**) in Schema 11 entspricht.



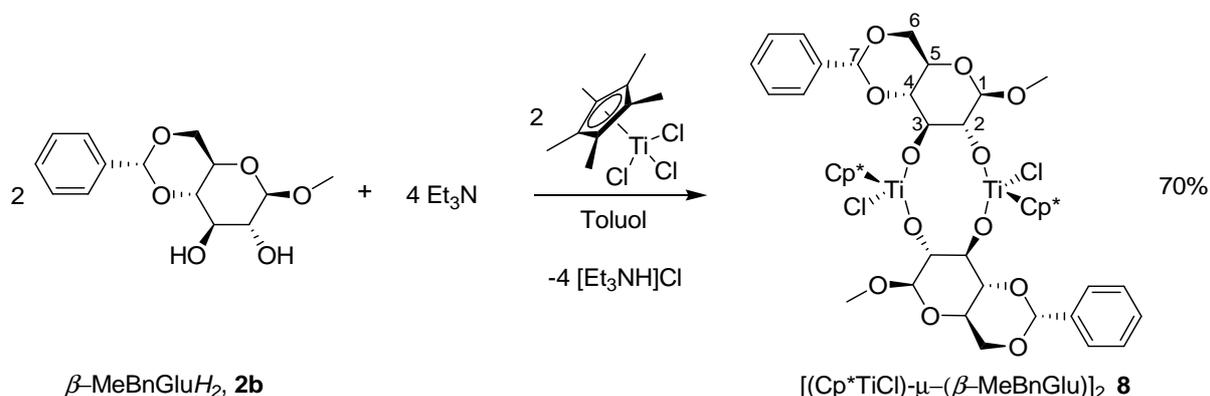
**Schema 11:** Reaktionsweg zur Darstellung von **7** aus der Arbeit von *Jessen* [31].

In der Arbeit von *Jessen* wurde vermutet, dass die beiden Titanatome räumlich so dicht zusammen stehen, dass zwei Chloridoliganden die Titanatome  $\mu_2$ -verbrückend koordinieren. Ein vergleichbarer Strukturvorschlag ist in der Arbeit von *Wuest* [43] für eine ähnliche Verbindung gemacht worden. Die Reaktion in Schema 11 wurde anders als in [31] beschrieben in der Diplomarbeit mit Triethylamin als Protonenfänger erneut durchgeführt [32]. Eine NMR-spektroskopische Auswertung des Reaktionsproduktes deutete auf das gleiche Produkt **7** hin wie in [31] beschrieben. Jedoch wurde kein geeigneter Kristall für eine Einkristallstrukturanalyse erhalten. Ergebnisse aus der vorliegenden Arbeit mit anderen Monosacchariden weisen allerdings daraufhin, dass die Chloridoliganden ausschließlich terminal und nicht verbrückend vorliegen (siehe Kapitel 3.2.5).

Versuche, eine analoge Verbindung mit  $[\text{Cp}^*\text{TiCl}_3]$  darzustellen, schlugen fehl. Die unterschiedlichen sterischen und elektronischen Effekte der beiden Cp-Liganden erzwingen

offensichtlich eine zu **7** unterschiedliche Komplexstruktur.  $[\text{Cp}^*\text{TiCl}_3]$  und  $\beta\text{-MeBnGluH}_2$  wurden in der Diplomarbeit [32] in äquimolaren Mengen eingesetzt. Nach der Zugabe von Triethylamin im Überschuss wurden die Komponenten 16 Stunden in Dichlormethan unter Rückfluss erhitzt. Zur Aufarbeitung wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der erhaltene Feststoff in Toluol aufgenommen und das entstandene Triethylammoniumchlorid durch Filtration vom Rohprodukt getrennt. Zur Abtrennung weiterer Verunreinigungen wurde das Rohprodukt anschließend in Hexan suspendiert.

Neben der Reaktion in Dichlormethan wurde in der vorliegenden Arbeit auch Toluol als Lösungsmittel verwendet. Dazu wurde  $\beta\text{-MeBnGluH}_2$  in Toluol suspendiert und mit Triethylamin versetzt.  $[\text{Cp}^*\text{TiCl}_3]$  wurde in Toluol gelöst und unter Rühren zugetropft. Der Reaktionsansatz wurde unter Rückfluss gerührt wobei das gebildete Triethylammoniumchlorid ausfiel. Der Reaktionsweg ist in Schema 12 abgebildet.



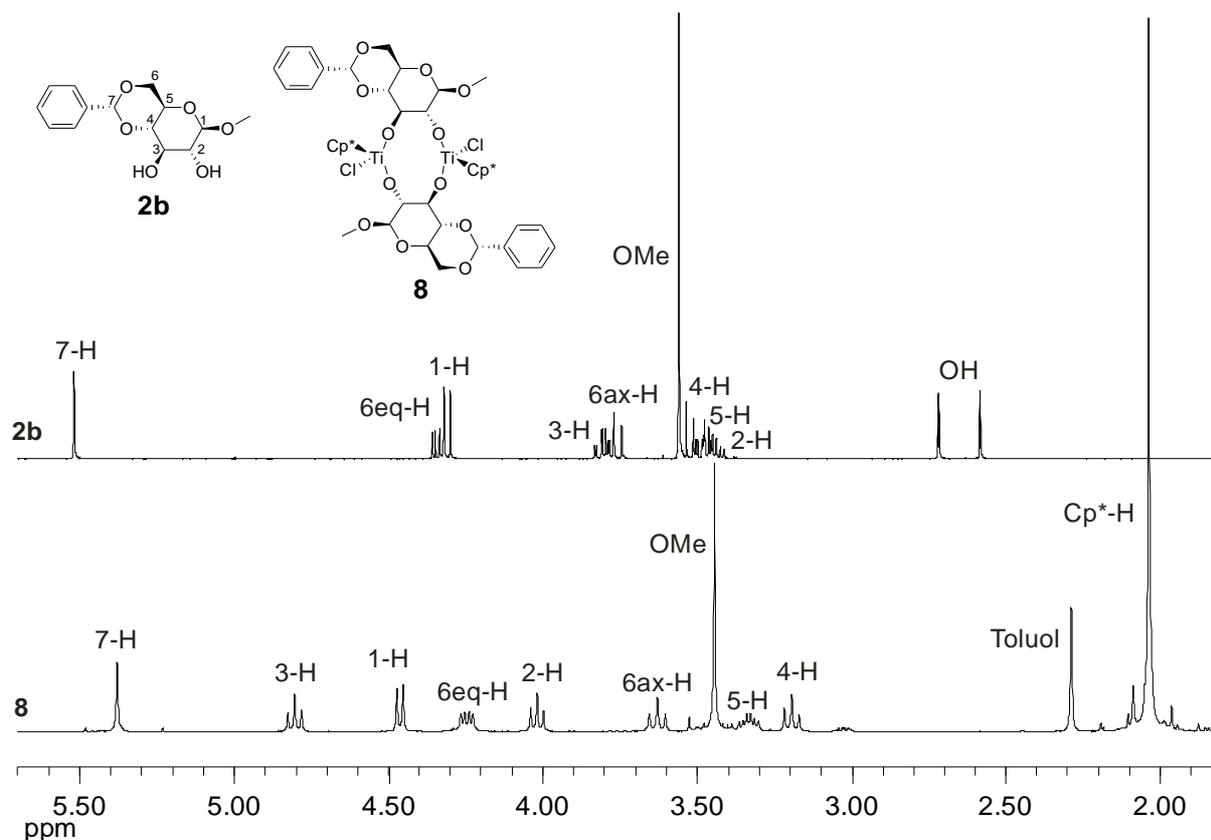
**Schema 12:** Reaktionsweg zur Darstellung von  $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})\text{-}\mu\text{-(}\beta\text{-MeBnGlu)}]_2$  (**8**).

Dadurch, dass die Reaktion in Toluol durchgeführt wurde, konnte das entstandene Triethylammoniumchlorid aus der Reaktionslösung abfiltriert werden. Nach Einengen der Lösung wurde das Produkt **8** durch Gasphasendiffusion mit Pentan umkristallisiert.

Sowohl in Dichlormethan als auch in Toluol als Lösungsmittel wurde ein Produktgemisch erhalten. Das Produkt **8** wurde mit Ausbeuten zwischen 44 und 70% isoliert. Die höhere Reaktionstemperatur bei Verwendung von Toluol führte im Allgemeinen zu besseren Ausbeuten. Außerdem wurde gezeigt, dass der Einsatz von frisch hergestellten und sublimierten  $[\text{Cp}^*\text{TiCl}_3]$  die Aufarbeitung und damit Reinigung des entstandenen Reaktionsgemisches erheblich erleichtert.

Eine Verbindung mit der Zusammensetzung  $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})\text{-}\mu\text{-(}\beta\text{-MeBnGlu)}]_2$  (**8**) wurde aus einer Lösung in Toluol mittels Gasphasendiffusion von Pentan sauber erhalten [44]. In Abbildung 10 sind die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen **2b** und **8** dargestellt, die den Effekt der Koordination auf die chemische Verschiebung zeigen. Die Zuordnung der Signale erfolgte

über die Kopplungskonstanten sowie über  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY- und HSQC-2D-Spektren. Das Resonanzsignal bei 3.05 ppm weist auf noch vorhandenes  $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{Cl}$  im Produkt hin.



**Abbildung 10:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **2b** und **8** in  $\text{CDCl}_3$ .

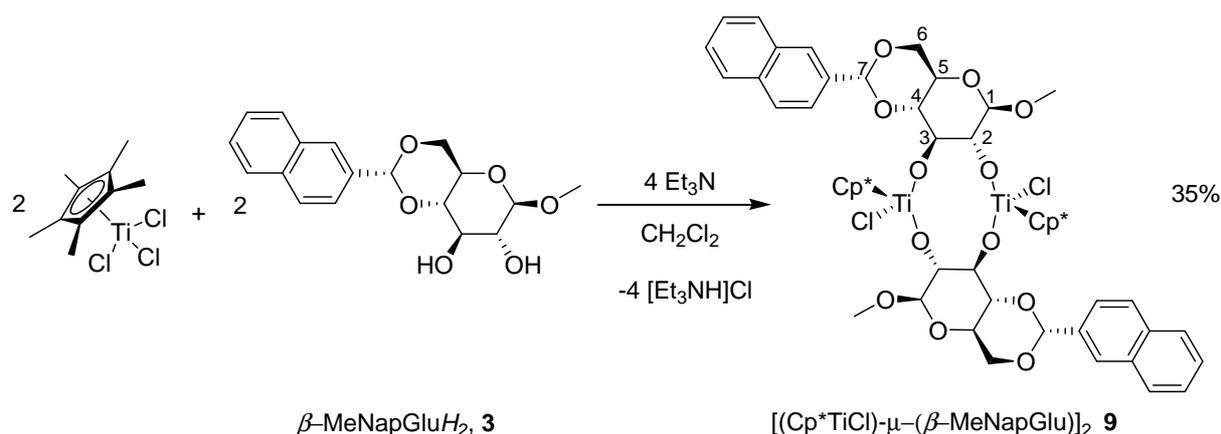
In Komplex **8** ist im Vergleich zu dem freien Liganden **2b** eine deutliche Tieffeld-Verschiebung der Signale für 2-H und 3-H zu beobachten. Diese chemische Verschiebung resultiert daraus, dass 2-H und 3-H an dieselben Kohlenstoffatome wie die komplexierenden Sauerstoffatome gebunden sind. Durch die Koordination der Sauerstoffatome an die stark Lewis-sauren  $\text{Ti}^{4+}$ -Ionen wird die Elektronendichte aufgrund der  $\sigma, \pi$ -Donor-Eigenschaften der Sauerstoffatome zu den Metallatomen verlagert. Die geringere Abschirmung der an diese Kohlenstoffatome gebundenen Protonen führt zu einer Tieffeldverschiebung des Protonensignals. Die chemische Verschiebung der restlichen Protonen im Monosaccharid-Liganden werden durch die Koordination nur wenig beeinflusst. Die Signale der Hydroxy-Funktionen in **2b** verschwinden durch die Komplexbildung des Monosaccharid-Liganden mit  $[\text{Cp}^*\text{TiCl}_3]$ . Das Resonanzsignal bei 2.0 ppm kann dem Cyclopentadienyl-Ring zugeordnet werden. Die geringe Anzahl an Resonanzsignalen für den Glucopyranosidato-Liganden deutet auf die Bildung eines Komplexes mit einer  $\text{Cp}^*\text{Ti}$ -Einheit pro Monosaccharid-Ligand hin. Sowohl durch die Fragmentierung im FAB-Massenspektrum als auch aus den Ergebnissen

der Elementaranalyse wird ein Komplex mit der Zusammensetzung  $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\beta\text{-MeBnGlu})]_2$  (**8**) bestätigt.

Die durch Umkristallisation erhaltenen Kristalle wurden im Rahmen dieser Arbeit außerdem mittels Einkristallstrukturanalyse untersucht. Diese Ergebnisse werden in Kapitel 4 diskutiert.

### 3.2.2 Darstellung und Charakterisierung von $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\beta\text{-MeNapGlu})]_2$ (**9**)

In Analogie zu der oben beschriebenen Synthese von  $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\beta\text{-MeBnGlu})]_2$  (**8**) mit einer Benzyliden-Schutzgruppe an 4- und 6-Position des Monosaccharids wurde die Umsetzung mit Naphthyl-2'-methyliden-geschütztem Glucopyranosid durchgeführt. Die Synthese des Glucopyranosids mit dieser Naphthyl-2'-methyliden Schutzgruppe wurde in Kapitel 3.1 beschrieben. Zur Darstellung der Verbindung **9** wurde  $\beta\text{-MeNapGluH}_2$  in Dichlormethan suspendiert, mit  $[\text{Cp}^*\text{TiCl}_3]$  versetzt und anschließend Triethylamin zugetropft (Schema 13).



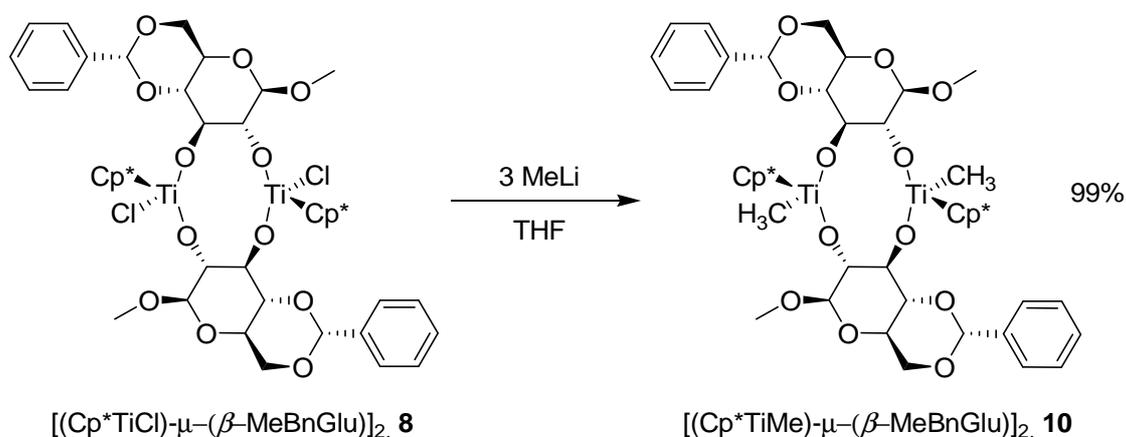
**Schema 13:** Reaktionsweg zur Darstellung von  $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\beta\text{-MeNapGlu})]_2$  (**9**).

Nach Abtrennung des entstandenen Triethylammoniumchlorids wurde  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ein Produktgemisch erhalten. Ähnlich wie bei der Darstellung des  $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\beta\text{-MeBnGlu})]_2$  ist bei dieser Synthese nicht nur das gewünschte  $\text{C}_2$ -symmetrische Produkt entstanden. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohprodukts zeigt sowohl Hinweise auf eine unsymmetrische Verbindung mit zwei Monosaccharid-Liganden als auch das Vorhandensein eines Komplexes mit nur einem Glucopyranosidato-Liganden. Nach mehreren Reinigungsschritten wurde das Produktgemisch in heißem Dichlormethan gelöst. Das gewünschte  $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\beta\text{-MeNapGlu})]_2$  ist bei  $4\text{ }^\circ\text{C}$  in Form von gelben Nadeln in 35%iger Ausbeute ausgefallen. Die chemischen Verschiebungen der Signale im  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum sind mit denen der Verbindung **8** vergleichbar.

Die erhaltenen Kristalle waren für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet. Die Struktureigenschaften der Verbindung **9** werden in Kapitel 4 diskutiert.

### 3.2.3 Darstellung und Charakterisierung von $[(\text{Cp}^*\text{TiMe})\text{-}\mu\text{-(}\beta\text{-MeBnGlu)}]_2$ (**10**)

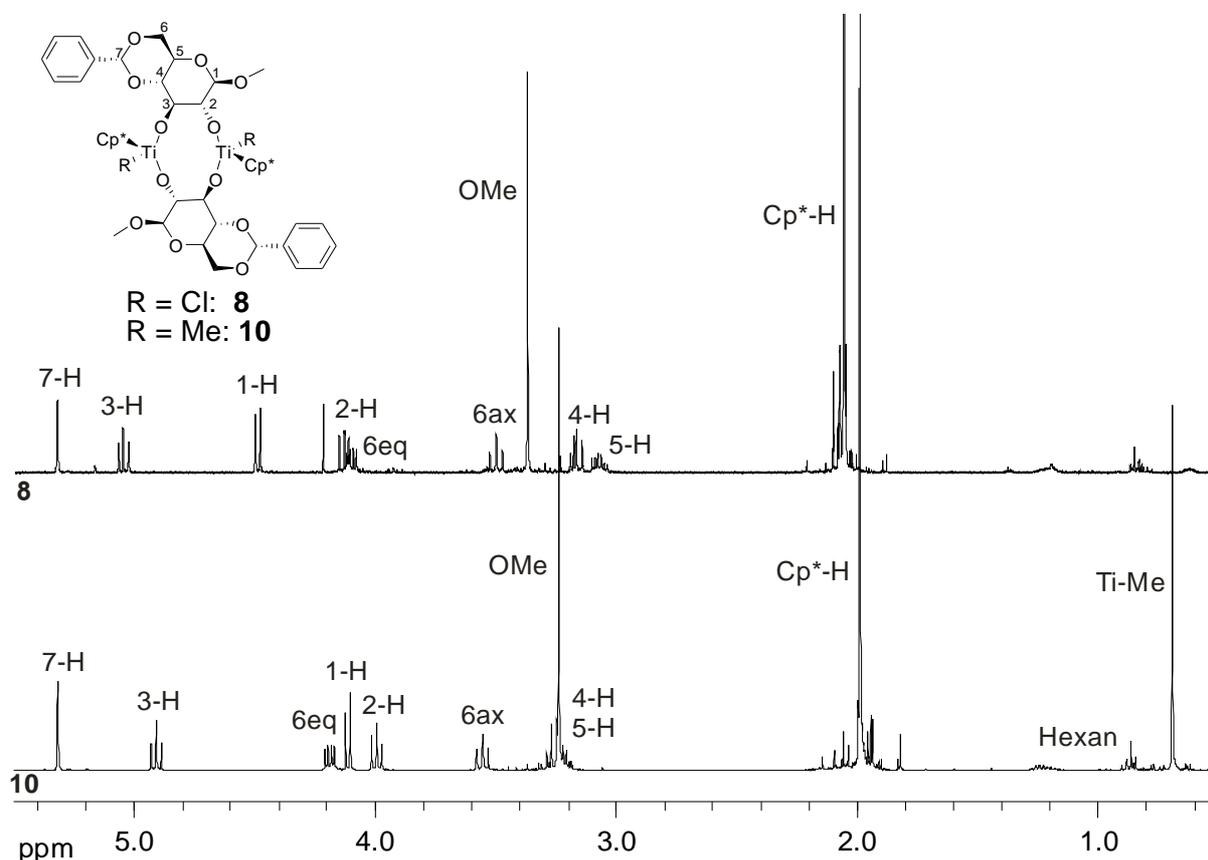
Um den Einsatz von Monosaccharid-Titan-Verbindungen als Katalysator für verschiedene Reaktionen zu ermöglichen, müssen die dargestellten Verbindungen mit Chlorido-Liganden je nach Art der zu katalysierenden Reaktion in reaktivere funktionelle Gruppen umgewandelt werden. Hierfür wurde **8** in absolutem Tetrahydrofuran (THF) gelöst und bei  $-50$  bis  $-70$  °C mit Methyllithium (als 1.6 M Lösung in Diethylether) versetzt (Schema 14). Um einen quantitativen Umsatz zu erhalten, erfolgte die hier beschriebene Reaktion mit einem Überschuss an Methyllithium-Lösung. Verbindung **8** wurde nahezu vollständig zu (Methyl-4,6-O-benzyliden- $\beta$ -D-glucopyranosidato- $1\kappa O^3:2\kappa O^2$ )(methyl-4,6-O-benzyliden- $\beta$ -D-glucopyranosidato- $1\kappa O^2:2\kappa O^3$ )-bis[methyl(pentamethyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl)titan(IV)]  $[(\text{Cp}^*\text{TiMe})\text{-}\mu\text{-(}\beta\text{-MeBnGlu)}]_2$ , **10** [45] umgesetzt und isoliert.



**Schema 14:** Reaktionsweg zur Darstellung von  $[(\text{Cp}^*\text{TiMe})\text{-}\mu\text{-(}\beta\text{-MeBnGlu)}]_2$  (**10**).

Die Charakterisierung von **10** erfolgte über die NMR-Untersuchung mittels  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY- sowie HSQC-2D-NMR-Spektroskopie. Anhand des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums der dargestellten Verbindung **10** (Abbildung 11) ist zu erkennen, dass die  $C_2$ -Symmetrie des Moleküls in Lösung erhalten bleibt. Wie im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Chlorido-Verbindung **8** ist lediglich ein Signalsatz für die Glucopyranosidato-Liganden zu sehen. Ein nach der Reaktion auftretendes Singulett bei 0.69 ppm bestätigt die Bildung des Methyl-Komplexes **10** [46]. Des Weiteren sind die Protonensignale des Komplexes **10** gegenüber denen des Chlorido-Komplexes **8** zu höherem Felde verschoben. Das Signal für das Proton an C1 des Methyl-Komplexes **10** (1-H) ist gegenüber dem des Chlorido-Komplexes **8** 0.40 ppm

hochfeldverschoben. Obwohl die Hochfeldverschiebung des Protonensignals an C3 (3-H) weniger ausgeprägt ist, kann dennoch Verschiebung gegenüber dem gleichen Signal in Verbindung **8** beobachtet werden. Das Signal für 2-H ist im Vergleich mit dem 2-H-Signal im Chlorido-Komplex **8** 0.20 ppm tieffeldverschoben.



**Abbildung 11:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Verbindungen **8** und **10** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

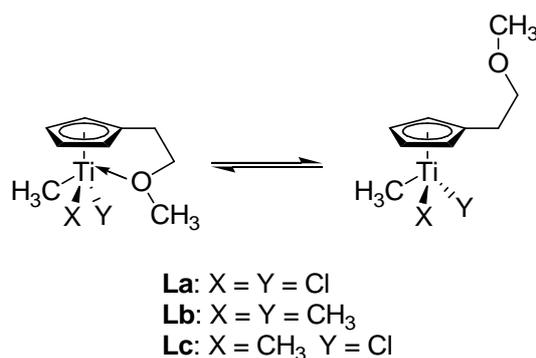
Durch den Austausch der Chlorido-Liganden gegen Methyl-Liganden wurde eine geringe Verschiebung der Protonen in Nachbarschaft zu den koordinierenden Sauerstoffatomen beobachtet. Die Molekülstruktur des Komplexes **10** konnte nicht röntgenographisch aufgeklärt werden. Dementsprechend kann die absolute Konfiguration der Liganden an den Titanatomen nicht bestimmt werden.

Der Einsatz der Verbindung **10** für die Darstellung cyclischer Amine wird in Kapitel 5 diskutiert.

### 3.2.4 Darstellung und Charakterisierung von $[(Cp^*Ti-\mu-(\alpha-MEBnGlu))_2\mu-O]$ (11) und $[(Cp^*TiCl)-\mu-(\alpha-MEBnGlu)]_2$ (12)

In den letzten Jahren hat sich der Forschungsschwerpunkt von Biscyclopentadienyl- zu Monocyclopentadienyl-Titan-Komplexen verschoben [47], da die aktivsten Übergangsmetallkatalysatoren die mit den wenigsten Valenzelektronen sind [48]. Im Vergleich zu Cp-Systemen mit einem „constrained geometry“ Katalysator, sind Komplexe mit Metallen der Gruppe 4 mit einer flexiblen zwei Elektronen Donor-Gruppe bislang wenig erforscht [49, 50]. Auf Grund der reversiblen Komplexierung der hemilabilen Gruppe dieser Liganden werden die elektrophilen Metallzentren stabilisiert. Dieser stabilisierende Effekt kann wiederum eine starke Auswirkung auf das katalytische System ausüben [51].

*Esteruelas, López* und Mitarbeiter haben im Jahre 2006 neue Titan(IV) Halbsandwich-Verbindungen mit einer flexiblen Ethoxy-Gruppe am Cyclopentadienyl-Ring synthetisiert [52]. In Schema 15 sind die Verbindungen dargestellt.

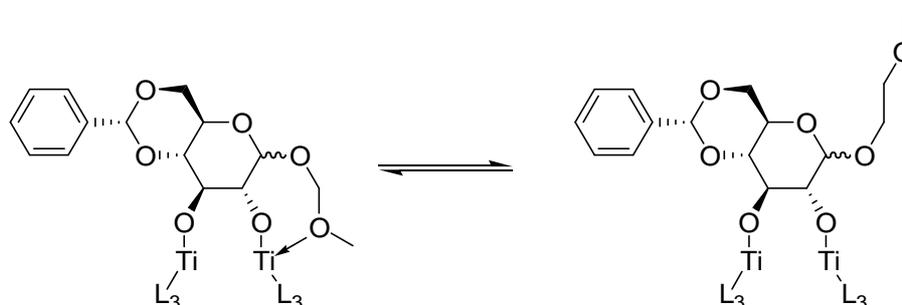


**Schema 15:** Verhalten der Ethoxy-Gruppe der Verbindung **L** in Lösung [52].

Anhand von  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektren wurde bei diesen Verbindungen in Lösung ein Assoziations-Dissoziations-Prozess des Sauerstoff-Donor-Substituenten beobachtet. Die Molekülstrukturen der Komplexe **La** und **Lc** konnten röntgenographisch aufgeklärt werden. In beiden Strukturen koordiniert die hemilabile Ether-Funktion an das Titanatom. Ein Austausch der Chlorido- und Methyl-Liganden gegen sperrigere Aryloxyliganden verhindert die Komplexierung der Ether-Funktion des hemilabilen Liganden.

Verbindung **Lb** wurde als Katalysatorvorstufe zur intermolekularen Hydroaminierung von Alkinen verwendet. Eine nähere Betrachtung dieser Reaktion zeigte, dass der flexible Ligand die katalytischen Eigenschaften der Verbindung beeinflusst. Im Vergleich zu  $[CpTiMe_3]$  als Katalysatorvorstufe, erhöht der hemilabile Ligand die Effizienz der Verbindung **Lb** für intermolekulare Hydroaminierungsreaktionen. In den meisten Beispielen konnte die Reaktion mit **Lb** schneller durchgeführt werden [52].

Basierend auf diesen Ergebnissen wurde in dieser Arbeit das Methoxyethyl-geschützte Monosaccharid  $\text{MEBnGluH}_2$  (**5**) synthetisiert, um den Monosaccharid-Liganden mit einer zusätzlichen Elektronen-Donor-Funktion auszustatten. Diese Gruppe sollte als hemilabiler Ligand, wenn erforderlich, eine zusätzliche Koordination an das Titanatom des Komplexes ermöglichen (Schema 16).

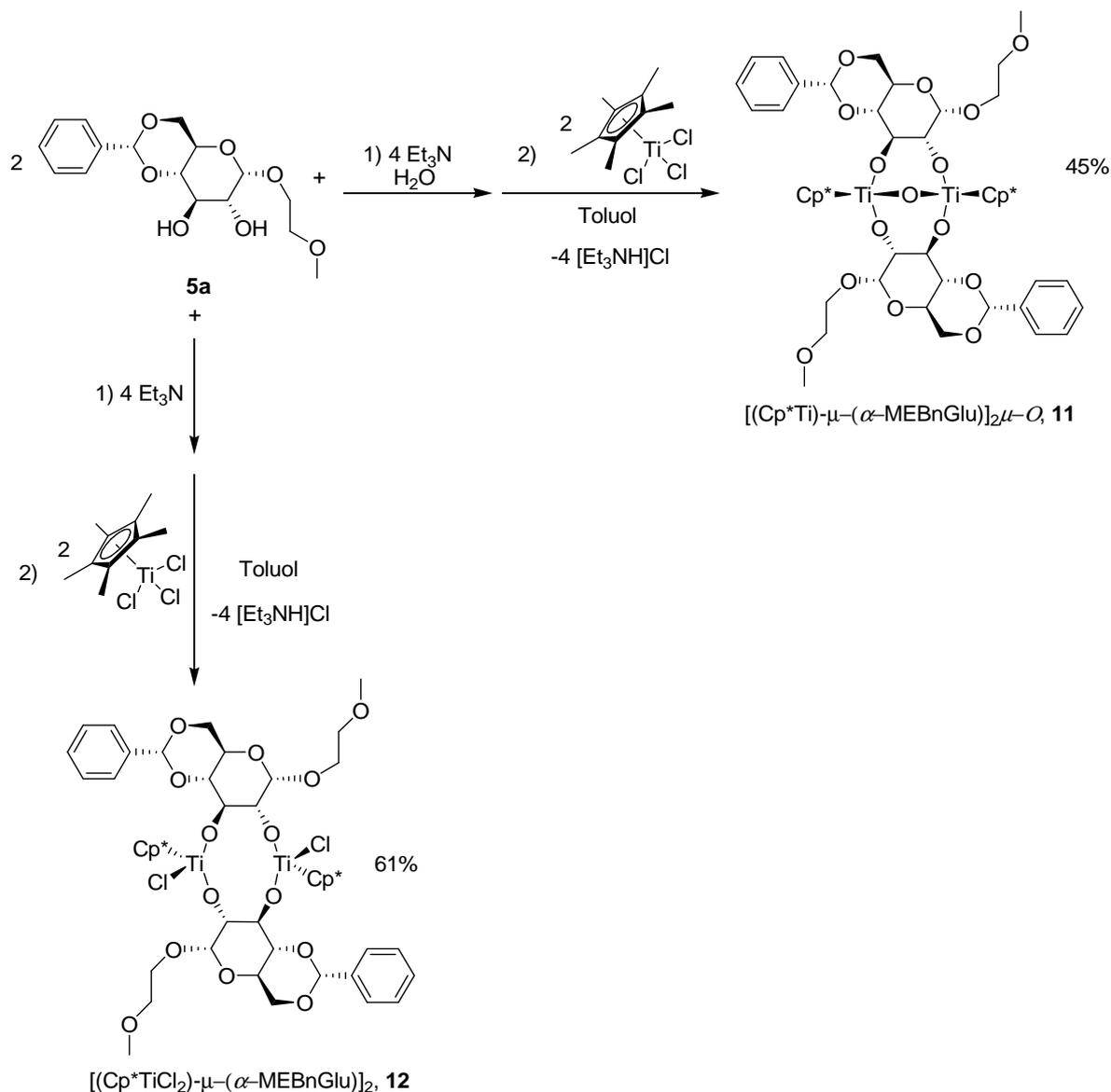


**Schema 16:** Mögliche Koordination eines hemilabilen Liganden an das Titanatom

Zur Darstellung solcher Titan-Verbindungen wurde analog zur Darstellung von **8** und **9** der Monosaccharid-Ligand mit  $[\text{Cp}^*\text{TiCl}_3]$  in Gegenwart von Triethylamin umgesetzt. Zunächst wurde  $\alpha\text{-MEBnGluH}_2$  (**5a**) mit Triethylamin in Toluol vorlegt und tropfenweise mit  $[\text{Cp}^*\text{TiCl}_3]$  in Toluol versetzt. Nach Filtration des entstandenen  $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{Cl}$  wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Zur Aufarbeitung wurde das Reaktionsgemisch in heißem Hexan gelöst. Beim Abkühlen fiel ein gelber, kristalliner Feststoff aus. Für die gewünschte Verbindung wurde ein  $[\text{M}+1]^+$ -Signal bei 1085.4 g/mol im FAB-Massenspektrum erwartet. Die FAB-massenspektrometrische Analyse lieferte allerdings ein  $[\text{M}+1]^+$ -Signal bei 1031.5 g/mol. Außerdem ergab die Elementanalytik eine Zusammensetzung mit einem Kohlenstoffgehalt von 60.84% und einen Wasserstoffgehalt von 6.89%. Statt des erwarteten Produktes **12** wurde eine Verbindung isoliert, deren analytische Daten auf einen  $\mu$ -Oxo-Komplex der Zusammensetzung  $[(\text{Cp}^*\text{Ti}-\mu-(\alpha\text{-MEBnGlu}))_2\mu\text{-O}]$  (**11**) hindeuten und in 45%iger Ausbeute erhalten werden konnte (Schema 17).

Als Ursache für die Bildung eines  $\mu$ -Oxo-Komplexes könnte die Hydrolyse einer Ti-Cl-Bindung in Frage kommen. Beispiele für Hydrolyseprodukte von CpTi-Halogeniden sind in der Literatur bekannt [53]. Um sicher zu gehen, dass die Sauerstoffquelle dieser Reaktionen nicht etwa Feuchtigkeit in unvollständig getrockneten Lösungsmittel war, wurden für weitere Reaktionen die Lösungsmittel Toluol und Hexan frisch absolutiert und destilliert. Erneut konnte unter den gleichen Reaktionsbedingungen lediglich **11** dargestellt werden. Folglich wurde das Triethylamin ebenfalls frisch absolutiert und destilliert. Durch Umsetzung des Zuckers **5a** mit diesem Triethylamin und  $[\text{Cp}^*\text{TiCl}_3]$  in Toluol unter den oben beschriebenen Reaktionsbedingungen wurde nach Filtration des Triethylammoniumchlorids und Entfernen des Lösungsmittels ein dunkelgelber Feststoff erhalten. Dieser Feststoff wurde in wenig Toluol gelöst und mittels Gasphasendiffusion mit Pentan auskristallisiert. Es wurde eine

Verbindung erhalten, deren Zusammensetzung sich von der der Verbindung **11** unterschied. Anhand FAB-massenspektrometrischer Untersuchungen kann dieser Verbindung einen  $[M+1]^+$ -Peak von 1085.4 g/mol zugeordnet werden. Die chemischen Verschiebungen der Resonanzsignale in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen **11** und **12** sind ebenfalls unterschiedlich (siehe Seite 29). In Schema 17 ist ebenfalls der Reaktionsweg zur Darstellung von  $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\alpha\text{-MEBnGlu})]_2$  (**12**) abgebildet.

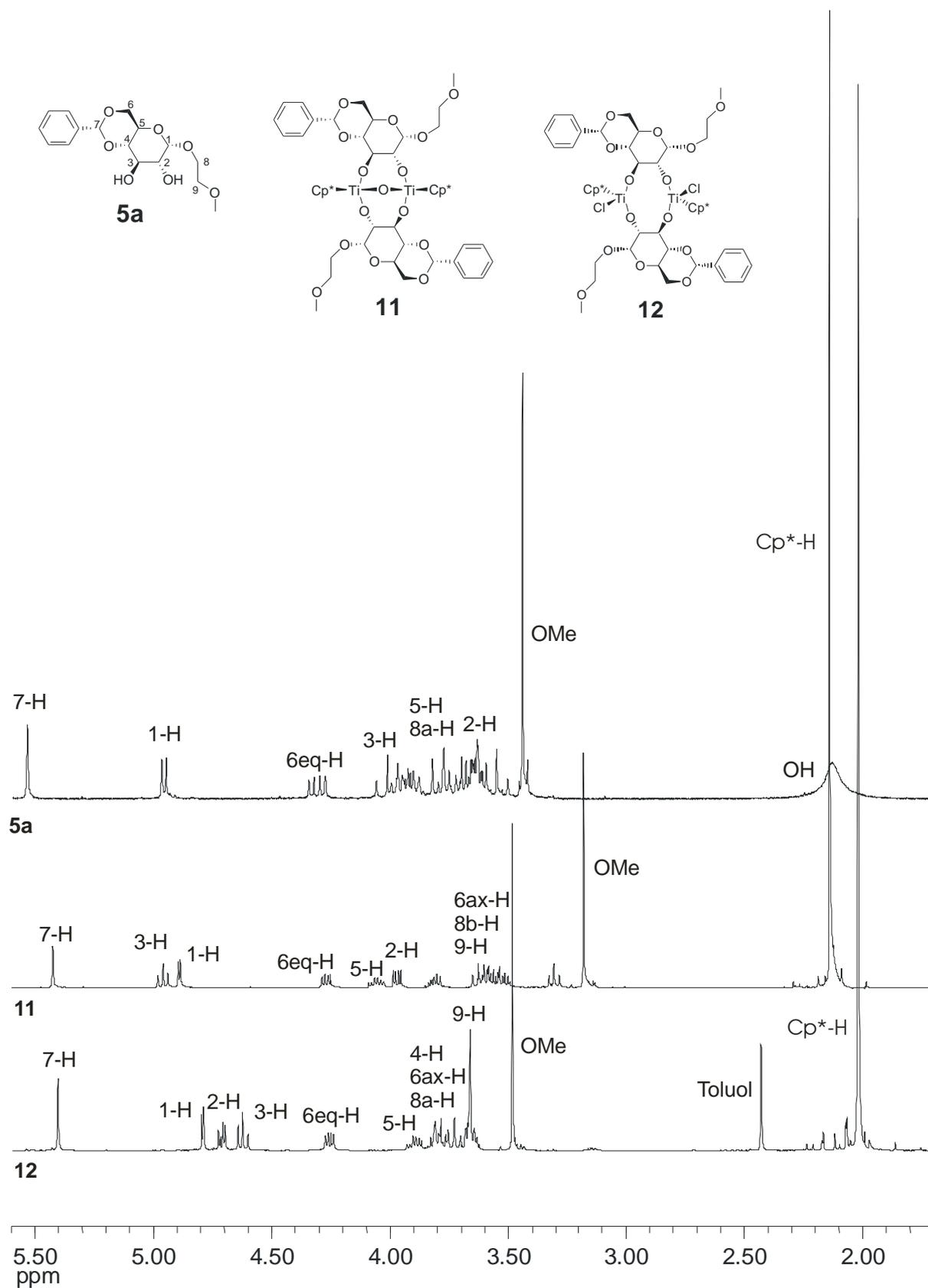


**Schema 17:** Reaktionswege zur Darstellung von  $[(\text{Cp}^*\text{Ti}-\mu-(\alpha\text{-MEBnGlu}))_2\mu\text{-O}]$  (**11**) und  $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\alpha\text{-MEBnGlu})]_2$  (**12**).

Bei der Umsetzung mit frisch absolutiertem Triethylamin wurde Verbindung **12** ohne Ti-O-Ti-Bindung dargestellt. Diese Verbindung weist, wie die Verbindungen **8** und **9**, einen Ditungstanzehring auf.

In Abbildung 12 sind die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen **11** und **12** im Vergleich mit dem freien Glucopyranosid **5a** dargestellt. Die Protonen 2-H und 3-H sind in **11** und **12** an dieselben Kohlenstoffatome wie die komplexierenden Sauerstoffatome gebunden und sind

dadurch weiter tieffeldverschoben als in **5a**. Die Lage der Signale der restlichen Protonen im Monosaccharid-Liganden werden durch die Koordination nur wenig beeinflusst.



**Abbildung 12:** Ausschnitte der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen **5a**, **11** und **12** in  $\text{CDCl}_3$ .

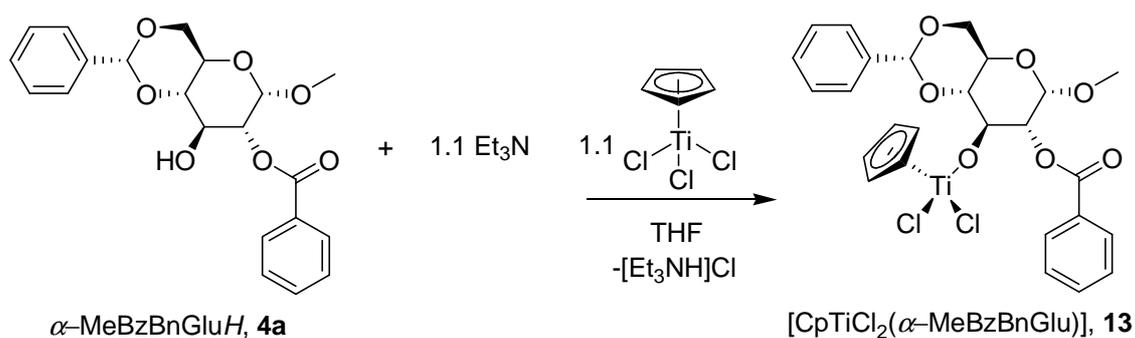
Außerdem führt die Ti-O-Ti-Bindung zu unterschiedlichen Verschiebungen der Protonen an C2 und C3 des Glucopyranosidato-Liganden. Im Vergleich zu **12** ist 2-H in **11** deutlich hochfeldverschoben, während 3-H in **11** gegenüber 3-H in **12** eine Tieffeld-Verschiebung aufweist.

Von **11** und **12** wurden Einkristalle erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Struktureigenschaften dieser Komplexe werden in Kapitel 4 diskutiert.

### 3.2.5 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{CpTiCl}_2(\alpha\text{-MeBzBnGlu})]$ (**13**)

Die am häufigsten für Polymerisationsreaktionen wie beispielsweise die Polymerisation von Styrol verwendeten Katalysatoren haben die allgemeine Formel  $[\text{CpTiCl}_2(\text{OR})]$  [54, 55, 56]. Analog zu diesen Verbindungen sollte ein Glucopyranosidato-Titan-Komplex dargestellt werden. Für diese Reaktionen wurde der Ligand **4a** eingesetzt, der nur eine freie Hydroxyfunktion an C3 zur Komplexierung zur Verfügung stellt.

In der von *del Hierro* [57] beschriebenen Synthese für Titankomplexe mit Di-isopropyliden- $\alpha$ -D-galactopyranose findet die Umsetzung von  $[\text{CpTiCl}_3]$  in Tetrahydrofuran und in Gegenwart von Triethylamin bei Raumtemperatur statt. In der vorliegenden Arbeit wurde zu einer Lösung aus  $[\text{CpTiCl}_3]$  und Methyl-2-O-benzoyl-4,6-O-benzyliden- $\alpha$ -D-glucopyranosid ( $\alpha\text{-MeBzBnGluH}$ , **4a**) in Tetrahydrofuran schnell eine Lösung aus Triethylamin in Tetrahydrofuran gegeben und bei Raumtemperatur gerührt (Schema 18).

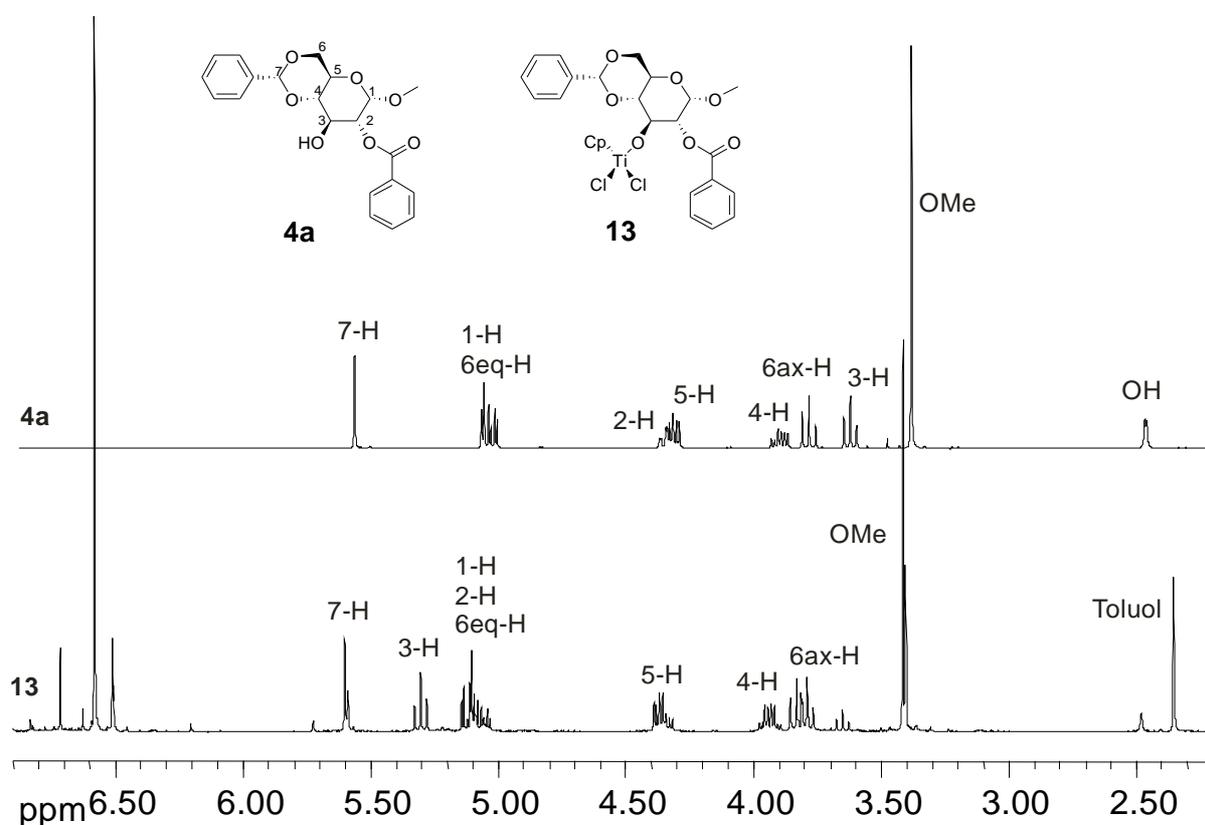


**Schema 18:** Reaktionsweg zu Darstellung von  $[\text{CpTiCl}_2(\alpha\text{-MeBzBnGlu})]$  (**13**).

Das entstandene Triethylammoniumchlorid fiel als weißer Feststoff aus. Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur konnte der Umsatz verbessert werden. In weiteren Versuchen wurde die Vorschrift abgeändert und das Triethylamin vorgelegt, das als Base den entstehenden Chlorwasserstoff abfängt. Des Weiteren wurde die Reaktion unter den gleichen Reaktionsbedingungen in Toluol als Lösungsmittel durchgeführt. Die größte Umsetzung wurde erzielt, in dem zu einer Lösung aus  $\alpha\text{-MeBzBnGluH}$  und Triethylamin in Tetrahydrofuran eine

Lösung aus  $[\text{CpTiCl}_3]$  in Tetrahydrofuran gegeben wurde. Um einen kompletten Umsatz des Glucopyranosids zu ermöglichen, wurde mit einem Überschuss an  $[\text{CpTiCl}_3]$  gearbeitet.

$[\text{CpTiCl}_2(\alpha\text{-MeBzBnGlu})]$  (**13**) wurde erhalten, konnte allerdings trotz mehrmaligen Umkristallisierens nur leicht verunreinigt isoliert werden. Das Produkt konnte bei keiner der durchgeführten Reaktionen durch Umkristallisation vollständig vom nicht umgesetzten Edukt getrennt werden. Trotzdem konnte ein Einkristall von Verbindung **13** erhalten werden (siehe Abbildung 23, Seite 44). In Abbildung 13 sind Ausschnitte der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **4a** und **13** dargestellt.



**Abbildung 13:** Ausschnitte der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **4a** und **13** in  $\text{CDCl}_3$ .

Die Zuordnung der Signale wurde mit Hilfe der HMBC-, HSQC-, und  $^1\text{H-}^1\text{H-COSY-2D}$  Spektren durchgeführt. Im Spektrum von **13** sind die Resonanzsignale von 3-H (3.65 ppm) und der freien Hydroxygruppe an C3 (2.50 ppm) von Verbindung **4a** noch deutlich zu erkennen.

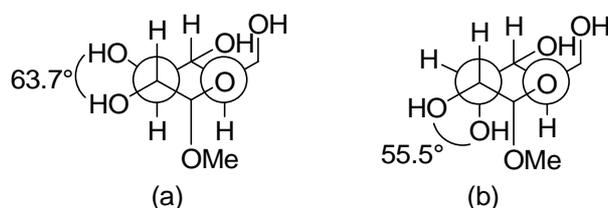
Für den Komplex **13** ist im Vergleich zu dem freien Liganden **4a** eine deutliche Tieffeld-Verschiebung des Signals für 3-H zu beobachten. Diese Verschiebung um 1.65 ppm resultiert daraus, dass 3-H am selben Kohlenstoffatom wie das koordinierende Sauerstoffatom gebunden ist. Durch die Koordination des Sauerstoffatoms an das stark Lewis-saure  $\text{Ti}^{4+}$ -Ion wird die Elektronendichte aufgrund der  $\sigma$ - und  $\pi$ -Donor-Eigenschaften des

gebundenen Sauerstoffatoms zum Metallatom verschoben. Die Abschirmung des am entsprechenden Kohlenstoffatom gebundenen Protons wird dadurch verringert und das Resonanzsignal somit tieffeldverschoben. Die Benzoyl-Schutzgruppe an O2 und die Nähe des Protons 2-H zu der koordinierenden Hydroxyfunktion an C3 verursachen ebenfalls eine Tieffeld-Verschiebung des Resonanzsignals von 2-H in **13** (5.10 ppm) im Vergleich zum Signal für 2-H im freien Liganden **4a** (4.35 ppm). Die Lage der Signale der restlichen Protonen im Monosaccharid-Liganden werden durch die Koordination nur wenig beeinflusst.

Durch Umkristallisation aus Dichlormethan/Hexan konnte ein geeigneter Einkristall für eine Einkristallstrukturanalyse erhalten werden. Die Struktureigenschaften des Komplexes **13** werden in Kapitel 4 diskutiert.

### 3.2.6 Darstellung und Charakterisierung von $[(\text{CpTiCl}_2)_2-\mu-(\alpha\text{-MeBnAll})]$ (**14**)

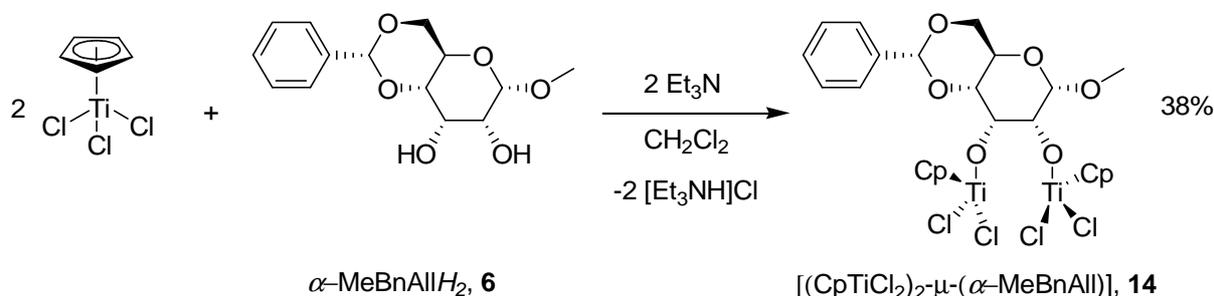
Die in den Kapiteln 3.2.1, 3.2.2, 3.2.4 und 3.2.5 beschriebenen Verbindungen **8**, **9**, **11**, **12** und **13** wurden jeweils mit einem Glucopyranosidato-Liganden dargestellt. Die *trans*-Orientierung der Hydroxygruppen an C2 und C3 der Liganden könnte der Grund für den dinuklearen Charakter der erzielten Verbindungen sein. Um einen mononuklearen Organotitan-Komplex darzustellen, könnte eine *cis*-Orientierung der bindenden Sauerstoffatome O2 und O3 geeignet sein. Allose ist ein Monosaccharid mit einer *cis*-Orientierung der Hydroxygruppen an C2 und C3 und wurde für diese Synthesen als Ligand verwendet (Schema 19). Die Struktur von Methyl-4,6-O-benzyliden- $\alpha$ -D-allopyranosid ( $\alpha\text{-MeBnAllH}_2$ , **5**) wurde bereits 1994 veröffentlicht [58]. Es konnte gezeigt werden, dass der Diederwinkel O2-C2-C3-O3 mit einem Wert von  $55.5^\circ$  kleiner ist als der von  $\alpha\text{-MeBnGluH}_2$  ( $63.7^\circ$ ) [59] und  $\beta\text{-MeBnGluH}_2$  ( $64.2^\circ$ ) [4]. Die *Newman*-Projektionen der  $\alpha$ -Glucopyranosid- und  $\alpha$ -Allopyranosid-Ligandvorstufen zeigen, dass die relativen Positionen der zu komplexierenden Hydroxyfunktionen der beiden Liganden ähnlich sind (Abbildung 14).



**Abbildung 14:** Newman Projektion von (a)  $\alpha\text{-MeBnGluH}_2$  und (b)  $\alpha\text{-MeBnAllH}_2$ .

Der in der Arbeitsgruppe dargestellte Zirkoniumkomplex mit Glucopyranosidato-Liganden wies eine Reduktion des Diederwinkels um  $10^\circ$  nach Koordination mit dem freien Liganden

auf. In dieser Arbeit sollte untersucht werden, ob die Koordination des Allopyranosidatoliganden an ein Titanatom ebenfalls zu einer Verkleinerung des Diederwinkels führen kann und damit zur Chelatbildung geeignet ist.



**Schema 19:** Reaktionsweg zur Darstellung von  $[(\text{CpTiCl}_2)_2\text{-}\mu\text{-(}\alpha\text{-MeBnAll)]$  (**14**).

Für die Synthese dieser Verbindung wurde eine Lösung aus  $[\text{CpTiCl}_3]$  in Dichlormethan zu einer Lösung aus  $\alpha\text{-MeBnAllH}_2$  in Dichlormethan gegeben (Schema 19). Triethylamin wurde tropfenweise addiert und die resultierende Lösung wurde unter Rückfluss gerührt. Nach der Filtration des Triethylammoniumchlorids wurde das Rohprodukt in wenig Toluol gelöst und mit Hexan überschichtet. Sofort fiel ein Feststoff an der Phasengrenze aus, der filtriert wurde. Durch Zugabe von Hexan über Gasphasendiffusion in eine toluolische Lösung des Rohprodukts konnte ein sauberes Produkt kristallisiert werden. Anhand von  $^1\text{H}$ - und 2D-NMR spektroskopischen Untersuchungen wurde nachgewiesen, dass ein Komplex mit der Zusammensetzung  $[(\text{CpTiCl}_2)_2\text{-}\mu\text{-(}\alpha\text{-MeBnAll)]$  (**14**) dargestellt wurde. Obwohl die Verbindung im Ölpumpenvakuum getrocknet wurde, konnte restliches Toluol nicht quantitativ entfernt werden. Die Ausbeute der Reaktion betrug 38% [60].

Durch Umkristallisation konnten für eine röntgenographische Untersuchung geeignete Kristalle erhalten werden. Weitere Struktureigenschaften dieser Verbindung werden in Kapitel 4 diskutiert.

### 3.3 Synthese der chiralen Organotitanverbindung $[(\text{MCp})_2\text{TiMe}_2]$ (**17**)

Chirale Metallocen-Verbindungen werden schon länger erfolgreich für die enantioselektive Katalyse eingesetzt [61, 62]. In den letzten Jahren wurden auch chirale Titanocen-Verbindungen für stereoselektive Reaktionen untersucht [63]. In diesen Verbindungen resultiert die Chiralität entweder aus einer chiralen Ligandsphäre oder direkt aus einem stereogenen Titanatom mit vier unterschiedlichen Liganden. Anlehnend an diese Ergebnisse kann vermutet werden, dass Liganden des „Chiral Pools“ als enantiomerenreine Quelle für Katalysatoren und Auxiliare dienen könnten [64]. In den letzten Jahren wurde zu diesem

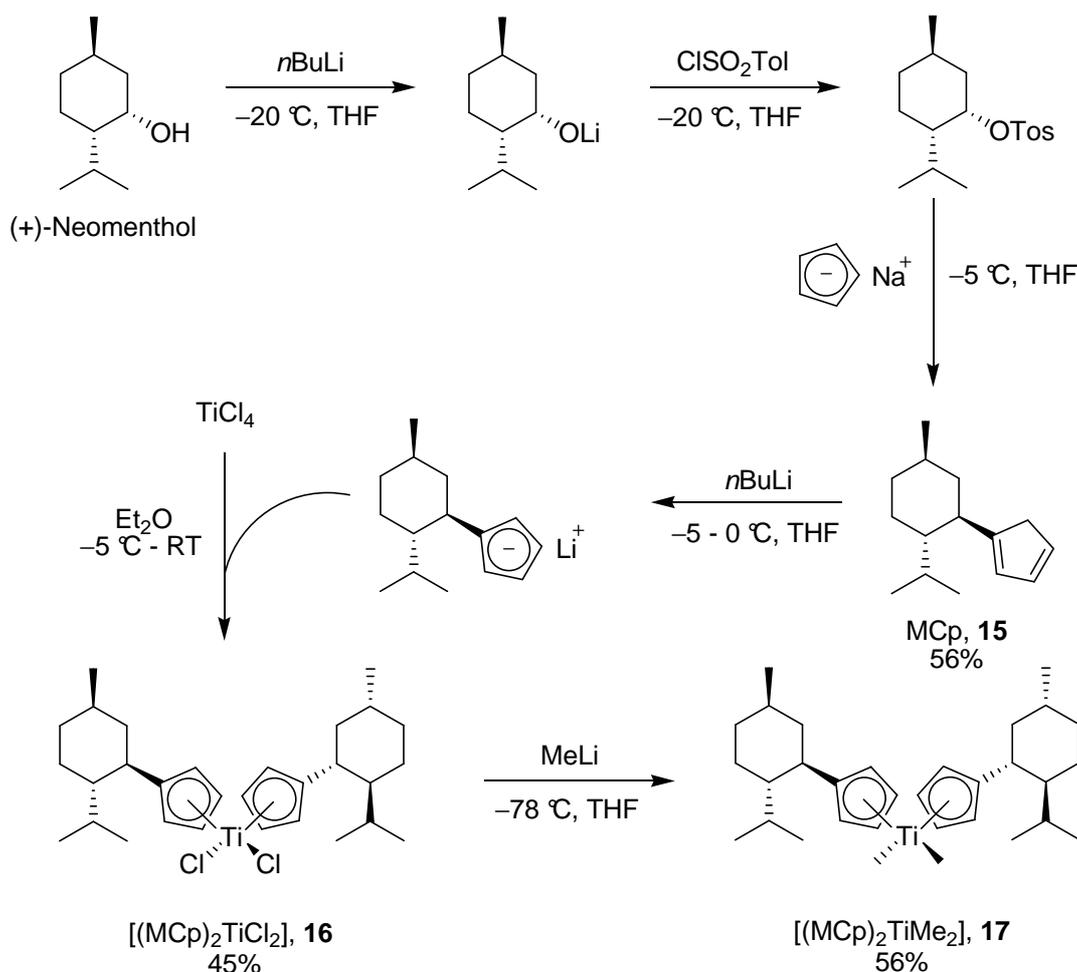
Zweck die Darstellung Kohlenhydrat-derivatisierter Cyclopentadienyl- und Indenyl-Liganden von *Lai* untersucht [65].

Im Hinblick auf die geplante Darstellung Kohlenhydrat-derivatisierter Cyclopentadienyl-Liganden für die Synthese von Organotitanverbindungen als Katalysatorvorstufen wurde als Testreaktion zunächst ein Menthyl-substituiertes Cyclopentadien als Ligand für Organotitan-komplexe dargestellt. Dieser Komplex soll analog zu den Lanthanoid-Komplexen von *Marks* [61] für Hydroaminierungsreaktionen eingesetzt werden. Die Synthese dieses Liganden und die darauffolgenden Komplex-Synthesen wurden bereits 1978 durch *Kagan* und Mitarbeiter [66] ausgearbeitet. Die hier beschriebenen Reaktionswege wurden aus neueren Literaturvorschriften genommen.

Im ersten Schritt dieser Synthese, die analog zur Vorschrift von *Marks* [67] durchgeführt wurde, wurde bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  *n*-Butyllithium (*n*BuLi) zu (+)-Neomenthol gegeben. Ohne Aufarbeitung folgte die Zugabe von *para*-Toluolsulfonsäurechlorid bei gleicher Temperatur. Zu dieser Lösung wurde frisch hergestelltes Natriumcyclopentadienid gegeben und das Vorhandensein einer guten Abgangsgruppe ermöglichte die Darstellung von Menthylcyclopentadien (MCpH, **15**, Schema 20) unter Konfigurationsumkehr an der Bindungsstelle zum Menthylliganden. Nach Aufarbeitung wurde das MCpH in 56%iger Ausbeute erhalten.

Zur weiteren Umsetzung wurde der Cyclopentadienyl-Ligand mit *n*-Butyllithium deprotoniert und zu einer Lösung aus Titantetrachlorid in Diethylether gegeben. Diese Umsetzung wurde in Anlehnung an den Syntheseweg von *Gansäuer* und Mitarbeiter [62, 68] durchgeführt und der gewünschte Komplex Dichlorido-bis[ $\eta^5((1R,2S,5R)\text{-}5\text{-methyl-}2\text{-}(\text{prop-}2\text{-yl})\text{-cyclohex-}1\text{-yl})\text{-cyclopentadienyl}]$ titan(IV) ( $[(\text{MCp})_2\text{TiCl}_2]$ , **16**) wurde in 45%iger Ausbeute erhalten.

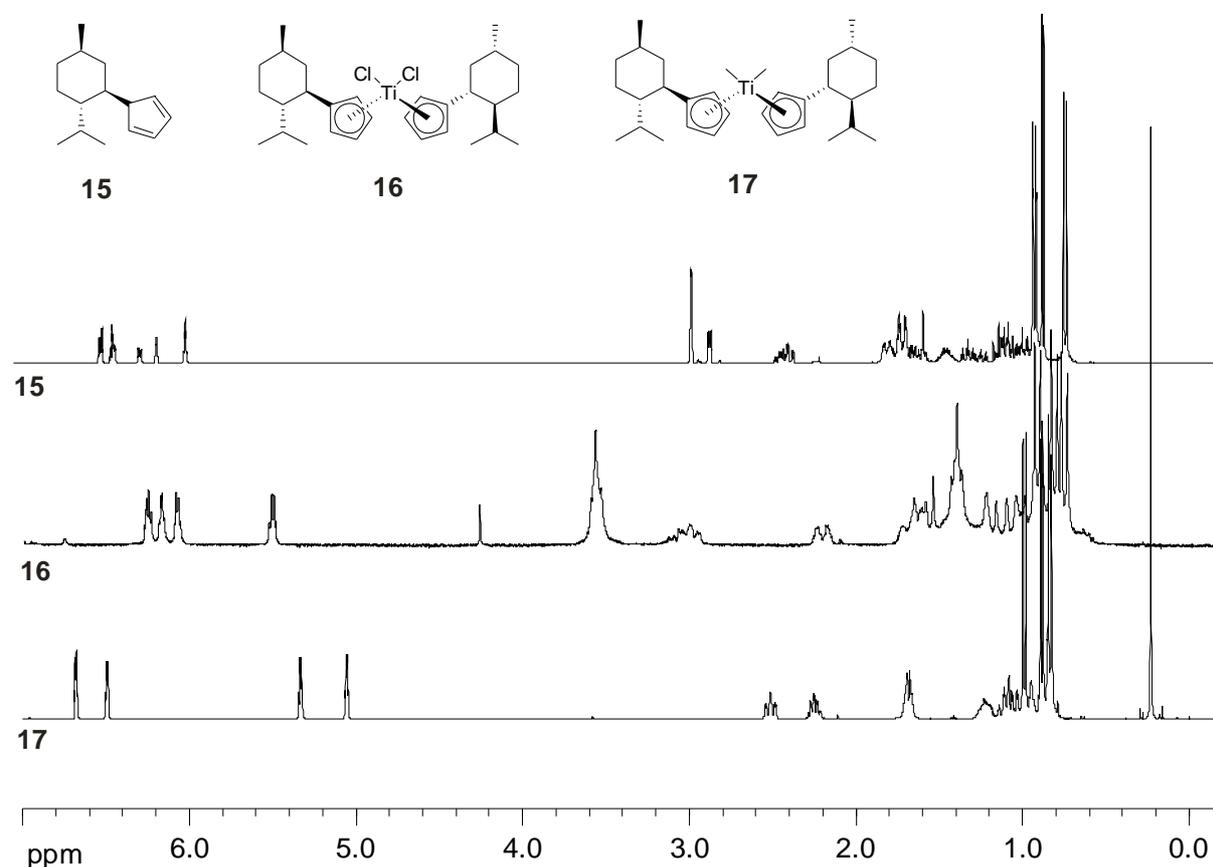
Um diese Verbindung als Katalysator für stereoselektive Synthesen wie die intramolekulare Hydroaminierung oder Polymerisationsreaktionen anwenden zu können, müssen die Chloridoliganden gegen – für die angestrebten Reaktionen – reaktivere Gruppen ausgetauscht werden. Zu einer Lösung aus  $[(\text{MCp})_2\text{TiCl}_2]$  in Tetrahydrofuran wurde bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  Methyllithium in Diethylether getropft. Nach Aufarbeitung wurde das methylierte Produkt Dimethyl-bis[ $\eta^5((1R,2S,5R)\text{-}5\text{-methyl-}2\text{-}(\text{prop-}2\text{-yl})\text{-cyclohex-}1\text{-yl})\text{-cyclopentadienyl}]$ titan(IV) ( $[(\text{MCp})_2\text{TiMe}_2]$ , **17**) (Schema 20) in 56%iger Ausbeute erhalten.



**Schema 20:** Reaktionsweg zur Darstellung der Verbindungen **15**, **16** und **17**.

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen **15**, **16** und **17** sind in Abbildung 15 dargestellt. Die Resonanzsignale der Cyclopentadienyl-Liganden haben chemische Verschiebungen zwischen 5 und 7 ppm. Anhand der Signale im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **15** ist zu erkennen, dass sich zwei Sätze von drei Signalen im vinylic Bereich (6.3–6.0 ppm) befinden. Durch sigmatrope Wanderung entsteht das Produkt **15** sowohl als 1-substituiertes als auch als 2-substituiertes Cyclopentadien. Die beiden Produkte stehen in einem Verhältnis von 2:1 zueinander. Zur Vereinfachung wurde in Schema 20 nur das 1-substituierte Hauptprodukt abgebildet. Die 1- und 2-substituierten MCp-Produkte wurden nicht getrennt. Durch Deprotonierung von MCpH und Umsetzung mit  $\text{TiCl}_4$  zur Titan-Verbindung **16**, und im darauffolgenden Schritt die Methylierung zur Darstellung von **17**, liegen die Liganden im aromatischen Zustand vor. Die Unterschiede in den chemischen Verschiebungen der Cyclopentadienyl-Liganden sind in Abbildung 15 zu erkennen. In **16** sind die Resonanzsignale der MCp-Liganden zwischen 6.2–5.2 ppm zu finden. Der Komplex **17** weist dagegen MCp-Liganden mit chemischen Verschiebungen zwischen 6.8–5.0 ppm auf.

Die chemischen Verschiebungen der Protonen der Menthyl-Liganden der Verbindungen **15**, **16** und **17** befinden sich zwischen 3.0–0.8 ppm. Für die Verbindungen **15** und **16** stimmen diese mit den Auswertungen nach *Gansäuer* überein [68]. Die Methyl-Gruppen von **17** ergeben ein zusätzliches Singulett-Signal bei 0.23 ppm. Dies bestätigt die Bildung von **17**.



**Abbildung 15:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen **15**, **16** und **17** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

Der Einsatz und die Ergebnisse der Verbindung **17** als Katalysatorvorstufe für die intramolekulare Hydroaminierung werden in Kapitel 7 diskutiert.

## 4 Diskussion der Molekülstrukturen

Zwei Arten von Liganden werden in den am häufigsten als Katalysatoren oder Hilfsreagenzien für stereoselektive Synthesen verwendeten Organotitanverbindungen bevorzugt eingesetzt: die  $\eta^1$ -gebundenen und die  $\eta^5$ -gebundenen Liganden [50, 69]. Diese Liganden haben sowohl einen Einfluss auf die Reaktivität als auch auf die Selektivität der durchzuführenden Reaktion. Im Falle der Titan(IV)-Komplexe stehen dem Metall keine d-Elektronen für eine  $\pi$ -Rückbindung zum Liganden zur Verfügung. Durch die  $\sigma$ -Donor-Eigenschaften der Liganden wird die Lewis-Acidität am Metallzentrum herabgesetzt.

Die  $\eta^1$ -gebundenen Liganden steuern die Lewis-Acidität des Metallatoms über elektronische Effekte ( $\sigma$ -Donor,  $\pi$ -Akzeptor Eigenschaften). Der Einfluss dieser Liganden auf die Lewis-Acidität des Titans nimmt dabei in der Reihenfolge Halogen > Kohlenstoff > Stickstoff  $\approx$  Sauerstoff ab [70]. Demzufolge induzieren Chlorido-Liganden am Metallatom eine größere Lewis-Acidität als Sauerstoffatome von zum Beispiel Alkoxy-Liganden.

Die Auswirkungen eines  $\eta^5$ -gebundenen Liganden wie Cyclopentadienyl (Cp) oder Penta-methylcyclopentadienyl (Cp\*) auf die Stabilität und Reaktivität eines Komplexes sind noch ausgeprägter. Bei Cp- und Cp\*-Liganden wird zwischen elektronischen und sterischen Effekten unterschieden. Cp\* bietet im Vergleich zu Cp einen stärkeren Donor- und schwächeren Akzeptorcharakter, was einer Verringerung der Lewis-Acidität der Cp\*-Komplexe zur Folge hat. Durch die sterische Abschirmung des Metallatoms eines Komplexes mit einem Cp\*-Liganden erfährt der Komplex gegenüber Verbindungen mit Cp-Liganden eine zunehmende kinetische Inertheit [71].

Die Wahl der Liganden, die an ein Titanatom gebunden sind, ist bedeutend für die Stabilität, die Aggregation und die Reaktivität der Titanverbindungen. Die Bindungslängen der Metall-Ligand-Bindungen stellen für die Untersuchung von Titan(IV)-Verbindungen für einen möglichen Einsatz in stereoselektiven Reaktionen sehr wichtige Größen dar. Typische M-C-, M-O- und M-Cl-Bindungslängen sind in Tabelle 1 zusammengefasst [72].

**Tabelle 1:** Typische Bindungslängen von M-C-, M-O- und M-Cl-Bindungen in Komplexen

Metall	M-C-Bindungslänge [pm] [72]	M-O-Bindungslänge [pm] [72]	M-Cl-Bindungslänge [pm]
Ti	~210	170–190	228–230 [73]
Zr	~220	210–215	247–256 [73]
Li	~200	190–200	217–250 [74]
Mg	~200	200–213	237–240 [75]

Im Vergleich zu anderen M-O- und M-Cl-Bindungslängen sind die Ti-O-Bindungen kurz. Die Bindungslängen zwischen dem Titanatom und einem Sauerstoffatom des Liganden können je nach Ti(IV)-Verbindung bis zu 21 pm variieren. Diese Eigenschaft beeinflusst die Aggregation des Metallkomplexes zum Beispiel unter Ausbildung von Lewis Säure/Lewis Base-Addukten oder Dimer-Verbindungen, was sich in der Reaktivität der Verbindung bemerkbar macht.

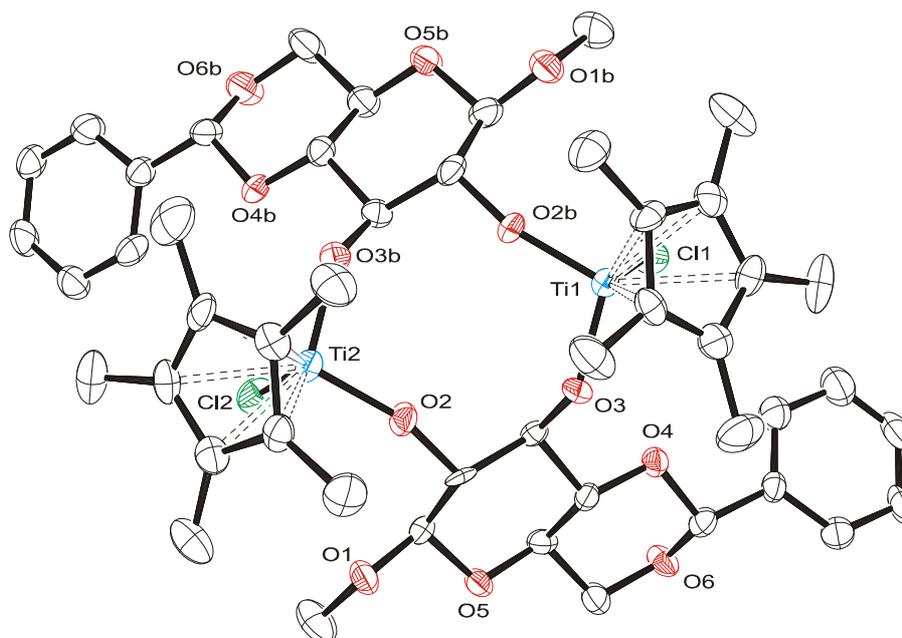
Eine der bekanntesten Titan(IV)-Verbindungen ist  $\text{TiCl}_4$ . Diese Verbindung wird häufig in der kommerziell wichtigen Ziegler-Natta-Polymerisation verwendet [76]. Dieser Einsatz hat dazu geführt, dass viele monomere Alkyl-Titan-Verbindungen synthetisiert und charakterisiert worden sind [77].  $\text{TiCl}_4$  hat eine ideal tetraedrische Anordnung der Liganden um das Metallatom mit einer Ti-Cl-Bindungslänge von 217 pm [78]. Abweichungen von dieser tetraedrischen Anordnung sind bei Titan(IV)-Verbindungen keine Seltenheit. Die weniger Lewis-saure Verbindung  $\text{CpTiCl}_3$  mit Ti-Cl-Bindungslängen von 230 pm und einer verzerrt-tetraedrischen Anordnung der Liganden ( $102.0^\circ$ – $114.7^\circ$ ) [79] wurde ebenfalls erfolgreich in Polymerisationsreaktionen eingesetzt.

Im folgenden Abschnitt werden die Struktur- und Bindungseigenschaften der dargestellten Titan(IV)-Verbindungen diskutiert.

#### 4.1 Strukturaufklärung der dargestellten Verbindungen 8, 9, 11, 12, 13 und 14

Die in dieser Arbeit dargestellten Komplexe wurden mit  $[\text{CpTiCl}_3]$  oder  $[\text{Cp}^*\text{TiCl}_3]$  als Ausgangsverbindung synthetisiert. Die Molekülstrukturen der Verbindungen  $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\beta\text{-MeBnGlu})]_2$  (**8**),  $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\beta\text{-MeNapGlu})]_2$  (**9**),  $[(\text{Cp}^*\text{Ti}-\mu-(\alpha\text{-MEBnGlu}))_2\mu\text{-O}]$  (**11**),  $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\alpha\text{-MEBnGlu})]_2$  (**12**),  $[\text{CpTiCl}_2(\alpha\text{-MeBzBnGlu})]$  (**13**) und  $[(\text{CpTiCl}_2)_2-\mu-(\alpha\text{-MeBnAlI})]$  (**14**) wurden mittels röntgenographischer Untersuchungen aufgeklärt.

Die Verbindung (*T*-4-*R*; *T*-4-*R*)-(Methyl-4,6-*O*-benzyliden- $\beta$ -D-glucopyranosidato- $1\kappa\text{O}^3:2\kappa\text{O}^2$ )-(methyl-4,6-*O*-benzyliden- $\beta$ -D-glucopyranosidato- $1\kappa\text{O}^2:2\kappa\text{O}^3$ )-bis[chlorido(pentamethyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl)titan(IV)] ( $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\beta\text{-MeBnGlu})]_2$ , **8**) kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe  $P2_12_12_1$  mit einem Molekül der Verbindung und einem Toluol-Molekül als asymmetrische Einheit (Abbildung 16).

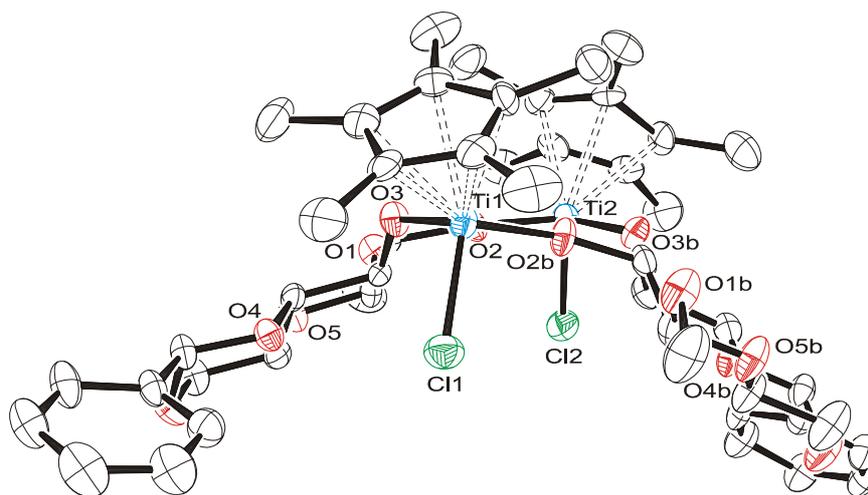


**Abbildung 16:** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von  $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\beta\text{-MeBnGlu})]_2$  (**8**). Alle H-Atome und das Lösungsmittelmolekül wurden der Einfachheit halber weggelassen. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

Die beiden Titanatome sind durch die 2,3-Diolatofunktionen der Glucopyranosidato-Liganden verbrückt. Außerdem koordiniert je ein  $\text{Cp}^*$ -Ligand an die Titanatome, an die zusätzlich ein Chloridoligand terminal gebunden ist. Somit wird ein zentraler zehngliedriger Ring gebildet.

Die auf Grund der Einkristallstrukturanalyse nachgewiesene zweikernige Natur von **8** lässt sich mit den NMR-Befunden dann erklären, wenn man in Lösung eine Verbindung mit molekularer  $C_2$ -Symmetrie mit einer entsprechenden  $C_2$ -Achse senkrecht zur Titana-Zehnringlebene annimmt. Im festen Zustand weisen die zwei  $\text{Cp}^*\text{TiCl}(\text{MeBnGlu})$ -Einheiten unterschiedliche Bindungslängen und -winkel auf und Komplex **8** ist nur annähernd  $C_2$ -symmetrisch.

Wenn der Zehnring als Ebene des Moleküls betrachtet wird, befinden sich die  $\text{Cp}^*$ -Liganden auf einer Seite der Molekülebene während die Chloridoliganden auf der anderen Seite dieser Ebene liegen. Die Chloridoliganden befinden sich somit in einer Kavität, die aus den Monosaccharid-Liganden und den Benzyliden-Schutzgruppen gebildet wird. In Abbildung 17 ist Verbindung **8** von der Seite gezeigt und die Kavität dadurch deutlich zu erkennen.

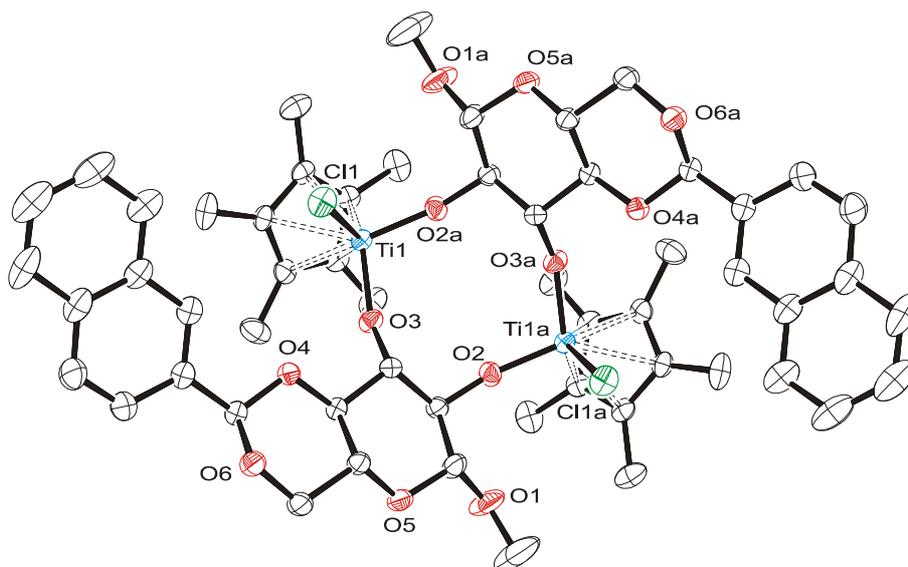


**Abbildung 17:** Blick auf die Kavität von  $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\beta\text{-MeBnGlu})]_2$  (**8**).

Die Lage der Chloridoliganden und das Vorhandensein einer chiralen,  $C_2$ -symmetrischen Struktur eröffnet die Möglichkeit für stereoselektive Reaktionen. Der Einsatz dieser Verbindung zur Untersuchung der cytotoxischen Aktivität in Krebszelllinien und als Katalysatorvorstufe für die Polymerisation von Ethylen wird in Kapitel 5 diskutiert.

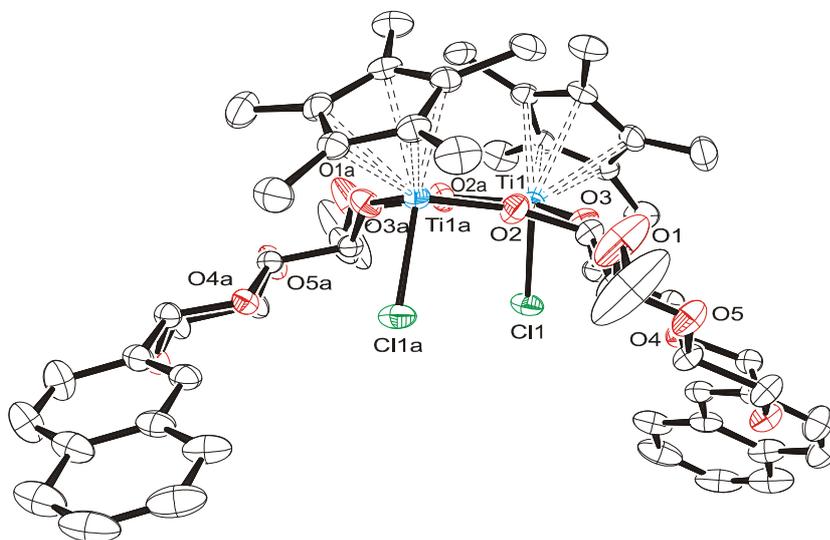
$[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\beta\text{-MeNapGlu})]_2$  wurde in Anlehnung an die Synthese von  $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\beta\text{-MeBnGlu})]_2$  synthetisiert. Das Produkt (*T*-4-*R*; *T*-4-*R*)-(Methyl-4,6-*O*-(naphthyl-2'-methyliden)- $\beta$ -D-glucopyranosidato-1 $\kappa$  $O^3$ :2 $\kappa$  $O^2$ )(methyl-4,6-*O*-(naphthyl-2'-methyliden)- $\beta$ -D-glucopyranosidato-1 $\kappa$  $O^2$ :2 $\kappa$  $O^3$ )-bis[chlorido(pentamethyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl)titan(IV)] [45] ( $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\beta\text{-MeNapGlu})]_2$ , **9**) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $P2_12_12$  mit einer Hälfte des Moleküls und einem Molekül Dichlormethan in der asymmetrischen Einheit. Obwohl Verbindungen **8** und **9** beide in orthorhombischen Raumgruppen kristallisieren, sind Unterschiede in den molekularen Geometrien zu erkennen. Die Geometrie von Verbindung **8** (Abbildung 16) weicht leicht von der beobachteten  $C_2$ -Symmetrie in Lösung ab. Die Symmetrie der Verbindung **9** im festen Zustand bestätigt die anhand der NMR-spektroskopischen Untersuchungen gefundene  $C_2$ -Symmetrie der Verbindung in Lösung. Es konnte im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **9** sowohl für die Monosaccharid-Liganden als auch für die  $\text{Cp}^*$ -Liganden nur ein Signalsatz beobachtet werden.

Wie auch in Verbindung **8** schon beobachtet wurde, enthält die Verbindung **9** mit den Naphthyl-2'-methyliden-Schutzgruppen zwei Titanatome mit je einem  $\text{Cp}^*$ -Liganden und einem terminal-gebundenen Chloridoliganden. Die Titanatome sind durch die 2,3-Diolatofunktionen der Glucopyranosidato-Liganden verbrückt und bilden somit einen zentralen zehngliedrigen Ring (Abbildung 18).



**Abbildung 18:** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von  $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})\text{-}\mu\text{-(}\beta\text{-MeNapGlu)}]_2$  (**9**). Alle H-Atome und das Lösungsmittelmolekül wurden der Einfachheit halber weggelassen. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

Die Cp\*-Liganden liegen auf einer Seite der Ringebene während die Chloridoliganden, wie auch in Verbindung **8**, auf der anderen Seite in die gebildete Kavität hineinragen (Abbildung 19).



**Abbildung 19:** Blick auf die Kavität der Verbindung **9**.

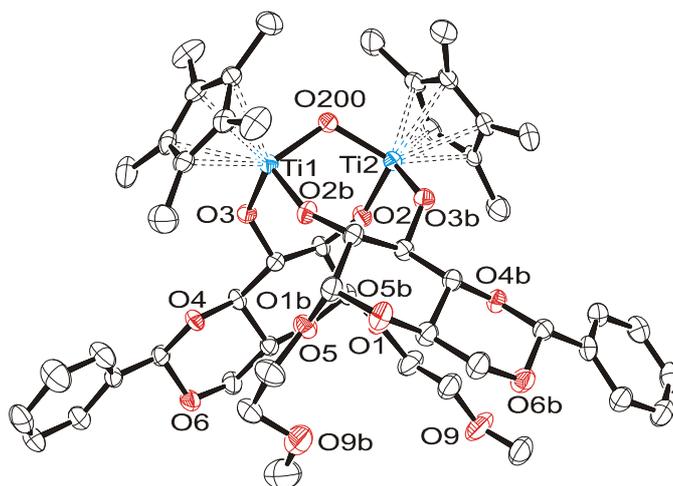
Im Gegensatz zu vergleichbaren Komplexen mit zehngliedrigen Dizirconiumringen wurde in den Titan-Verbindungen **8** und **9** kein dynamisches Verhalten beobachtet, welches in Lösung zu einem Zwischenprodukt mit einem tricyclischen Ringsystem führt [80]. Die Bildung eines Dimetalltricyclus führt zu einer Verringerung der Lewis-Acidität der Metallatome, was möglicherweise die Katalysatoreigenschaften des Komplexes beeinflusst.

Auch in **9** wird keine chelatisierende Koordination eines Glucopyranosidato-Liganden an ein Titanatom beobachtet. Der Radius des Titanatoms ist offensichtlich zu klein, um eine Chelatbindung mit dem Monosaccharid-Liganden einzugehen. Verbindung **9** mit einer Naphthyl-2'-methyliden-Gruppe weist eine sterisch anspruchsvollere Schutzgruppe an den Sauerstoffatomen an C4 und C6 auf als die Benzyliden-Schutzgruppe der Verbindung **8**. Die Einkristallstrukturanalyse ergab allerdings eine Kavität mit einer Öffnung von 1.33 nm. Dieser Wert ist nur geringfügig kleiner als der von **9** (1.37 nm).

Von den Komplexen mit methoxyethyl-geschützten Glucopyranosiden **11** und **12** wurden ebenfalls Einkristalle erhalten, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. (*T*-4-*S*; *T*-4-*S*)-(Methoxyethyl-4,6-*O*-benzyliden- $\alpha$ -D-glucopyranosidato-1 $\kappa$ O<sup>3</sup>:2 $\kappa$ O<sup>2</sup>)-(methoxyethyl-4,6-*O*-benzyliden- $\alpha$ -D-glucopyranosidato-1 $\kappa$ O<sup>2</sup>:2 $\kappa$ O<sup>3</sup>)-( $\mu$ -oxido)-bis[(pentamethyl- $\eta$ <sup>5</sup>-cyclopentadienyl)titan(IV)]  $[(\text{Cp}^*\text{Ti}-\mu-(\alpha\text{-MEBnGlu}))_2\mu\text{-O}]$ , **11**) [45] kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe  $P2_12_12_1$  (Abbildung 20).

Die beiden Titanatome sind, wie in Verbindungen **8** und **9**, durch die 2,3-Diolatofunktionen der Glucopyranosidato-Liganden verbrückt. Außerdem koordiniert je ein Cp\*-Ligand an die Titanatome. Zusätzlich ist ein Oxidoligand verbrückend zwischen den Titanatomen gebunden. Durch die Ti-O-Ti-Bindung wird der zehngliedrige Ring, der in den Verbindungen **8** und **9** vorhanden ist, in **11** durch zwei siebengliedrige Ringe ersetzt.

Im festen Zustand weist **11** für die an die Titanatome koordinierenden Liganden unterschiedliche Bindungslängen und -winkel auf und ist somit röntgenographisch nur annähernd C<sub>2</sub>-symmetrisch.



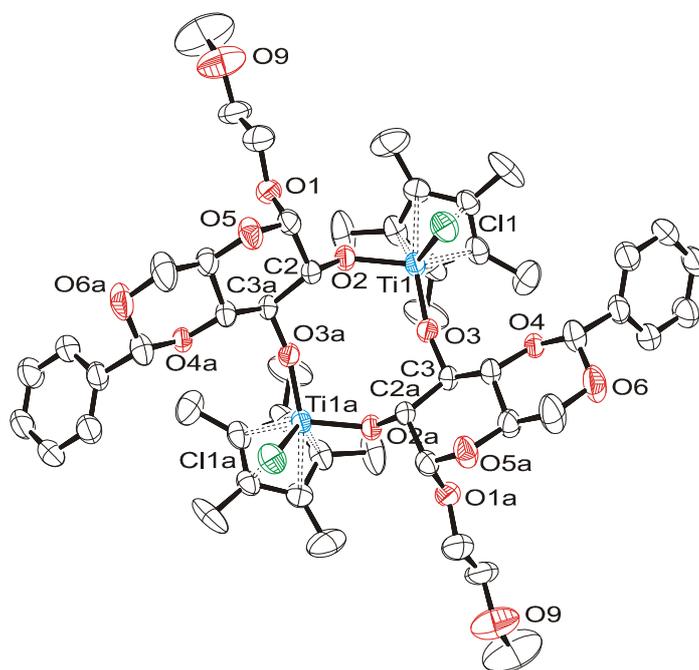
**Abbildung 20:** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von  $[(\text{Cp}^*\text{Ti}-\mu-(\alpha\text{-MEBnGlu}))_2\mu\text{-O}]$  (**11**). Alle H-Atome wurden der Einfachheit halber weggelassen. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

Durch die Oxido-Brücke befinden sich die Cp\*-Liganden räumlich weiter voneinander entfernt als in **8** und **9**. Demzufolge bilden die Glucopyranosidato-Liganden mit den Methoxy-

ethyl-Schutzgruppen an C1 der Verbindung **11** eine geschlossene Struktur, die wie in **8** und **9**, einer Kavität ähnelt.

Der Komplex  $(T-4-S; T-4-S)$ -(Methoxyethyl-4,6-O-benzyliden- $\alpha$ -D-glucopyranosidato- $1\kappa O^3:2\kappa O^2$ )-(methoxyethyl-4,6-O-benzyliden- $\alpha$ -D-glucopyranosidato- $1\kappa O^2:2\kappa O^3$ )-bis[chlorido-(pentamethyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl)titan(IV)]  $[(Cp^*TiCl)-\mu-(\alpha-MEBnGlu)]_2$ , **12** dagegen kristallisiert trigonal in der Raumgruppe  $P3_221$  mit einer Hälfte des Moleküls und einem Molekül Toluol in der asymmetrischen Einheit (Abbildung 21). Die Symmetrie von **12** im festen Zustand bestätigt die anhand der NMR-spektroskopischen Untersuchungen gefundene  $C_2$ -Symmetrie der Verbindung in Lösung. Es konnte im  $^1H$ -NMR-Spektrum von **12** sowohl für die Monosaccharid-Liganden als auch für die  $Cp^*$ -Liganden nur ein Signalsatz beobachtet werden.

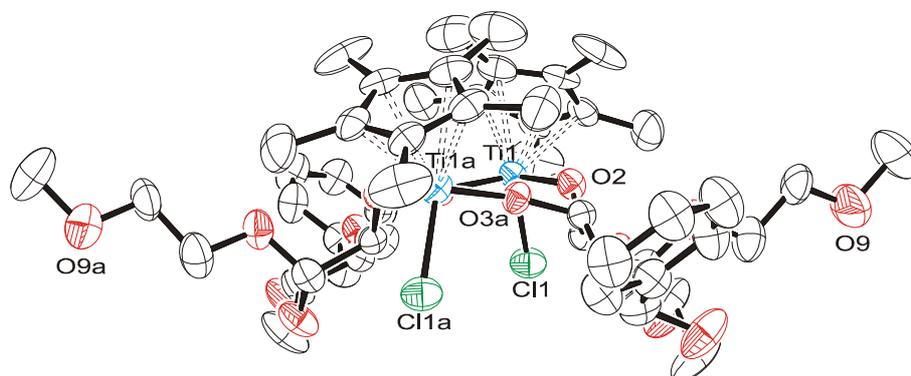
Wie auch in den Verbindungen **8** und **9** schon beobachtet wurde, enthält Verbindung **12** mit den Methoxyethyl-Schutzgruppen an C1 zwei Titanatome mit je einem  $Cp^*$ -Liganden und einem terminal gebundenen Chloridoliganden. Die Titanatome sind durch die 2,3-Diolatofunktionen der Glucopyranosidato-Liganden verbrückt und bilden somit einen zentralen zehngliedrigen Ring (Abbildung 21).



**Abbildung 21:** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von  $[(Cp^*TiCl)-\mu-(\alpha-MEBnGlu)]_2$ , (**12**). Alle H-Atome und das Lösungsmittelmolekül wurden der Einfachheit halber weggelassen. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

Ein Blick auf die Kavität von **12** zeigt, dass die  $\alpha$ -Glucopyranosidato-Liganden im Gegensatz zu den  $\beta$ -Glucopyranosidato-Liganden in Komplex **8** (Abbildung 17, Seite 40) einen weniger ausgeprägten Hohlraum bilden (Abbildung 22). Die Einführung einer Methoxyethyl-Schutz-

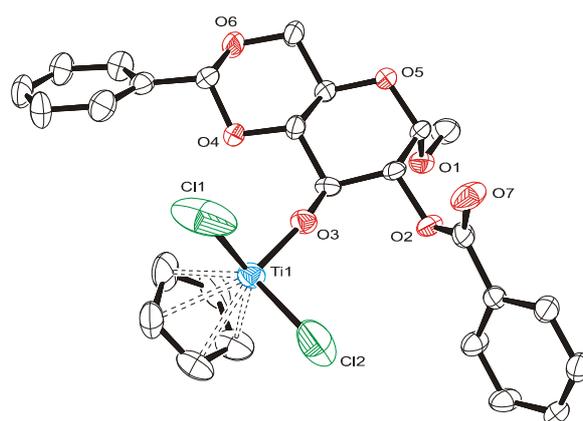
gruppe führte im festen Zustand zu keiner zusätzlichen Koordination an die Titanatome des Komplexes **12**.



**Abbildung 22:** Blick auf die Kavität der Verbindung  $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\alpha\text{-MEBnGlu})]_2$  (**12**).

Die frei beweglichen Methoxyethyl-Schutzgruppen sind fehlgeordnet. Dadurch kann die genaue Position der Methoxyethyl-Funktionen nicht bestimmt werden. In Abbildung 22 sind die Ketten zur Seite gezeichnet. Im Gegensatz zu den Verbindungen **8**, **9**, und **11** sind die Cp\*-Liganden des Komplexes **12** ebenfalls fehlgeordnet. In den Abbildungen sind die Liganden in einer Position festgehalten.

Die Molekülstrukturen der dargestellten Monosaccharid-Titan-Komplexe mit einem Zuckerliganden wurden ebenfalls röntgenographisch aufgeklärt. Dichlorido( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(methyl-2-O-benzoyl-4,6-O-benzyliden- $\alpha$ -D-glucopyranosidato)titan(IV)  $[(\text{CpTiCl}_2(\alpha\text{-MeBzBnGlu}))]$ , **13** [45] kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$  mit acht Molekülen der Verbindung in der Elementarzelle (Abbildung 23).

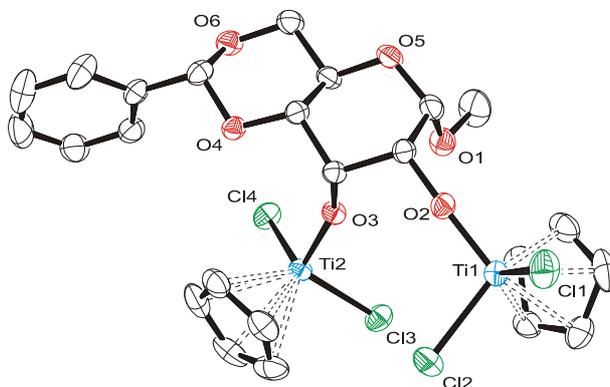


**Abbildung 23:** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von  $[\text{CpTiCl}_2(\alpha\text{-MeBzBnGlu})]$  (**13**). Alle H-Atome wurden der Einfachheit halber weggelassen. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

Das Titanatom ist verzerrtetetraedrisch an zwei Chloridliganden, ein Cp, und eine Oxyfunktion an C3 koordiniert. Im Vergleich zu den Verbindungen **8**, **9** und **12** enthält **13** zwei

Chloridoliganden am Metallatom. Diese Struktureigenschaft könnte dazu führen, dass diese Verbindung für die Polymerisation von beispielsweise Styrol von Interesse ist.

Der Allose-Komplex Tetrachlorido- $1\kappa^2Cl,2\kappa^2Cl$ -bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)- $1\kappa^5C,2\kappa^5C$ -(methyl-4,6-O-benzyliden- $\alpha$ -D-allopyranosidato- $1\kappa O^3:2\kappa O^2$ )dititan(IV) ( $[(CpTiCl_2)_2-\mu-(\alpha-MeBnAlI)]$ , **14**) kristallisiert in der Raumgruppe  $P4_3$  mit einem Molekül Toluol. Diese Verbindung besteht aus zwei Titanatomen Ti1 und Ti2, die über die vicinale Diolatofunktion des Allopyranosidato-Liganden verbrückt sind. Weiterhin enthalten die Titanatome jeweils zwei Chlorido- und einen Cp-Liganden. Die *cis*-ständige Anordnung der Sauerstofffunktionen und dementsprechend der O-C-C-O-Diederwinkel ist aber nicht klein genug, um eine Chelatkoordination an einem Titanatom zu ermöglichen (Abbildung 24).



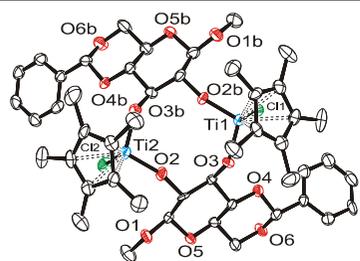
**Abbildung 24:** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von  $[(CpTiCl_2)_2-\mu-(\alpha-MeBnAlI)]$  (**14**). Alle H-Atome und das Lösungsmittelmolekül wurden der Einfachheit halber weggelassen. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

Außerdem sind die Chloridoliganden nicht verbrückend, sondern sind ausschließlich terminal gebunden. Auf Grund der Ergebnisse der Untersuchungen von *Wuest* [43] über die Koordination eines vicinalen Diolatoliganden an Titanatome wurde eine verbrückende Koordination zweier Chloridoliganden der Verbindung **7** vermutet [31]. Die Molekülstruktur von **14** lässt aber eher vermuten, dass die Koordination von **7** ähnlich der von **14** ist und die Chloridoliganden terminal gebunden sind.

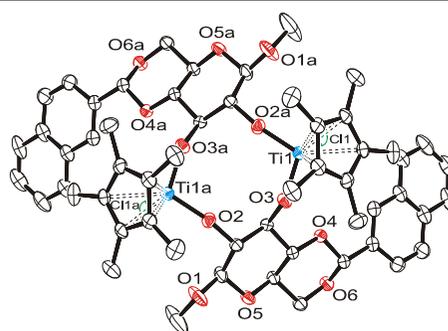
## **4.2 Vergleich der Molekülstrukturen der verschiedenen dargestellten Titan-Monosaccharid-Komplexe**

Die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten zweikernigen Verbindungen **8**, **9**, **11** und **12** mit jeweils zwei Monosaccharid-Liganden weisen durch die Variation der Schutzgruppen an C1- oder C4- und C6-Position des Glucopyranosidato-Liganden unterschiedliche Packungseffekte im Festkörper auf. Als Folge kristallisieren die Verbindungen in unterschiedlichen Raumgruppen. Auf Grund der unterschiedlichen Packungen sind die Ti-O-C-Bindungswinkel und Ti-O-Bindungslängen von **8**, **9**, **11** und **12** nicht identisch. In Tabelle 2 und Tabelle 3 sind ausgewählte Bindungslängen bzw. -winkel der zweikernigen Verbindungen mit zwei Glucopyranosidato-Liganden **8**, **9**, **11** und **12** zum Vergleich der verschiedenen Struktureigenschaften gegenübergestellt.

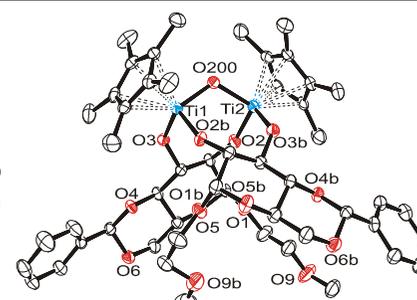
**Tabelle 2:** Vergleich ausgewählter Bindungslängen [pm] der Komplexe **8**, **9**, **11**, **12**



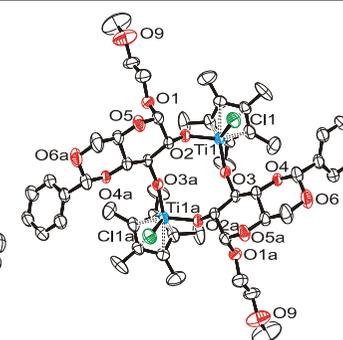
**8**



**9**



**11**



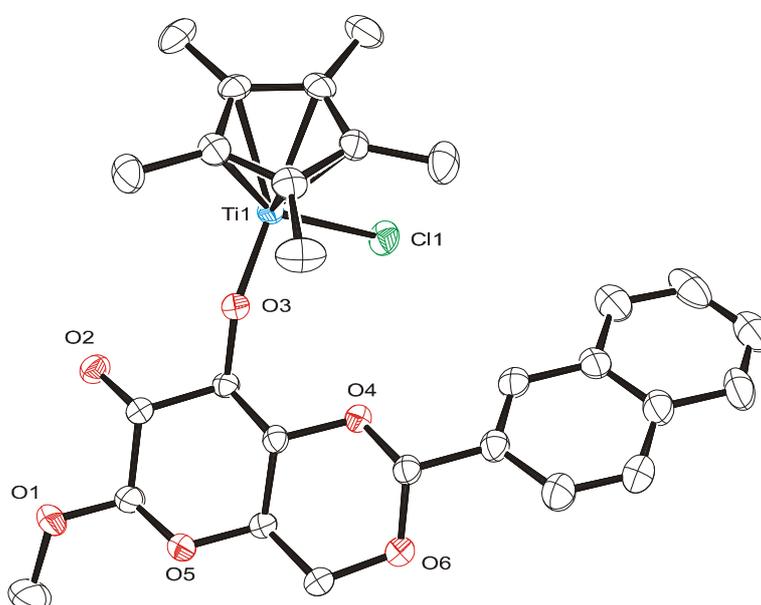
**12**

Ti1-Cl1	228.9(2)	230.3(1)	230.5(1)
Ti1-O3	182.6(3)	181.6(3)	185.9(2)
Ti1-O2b	178.0(3)		178.4(2)
Ti2(Ti1a)-O2	184.0(3)	177.9(2)	178.6(2)
Ti2-O3b	184.0(3)		185.2(2)
O2-C2	140.1(5)	140.0(4)	139.7(3)
O2b-C2b	140.7(5)		139.1(3)
O3-C3	140.3(5)	139.0(4)	141.6(2)
O3b-C3b	139.8(5)		140.6(3)
O2...O3	287.0	286.7	288.4
O2b...O3b	290.0		282.3

**Tabelle 3:** Vergleich ausgewählter Bindungswinkel [°] der Komplexe **8**, **9**, **11**, **12**

	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>11</b>	<b>12</b>
O2-C2-C3-O3	66.97	66.42	66.08	69.89
O2b-C2b-C3b-O3b	68.81		64.18	
Ti1-O3-C3	131.5(3)	145.6(2)	126.2(1)	165.5(2)
Ti1-O2b-C2b	163.4(3)		159.1(2)	
Ti2(Ti1a)-O2-C2	162.9(3)	165.9(2)	157.3(2)	129.4(1)
Ti2-O3b-C3b	132.9(3)		128.3(1)	
O2b-(O2a)-Ti1-O3	105.4(1)	106.0(1)	100.2(1)	104.7(1)
O2-Ti2-O3b	105.3(1)		101.9(1)	
Cl1-Ti1-O2b(O2a)	99.2(1)	98.3(1)		101.5(1)
Cl1-Ti1-O3	105.4(1)	105.0(1)		

Die Verbindungen **8** und **9** unterscheiden sich lediglich in der Schutzgruppe an 4- und 6-Position der Glucopyranosidato-Liganden. Während **8** eine Benzyliden-Schutzgruppe enthält, wurde **9** mit einer Naphthyl-2'-methyliden-Gruppe geschützt. Obwohl beide Verbindungen in Lösung (siehe Abbildung 16, Seite 39 und Abbildung 18, Seite 41) eine  $C_2$ -Symmetrie aufweisen, zeigt das Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse, dass nur Verbindung **9** auch im festen Zustand eine  $C_2$ -Symmetrie besitzt. In Abbildung 25 ist eine Hälfte des Moleküls **9** dargestellt. Da die Verbindung **9** röntgenographisch  $C_2$ -symmetrisch ist, wird nur eine  $Cp^*TiCl(MeNapGlu)$ -Einheit gerechnet. Die zweite Einheit ist identisch und demzufolge weisen die Bindungslängen und -winkel der beiden Einheiten gleiche Werte auf. In Tabelle 2 und Tabelle 3 sind die Bindungslängen und -winkel für **9** demnach nur einmal aufgeführt.



**Abbildung 25:** ORTEP-Darstellung der  $Cp^*TiCl(MeNapGlu)$ -Einheit der Verbindung **9**.

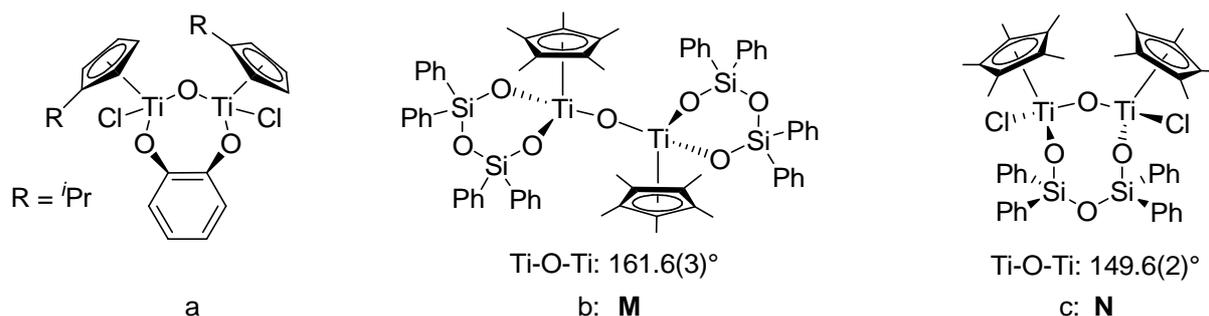
Die Methoxyethyl-Schutzgruppe an C1 des Glucopyranosidato-Liganden ist der einzige strukturelle Unterschied zwischen den Verbindungen **8** und **12**. Als Festkörper weist der methoxyethyl-geschützte Komplex **12** eine  $C_2$ -Symmetrie auf die auch für **9** beobachtet wurde. In den Tabellen 2 und 3 sind die Bindungslängen und -winkel ebenfalls nur einmal aufgeführt.

Der Komplex **11** ist vermutlich durch Hydrolyse entsprechender Ti-Cl-Bindungen auf Grund von Restwasser im Triethylamin entstanden. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel dieser Verbindung sind in Tabelle 4 dargestellt.

**Tabelle 4:** Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] der Verbindung **11**

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
Ti1-O200	184.7(2)	O200-Ti1-O3b	109.9(2)
Ti2-O200	183.2(2)	O200-Ti1-O2	100.6(1)
		O200-Ti2-O3	112.6(1)
		O200-Ti2-O2b	100.2(1)
		Ti1-O200-Ti2	117.1(1)

Nach ausführlichen Recherchen wurde bisher nur eine andere Verbindung beschrieben, die mit einer Ti-O-Ti-Bindung Bestandteil eines Ditungsten-Siebenrings ist [81]. Die Verbindung in Abbildung 26a wurde jedoch nicht isoliert, so dass keine röntgenographischen Vergleichsdaten zur Verfügung standen. Es gibt jedoch eine Reihe anderer Titan-Komplexe mit einer Ti-O-Ti-Einheit, die jedoch nicht zusätzlich verbrückt ist [82, 83, 84, 85].

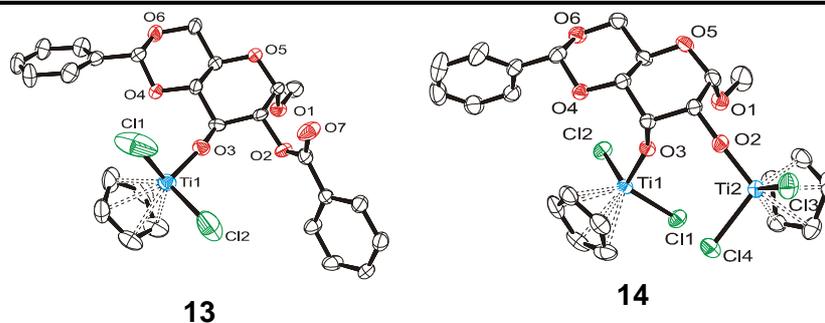
**Abbildung 26:** Organotitankomplexe mit einer Ti-O-Ti-Bindung.

In einem kürzlich erschienenen Artikel von Otero und Mitarbeiter wurden die Organotitan-Komplexe **M** und **N** (Abbildung 26) synthetisiert und als Katalysatoren für die Epoxidierung von Olefinen eingesetzt [86]. Beide Verbindungen enthalten eine Ti-O-Si-Einheit. Während bei **M** eine offene Struktur mit einem Ti-O-Ti-Winkel von 161.6(3)° vorliegt, wurde **N** als Ditungsten-Achtring mit einem kleineren Ti-O-Ti-Winkel von 149.6(2)° erhalten. Die zwei Ditungsten-Siebenringe in Komplex **11** (Abbildung 20, Seite 42) zeigen einen Ti-O-Ti-Winkel von 117.1(1)°. Nach bestem Wissen ist dieser Winkel durch den rigiden Siebenring der kleinste bekannte Ti-O-Ti-Bindungswinkel. Die Ti-O-Bindungslängen sowie die O-Ti-O-Bindungswinkel sind für **11**, **M** und **N** ähnlich groß.

Durch Umsetzung von [CpTiCl<sub>3</sub>] mit den Monosacchariden  $\alpha$ -MeBnBzGluH<sub>2</sub> (**4a**) und  $\alpha$ -MeBnAlIH<sub>2</sub> (**6**) wurden ebenfalls Titan-Verbindungen mit einem Zucker-Liganden dargestellt. Verbindung **13** enthält eine [CpTiCl<sub>2</sub>]-Einheit, die über die Sauerstofffunktion an C3 zu einem Glucopyranosidato-Liganden mit einer Benzoyl-Schutzgruppe an C2 gebunden

ist. Durch Umsetzung des Allopyranosids **6** mit  $[\text{CpTiCl}_3]$  wurde **14** mit zwei  $[\text{CpTiCl}_2]$ -Einheiten synthetisiert. Wie aus Tabelle 5 ersichtlich weisen die Verbindungen **13** und **14** ähnliche Bindungswinkel und -längen auf.

**Tabelle 5:** Vergleich ausgewählter Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von Verbindungen **13** und **14**



Bindungslängen [pm]		
Ti1-Cl1	224.1(1)	225.6(1)
Ti1-Cl2	223.8(1)	226.8(1)
Ti1-O3	176.4(2)	175.4(1)
Ti2-O2		175.4(1)
O2-C2	144.4(3)	139.7(2)
O3-C3	141.0(3)	141.1(2)
O2...O3	280.4	281.5
Bindungswinkel [°]		
O2-C2-C3-O3	60.70	58.44
Ti1-O3-C3	156.8(2)	151.7(1)
Ti2-O2-C2		173.6(1)
Cl1-Ti1-O3	102.4(1)	102.6(1)
Cl2-Ti1-O3	103.3(1)	105.6(1)

Die Ti-O-C-Bindungswinkel des Allopyranosidato-Komplexes **14** weisen unterschiedliche Werte auf. Während der Ti1-O3-C3-Bindungswinkel  $151.7(1)^\circ$  beträgt, ist der Ti2-O2-C2-Bindungswinkel mit  $173.6(1)^\circ$  um  $20^\circ$  aufgeweitet. Dieser größere Winkel könnte durch eine Kombination aus der *cis*-Stellung der Sauerstoffatome O2 und O3 des Allopyranosidato-Liganden und des sterischen Anspruchs der Chloridoliganden hervorgerufen werden.

Die Komplexe, die mit  $[\text{CpTiCl}_3]$  synthetisiert wurden (**7**, **13**, **14**), enthalten nur einen Monosaccharid-Liganden und weisen im Allgemeinen kleinere O2-C2-C3-O3-Diederwinkel

auf als die, die mit dem sterisch anspruchsvolleren Cp\*-Ligand durchgeführt wurden und zwei Monosaccharid-Liganden enthalten (**8**, **9**, **11**, **12**).

Durch die *cis*-Position der C2- und C3-Sauerstofffunktionen in **14** beträgt der Diederwinkel 58.44° und ist gegenüber dem des freien Allopyranosids (55.5°) etwas aufgeweitet. Verbindung **13** mit einer Benzoyl-Schutzgruppe an C2 weist einen O2-C2-C3-O3-Diederwinkel von 60.70° auf. Diese zusätzliche Schutzgruppe führt zu einer Verkleinerung des Diederwinkels in **13** gegenüber den C<sub>2</sub>-symmetrischen Cp\*Ti-Verbindungen **8**, **9** und **12**. Aus der nur annähernden C<sub>2</sub>-Symmetrie von **8** ergeben sich zwei unterschiedliche Diederwinkel von 66.97° für O2-C2-C3-O3 und 68.81° für O2b-C2b-C3b-O3b. Die Naphthyl-2'-methyliden Schutzgruppe an C4 und C6 der Verbindung **9** liefert einen Diederwinkel von 66.42°. Durch Koordination der Glucopyranosidato-Liganden an die Titanatome wird der Winkel der Komplexe **8** und **9** im Vergleich zum Diederwinkel des freien Zuckerliganden **2b** (64.2°) aufgeweitet. Komplex **12** mit einer Methoxyethyl Schutzgruppe an C1 ist als Festkörper nach röntgenographischer Untersuchung ebenfalls C<sub>2</sub>-symmetrisch und hat einen Diederwinkel von 69.89°. Verbindung **11** weist zusätzlich eine Ti-O-Ti-Bindung auf, die zur Bildung von zwei Ditungsten-Siebenringen führt. Dies führt gegenüber denen der Verbindungen **8**, **9** und **12** zu einer entsprechenden Verkleinerung der O2-C2-C3-O3- und O2b-C2b-C3b-O3b-Diederwinkel von 66.08° auf 64.18°.

Die Differenzen der Diederwinkel der synthetisierten Verbindungen **8**, **9**, **11**, **12**, **13** und **14** sind auch in den O2...O3-Abständen erkennbar. Durch Komplexierung zur Cyclopentadienyl-Titan-Einheit beträgt der O2...O3-Abstand in den Verbindungen **13** und **14** 280.4 pm bzw. 281.5 pm. Diese Abstände sind 5–10 pm kleiner als die O2...O3-Abstände in den Cp\*Ti-Verbindungen **8**, **9** und **12** (286.7–290.0 pm) (Tabelle 2, Seite 47). Im Vergleich zum O2...O3-Bindungsabstand der freien Glucopyranoside **2a** und **2b** (290.0 pm bzw. 291.3 pm) [31] und dem freien Allopyranosid **6** (281.1 pm) [58], wurde der Sauerstoff-Sauerstoff-Abstand von **8**, **9**, **12** und **14** durch Komplexierung nur geringfügig verringert. Lediglich in Verbindung **13**, mit einer zusätzlichen Benzoyl-Schutzgruppe an C2, wurde eine Verkleinerung des Abstands um 10 pm gegenüber dem des freien Liganden **4a** beobachtet. Die vorhandene Ti-O-Ti-Bindung in **11** ergibt zwei Glucopyranosidato-Liganden mit unterschiedlichen O2...O3-Abständen (288.4 pm und 282.3 pm).

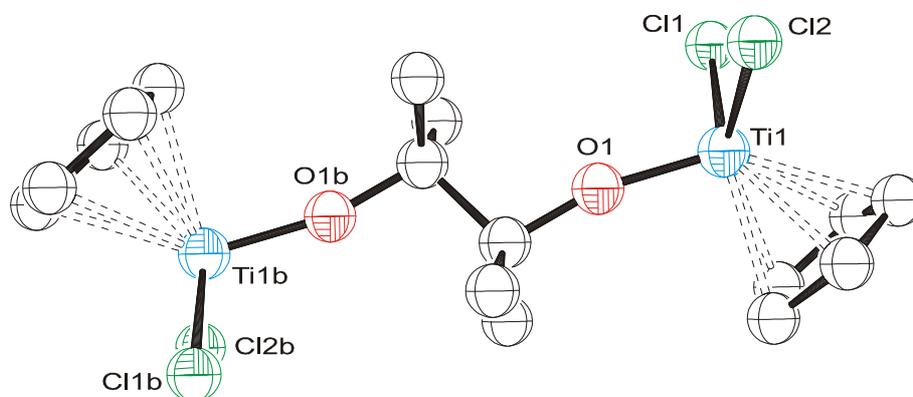
Sowohl mit [CpTiCl<sub>3</sub>] als auch mit [Cp\*TiCl<sub>3</sub>] als organometallische Ausgangsverbindung wurden die O2-C2-C3-O3-Diederwinkel und O2...O3-Abstände der Monosaccharid-Liganden durch Komplexierung nur unwesentlich verändert. Die Kohlenhydrat-Liganden gehen keine Chelatbindung zum Titanatom ein und bilden lediglich zweikernige Verbindungen.

Anhand der röntgenographischen Daten sind in den dargestellten Cp- und Cp\*-Titan-Monosaccharid-Komplexen Unterschiede in den Bindungslängen und -winkel zum koordinierendem Titanatom zu beobachten. In Komplexen **13** und **14** sind zum Beispiel die Ti-O-

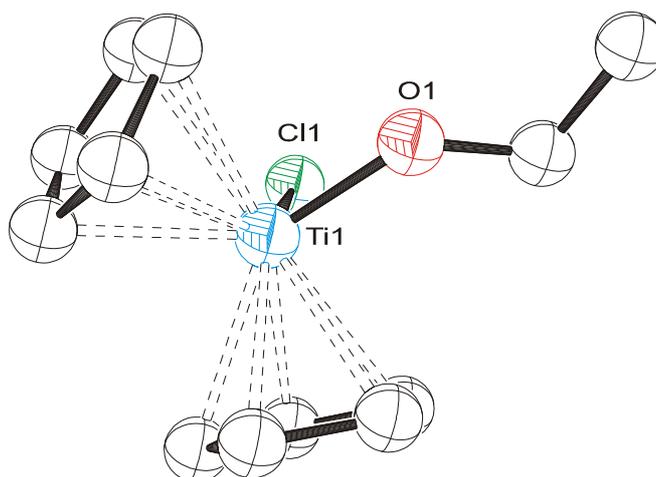
Bindungslängen mit ca. 175 pm um 3–5 pm kürzer als die in den zweikernigen Cp\*Ti-Verbindungen **8**, **9**, **11** und **12** (Tabelle 2, Seite 47 und Tabelle 4, Seite 50).

Außerdem unterscheiden sich die Ti-O-C-Bindungswinkel der dargestellten Verbindungen. In **13** und **14** liegen die Ti-O-C-Bindungswinkel mit Werten von 156.8(2)° bzw. 151.5(1)° zwischen denen von Komplex **8** mit 132° bzw. 163° (Mittelwert) und Komplex **9** mit 146° bzw. 166°. Während in Verbindung **12** Bindungswinkel von 129° bzw. 165° röntgenographisch erhalten wurden, weist Komplex **11** Ti-O-C-Winkel von 127° bzw. 158° (Mittelwert) auf. Diese Längen und Winkel sind mit denen der Molekülstruktur von [CpTi(DAG)<sub>2</sub>Cl] vergleichbar [87]. Durch den Vergleich dieser Werte mit literaturbekannten Verbindungen ist es möglich, Tendenzen bezüglich der Bindungsmodi der Verbindungen **8**, **9**, **11**, **12**, **13** und **14** zu postulieren. Diese werden im Folgenden diskutiert.

Die Gruppe von *Caulton* hat 1980 Untersuchungen hinsichtlich Titan-Sauerstoff-Bindungsstärken durchgeführt. Die Verbindungen [(CpTiCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>C<sub>2</sub>Me<sub>4</sub>] (**O**) und [Cp<sub>2</sub>Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)Cl] (**P**) wurden synthetisiert und die Struktur der Verbindungen wurde mit Hilfe von Einkristallstrukturanalysen untersucht [88]. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalysen von **O** und **P** ist in Abbildung 27 bzw. Abbildung 28 dargestellt.



**Abbildung 27:** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von [(CpTiCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>C<sub>2</sub>Me<sub>4</sub>] (**O**) [88] (Die CIF Dateien zur Darstellung der Strukturen wurden aus dem Cambridge Crystallographic Data Centre entnommen).



**Abbildung 28:** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}]$  (**P**) [88] (Die CIF-Dateien zur Darstellung der Strukturen wurden aus dem Cambridge Crystallographic Data Centre entnommen).

Wie aus Abbildung 27 ersichtlich besitzt der Komplex **O** eine zentrosymmetrische Struktur in der zwei  $[\text{CpTi}(\text{IV})\text{Cl}_2]^+$ -Einheiten über ein Pinakolat-Dianion verbrückt sind. Verbindung **P** hat zwei Cp-Liganden und eine gewinkelte Struktur die Ähnlichkeiten mit der Struktur von  $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$  aufweist.

Die C-C- und Ti-C-Abstände in **P** entsprechen nahezu genau den aus einer Einkristallstrukturanalyse von  $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$  erhaltenen Werten. Der einzig signifikante Unterschied ist die Länge der Ti-Cl-Bindung, die in **P** mit 240.5(1) pm wesentlich länger ist als die von  $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$  mit 205.9 pm [72]. Dies liegt daran, dass in  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}]$  die Chlorido- und Ethoxy-Liganden um die Bindung zu einem vermutlich ungesättigten Titanatom konkurrieren.

Demzufolge ist die außergewöhnlich lange Ti-Cl-Bindung ein struktureller Nachweis dafür, dass eine Ethoxid-Funktion ein effektiverer  $\pi$ -Donor-Ligand als Chlorid ist. Diese Tatsache kann zur Erklärung der in Tabelle 6 ausgewählten Bindungslängen und -winkel der Verbindungen **O**, **P**, **13** und **14** herangezogen werden. Alle vier Verbindungen enthalten sowohl einen Cyclopentadienyl- als auch Chlorido- und Alkoxy-Liganden.

**Tabelle 6:** Vergleich ausgewählter Strukturparameter von Titan-Komplexen

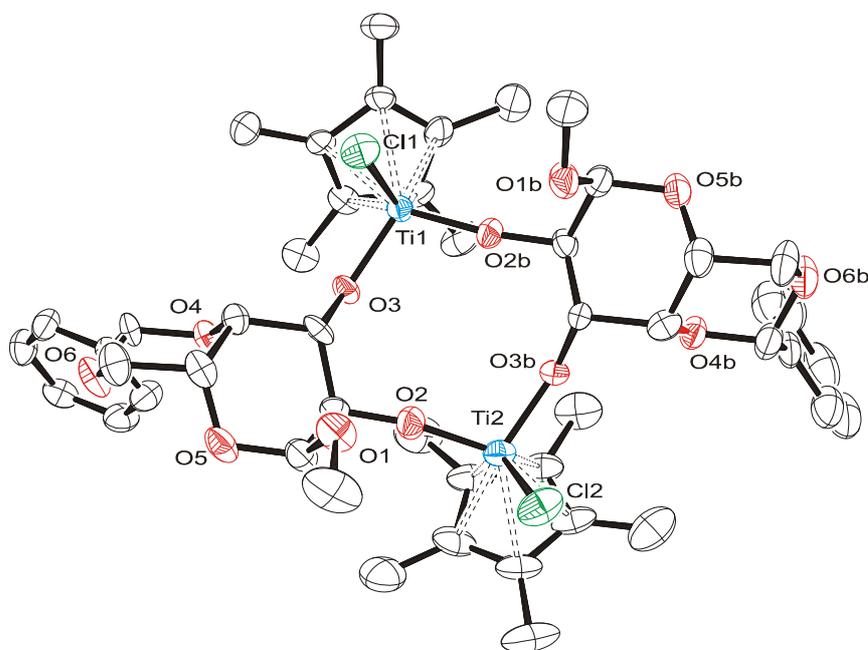
	<b>Bindungslängen [pm]</b>			
	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>O [88]</b>	<b>P [88]</b>
Ti-Cl	224.1(1) 223.8(1)	225.6(0) 226.9(1)	227.1(1)	240.5(1)
Ti-O	176.4(2)	174.9(2)	175.0(2)	185.5(2)
O-C	141.0(0)	140.9(2)	143.0(3)	141.5(4)
	<b>Bindungswinkel [°]</b>			
	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>O [88]</b>	<b>P [88]</b>
Cl-Ti-O	102.4(1)	102.6(1)	102.7(1)	93.1(1)
Ti-O-C	156.8(2)	151.5(1)	166.2(2)	133.2(3)

In den Verbindungen **13**, **14** und **O** wurde im Vergleich zu **P** ein Cp-Ligand durch einen Chlorido-Liganden ausgetauscht. Dieser Austausch hat zur Folge, dass sich die Ti-O-Bindungslängen in **13**, **14** und **O** um ca. 10 pm verkürzen im Vergleich zu **P**. Die Verkürzungen der entsprechenden Ti-Cl-Bindungslängen sind sogar noch ausgeprägter (Tabelle 6). Dies kann dadurch erklärt werden, dass nicht nur Ti-O-Bindungen sondern auch Ti-Cl-Bindungen einen  $\pi$ -Donor-Charakter aufweisen können [88]. Ersetzt man einen Cp-Liganden durch einen Chlorido-Liganden, wird ein weiterer  $\pi$ -Donor-Effekt entweder von dem Chlorido- oder dem Alkoxy-Liganden erwartet. Da die Ti-O-Bindung schon einen erheblichen  $\pi$ -Donor-Charakter besitzt und als Mehrfachbindung betrachtet werden kann, ist es für das Molekül energetisch günstiger, wenn die Ti-Cl-Bindungslänge abnimmt. Eine weitere Konsequenz der starken Ti-O-Bindung in **O** ist ein Ti-O-C-Winkel von 166.2(2)°. Im Vergleich zu **P** ist dieser Winkel in **O** um 33° aufgeweitet. Basierend auf diesen Ergebnissen haben *Caulton* und Mitarbeiter vorgeschlagen, dass der Pinakolato-Ligand in **O** zu einer Bindung mit wesentlich mehr  $sp^2$ -Charakter führt als die entsprechende Bindung in **P** [88].

Wie in den oben genannten und anderen literaturbekannten Komplexen wurden in den Verbindungen **13** und **14** ähnliche Zusammenhänge zwischen Ti-O-Bindungslängen und Ti-O-C-Bindungswinkel beobachtet [89, 90, 91]. Die in Tabelle 6 aufgeführten Bindungslängen sind mit denen von **O** vergleichbar. Demzufolge kann für **13** und **14**, wie bereits für **O** diskutiert wurde, eine  $\pi$ -Donor-Eigenschaft des Glucopyranosidato- bzw. Allopyranosidato-Liganden zum Titanatom angenommen werden. Als Folge des  $\pi$ -Donor-Charakters des Monosaccharids weist die Ti-Cl-Bindung in **13** und **14** eine kurze Bindungslänge auf. Der größte Unterschied zwischen **13**, **14** und **O** liegt in der Größe des Ti-O-C-Winkels. In **13** und

**14** ist der Winkel  $10^\circ$  bzw.  $15^\circ$  kleiner als der in **9**. Im Gegensatz zum überbrückenden Pinakolato-Liganden in **9** werden die Ti-O- und O-C-Bindungen in **13** und **14** durch rigide Monosaccharid-Liganden mit sperrigen Schutzgruppen ausgebildet. Dies hat zur Folge, dass die Ti-O-C-Bindungswinkel der Komplexe **13** und **14** weniger aufgeweitet sind.

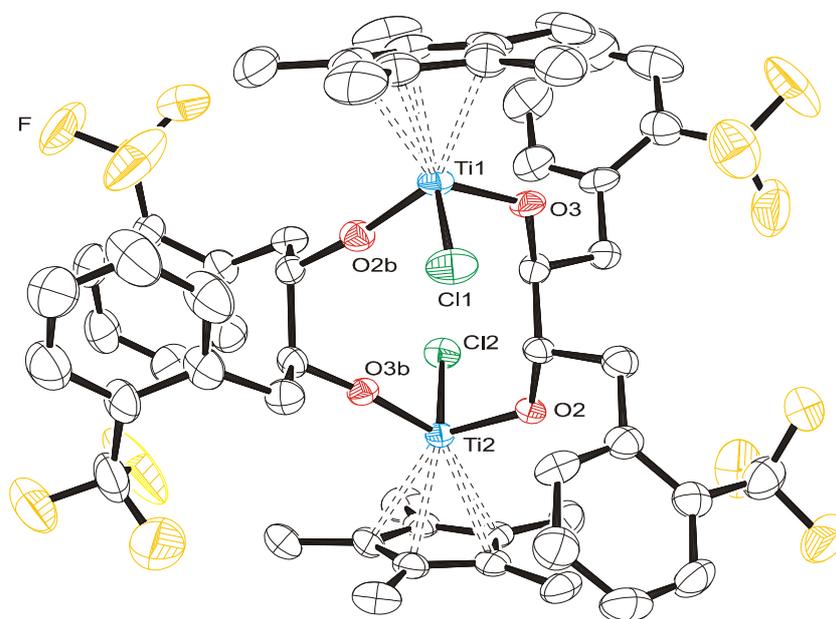
Die oben beschriebenen Bindungsverhältnisse sind in den zweikernigen Titan-Komplexen **8**, **9** und **12** mit einem 1,6-Dititana-Zehnring-Gerüst ebenfalls erkennbar. In der Arbeitsgruppe Heck konnte neben den Verbindungen **8**, **9** und **12** eine weitere Verbindung mit einem 1,6-Dititana-Zehnring dargestellt und strukturell charakterisiert werden. Durch Umsetzung von Methyl-4,6-O-benzyliden- $\alpha$ -D-galactopyranosid mit  $[\text{Cp}^*\text{TiCl}_3]$  in Gegenwart von Triethylamin wurde ein zweikerniger Titan-Komplex mit zwei verbrückten Galactopyranosidato-Liganden erhalten [92]. Die Molekülstruktur der Verbindung  $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\alpha\text{-MeBnGal})]_2$  (**Q**) ist in Abbildung 29 dargestellt.



**Abbildung 29:** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von  $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\alpha\text{-MeBnGal})]_2$  (**Q**) [92]. Die Nummerierung von **8** wurde sinngemäß auf diesen Komplex übertragen.

Wie in den Verbindungen **8**, **9** und **12** befinden sich in dieser Verbindung die Chlorido-Liganden auf einer Seite der Ebene des Zehnrings. Die Cp\*-Liganden sind *cis* zueinander angeordnet und liegen auf der entgegengesetzten Seite dieser Ebene. Die Position der Hydroxy-Gruppen an C4 und C6 des Galactopyranosids führen im Vergleich zu der analogen Glucopyranosid-Verbindung **8**, zu einem Komplex mit einer flachen und offenen Struktur die keine Kavität erkennen läßt.

Ausführliche Literaturrecherchen ergaben lediglich einen weiteren Cp\*Ti-Komplex mit 1,2-Diolato-Liganden [Cp\*TiCl( $\mu$ - $\eta^1, \eta^1$ -2-CF<sub>3</sub>-dpbd)]<sub>2</sub> (**R**) der strukturell charakterisiert wurde [93]. Wie die Molekülstruktur von **R** in Abbildung 30 zeigt, bildet der aus Toluol kristallisierte Komplex ebenfalls einen 1,6-Dititana-Zehnring.



**Abbildung 30:** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von [Cp\*TiCl( $\mu$ - $\eta^1, \eta^1$ -2-CF<sub>3</sub>-dpbd)]<sub>2</sub> (**R**) [93]. Die Nummerierung von **8** wurde sinngemäß auf diesen Komplex übertragen.

Im Gegensatz zu den Verbindungen **8**, **9**, **12** und **Q** sind die Cp\*- und Chlorido-Liganden in **R** *trans* zueinander angeordnet. Bezüglich der Zehnring-Ebene befindet sich je ein Chlorido-Ligand auf jeder Seite dieser Ebene.

Eine Zusammenfassung der wichtigsten Bindungslängen und -winkel der Verbindungen **8**, **9**, **12**, **Q** und **R** ist in Tabelle 7 dargestellt.

**Tabelle 7:** Ausgewählte Bindungslängen und –winkel der Verbindungen **8**, **9**, **12**, **Q** und **R**<sup>a</sup>

	<b>Bindungslängen [pm]</b>				
	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>12</b>	<b>Q [92]</b>	<b>R [93]</b>
Ti1-Cl1	228.9(2)	230.3(1)	230.5(1)	230.7(0)	230.6(2)
Ti1-O2b	178.0(3)	177.9(2)	183.7(2)	177.4(3)	179.1(5)
Ti1-O3	182.6(3)	181.6(3)	178.4(2)	182.9(2)	183.0(5)
Ti2-Cl2	229.0(1)	230.3(1)	230.5(1)	230.2(1)	230.6(2)
Ti2-O2	178.5(3)	177.9(2)	183.7(2)	177.3(3)	182.8(4)
Ti2-O3b	184.0(3)	181.6(3)	178.4(2)	181.9(3)	178.3(4)
<b>O...O</b>					
O2...O3	287.0	286.7	286.7	286.9	287.4
O2b...O3b	290.0	286.7	286.7	289.3	365.3
	<b>Bindungswinkel [°]</b>				
	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>12</b>	<b>Q [92]</b>	<b>R [93]</b>
Cl1-Ti1-O3	105.4(1)	105.0(1)	101.7(1)	99.69(9)	100.1(2)
Cl1-Ti1-O2b	99.2(1)	98.3(1)	101.5(1)	102.7(1)	103.2(2)
Cl2-Ti2-O3b	105.7(1)	105.0(1)	101.7(1)	102.1(1)	100.1(2)
Cl2-Ti2-O2	97.7(1)	98.3(1)	101.5(1)	102.0(1)	103.2(2)
Ti1-O3-C3	131.5(3)	145.6(2)	165.5(2)	129.3(2)	125.2(4)
Ti1-O2b-C2b	163.4(3)	165.9(2)	129.4(1)	171.7(2)	172.4(4)
Ti2-O2-C2	162.9(3)	165.9(2)	129.4(1)	167.3(3)	125.2(4)
Ti2-O3b-C3b	132.9(3)	145.6(2)	165.5(2)	138.3(2)	172.4(4)
<b>Diederwinkel</b>					
O2-C2-C3-O3	66.97	62.42	69.89	62.10	169.0
O2b-C2b-C3b-O3	68.81	62.42	69.89	63.30	60.90

<sup>a</sup>Die Längen, die ohne Standardabweichung angegeben sind, wurden aus den Daten der CIF-Dateien entnommen und mit Mercury 1.4.2 berechnet.

Die Ti-Cl-Bindungslängen dieser 1,6-Dititana-Zehnring-Verbindungen mit Cp\*-Liganden von im Durchschnitt 229 pm sind mit den Bindungslängen der CpTi-Verbindungen **13**, **14** und **O** vergleichbar, sind jedoch deutlich kürzer als die Ti-Cl-Bindungslänge von **P** mit 240.5 pm.

Beide Titanatome der Komplexe **8**, **9** und **12** sind jeweils an zwei Monosaccharid-Liganden gebunden und haben unterschiedliche Ti-O-Bindungslängen. Die Bindungslänge der Ti1-O2b-Bindung in Verbindung **8** beträgt 178.0(3) pm, die der Ti1-O3-Bindung hat einen Wert von 182.6(3) pm. In den Komplexen **9**, **12**, **Q** und **R** sind diese Bindungslängen ähnlich (Tabelle 7). Die Ti2-O2- und Ti2-O3b-Bindungen in **8** weisen Werte von 178.5(3) pm bzw. 184.0(3) pm auf, während von Komplex **12** Ti2-O2- und Ti2-O3b-Bindungslängen von 183.7(2) pm ermittelt wurden. Die anderen Verbindungen **9**, **Q** und **R** zeigen Bindungslängen ebenfalls in diesen Größenordnungen.

Die kleinen Unterschiede in den Bindungslängen wirken sich auf die Größe der entsprechenden Bindungswinkel aus. Verbindungen mit Ti-O-Bindungslängen um 178 pm haben Ti-O-C-Winkel von 162.9(3)° und 163.4(3)° für **8**, 165.9(2)° für **9** und 165.5(2)° für **12** zur Folge (Tabelle 7). Die längere Ti-O-Bindung von 182 pm führt zu kleineren Ti-O-C-Winkeln von 131.5(3)° und 132.9(3)° für **8**, 145.6(2)° für **9** und 129.4(1)° für **12**. Diese Abstände und Winkel sind in Übereinstimmung mit den diskutierten Tendenzen der Verbindungen **13** und **14**. Der größere Ti-O-C-Winkel in den dargestellten Verbindungen führt zu einer erhöhten O→Ti π-Donor-Wechselwirkung und dementsprechend zu einer kürzeren Ti-O-Bindungslänge. Ein Glucopyranosidato-Ligand gibt Elektronendichte an das Ti1-Atom ab, während der andere Zucker-Ligand Elektronendichte an das Ti2(Ti1a)-Atom abgibt. Diese Tendenz ist auch in dem μ-Oxido-Komplex **11** und dem Galactopyranosid-Komplex **Q** zu erkennen.

Im Allgemeinen besitzen die dargestellten Verbindungen **8**, **9**, **11**, **12**, **13** und **14** am Zentralatom eine größere Lewis-Acidität als **P**. In **P** sind die Ethoxy- und Chlorido-Liganden an das 12-Elektronen-Fragment Cp<sub>2</sub>Ti<sup>2+</sup> gebunden. In den sechs dargestellten Verbindungen sind die Pyranosidato- und Chlorido-Liganden an ein formales Acht-Elektronen-Fragment koordiniert. Die Titanatome in **8**, **9**, **12**, **13** und **14** sind somit im Vergleich zum Titanatom in **P** weniger koordinativ gesättigt und somit leichter als reaktives Zentrum zugänglich. Diese Verbindungen weisen aus diesem Grund ein interessantes Potenzial hinsichtlich weiterer Lewis-sauer katalysierter stereoselektiver Synthesen auf.

## 5 Anwendungsmöglichkeiten von Organotitankomplexen

Der Einsatz von Organotitankomplexen zur Durchführung organischer Synthesen oder Polymerisationsreaktionen ist schon länger ein intensiv bearbeitetes Forschungsgebiet [7]. Das große natürliche Vorkommen sowie die geringe Toxizität des Titans prädestinieren die weitere Erforschung von Titanverbindungen für diverse Anwendungsbereiche.

Ein klassisches Beispiel für die Anwendung von Titan-Verbindungen ist Dichloridobis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)titan(IV) ( $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ ). Die cytotoxische Wirkung von  $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$  in der Therapie von Krebs und anderen Krankheiten wurde bereits 1979 entdeckt [94]. Die Wechselwirkung von  $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$  mit Proteinen wurde eingehend untersucht, aber die eigentliche Rolle dieses Metallocen-Derivats in der Bioaktivität ist noch nicht völlig geklärt [95]. Letztendlich ist die Wirksamkeit von  $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$  als Cytostatikum in klinischen Studien der Phase II zu gering gewesen, um die Untersuchungen fortzuführen [96]. Die Derivatisierung von  $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$  durch die Einführung chiraler Liganden am Cyclopentadienyl-Ring oder die Substitution eines Cp-Ringes gegen einen anderen organischen Liganden, könnten einen großen Einfluss auf die Eigenschaften des Komplexes haben.

Die Eignung von  $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$  als Katalysator [97] wurde ebenfalls untersucht. Mit Methylalumoxan (MAO) als Aktivator wurde diese Verbindung für die Polymerisation von Olefinen (Ethylen, Propylen) erfolgreich eingesetzt. Der Einsatz von MAO erfordert allerdings harte Reaktionsbedingungen, unter denen die Bestimmung der eigentlichen Katalysatorspezies erschwert ist. Um milde Reaktionsbedingungen für die Polymerisation von Styrol anwenden zu können, wurden die Eigenschaften von  $[\text{CpTiMe}_3]$  [98] und  $[\text{Cp}^*\text{TiMe}_3]$  [139] als Katalysatorvorstufe ebenfalls untersucht.

Diese Titan(IV)-Verbindungen und Derivate davon wurden auch als Katalysatorvorstufen für die inter- und intramolekulare Hydroaminierung getestet [99]. Obwohl erste Erfolge beschrieben wurden, konnte der genaue Reaktionsweg noch nicht aufgeklärt werden.

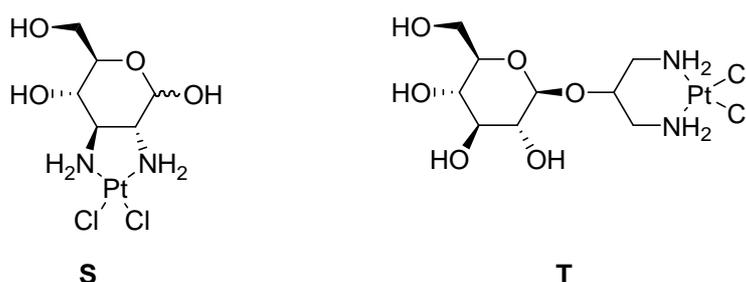
Die oben beschriebenen achiralen Katalysatoren können vielfältig eingesetzt werden, haben aber alle den Nachteil, dass es zu keiner chiralen Induktion auf das erhaltene Produkt kommen kann. Vor diesem Hintergrund ist die Darstellung chiraler Titan-Verbindungen für deren Einsatz in stereoselektiven Synthesen von großer Bedeutung. Eingehende Untersuchungen bezüglich der Reaktivität dieser Verbindungen sind zum Teil bereits durchgeführt worden [7]. Außerdem sind einige Beispiele von Titankomplexen mit Derivaten der Kohlenhydrate als chirale Liganden in dieser Arbeit in Kapitel 1 beschrieben.

Angesichts der vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten von Organotitankomplexen sollte auch mit den neuen Monosaccharidkomplexen, die sowohl  $\text{Cp}(\text{Cp}^*)\text{TiCl}$ -Einheiten, als auch

durch die Zucker-Einheiten chirale Liganden enthalten, ein „Screening“ durchgeführt werden, um potenzielle Anwendungsbereiche herauszufinden. In den folgenden Abschnitten werden erste Reaktivitäts-Untersuchungen in den Bereichen der cytotoxischen Aktivität, Polymerisation und katalytische intramolekulare Hydroaminierung zusammengefasst.

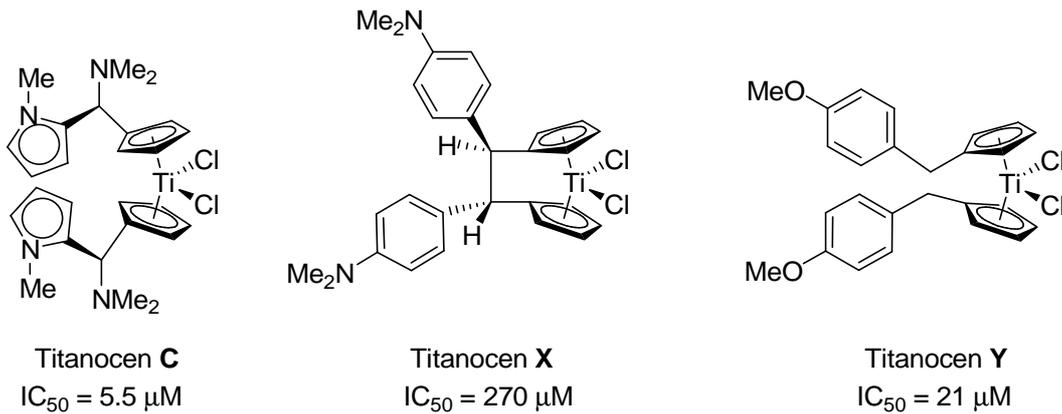
### 5.1 Untersuchung zur cytotoxischen Aktivität der Verbindung $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\beta\text{-MeBnGlu})]_2$ (**8**)

Wie in Kapitel 1.1 erwähnt, ist Cisplatin schon länger als Medikament in der Krebstherapie bekannt [14]. Der erfolgreiche Einsatz von Cisplatin ist jedoch häufig mit Nebenwirkungen verbunden. Zur Entwicklung neuer Medikamente mit ähnlicher oder verbesserter Wirkung wie Cisplatin, aber möglichst wenig Nebenwirkungen, wurden Platin(II)-Verbindungen mit anderen organischen Liganden, insbesondere Amino-Monosacchariden, auf ihre cytotoxische Wirkung untersucht. Bereits 1990 wurde die Verbindung Dichlorido(2,3-diamino-2,3-dideoxy-D-glucose- $\kappa\text{N}^2:\kappa\text{N}^6$ )platin(II) (Abbildung 31, **S**) dargestellt und auf Antitumor-Aktivität getestet [100]. Untersuchungen an den Krebszelllinien, die für Eierstock-, Gebärmutterhals-, Darm- und Knochenkrebs verantwortlich sind, wurden mit Verbindung **S** von *Nazarov*, *Keppler* und Mitarbeitern erst in diesem Jahr durchgeführt [101]. Eine ähnliche Verbindung mit der Diamino-Platin-Einheit an C1 der Glucopyranose (Abbildung 31, **T**) wurde von *Wang* und Mitarbeitern 1999 dargestellt. An dieser Verbindung wurden vorläufige Untersuchungen bezüglich der cytotoxischen Aktivität durchgeführt [102].



**Abbildung 31:** Platin(II)-Verbindungen mit Amino-Glucose-Liganden [100, 101].

In jüngster Zeit wurde vermehrt die cytotoxische Wirkung von Organometall-Verbindungen, insbesondere der Derivate von Cyclopentadienyl-Titan-Verbindungen, untersucht [102, 103, 104]. Um die Cytotoxizität von  $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$  zu erhöhen, haben *Tacke* und Mitarbeiter Derivate von  $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$  synthetisiert und auf ihre Antitumor-Aktivität getestet [105, 106, 107]. In Abbildung 32 sind diese Titanocen-Derivate abgebildet.

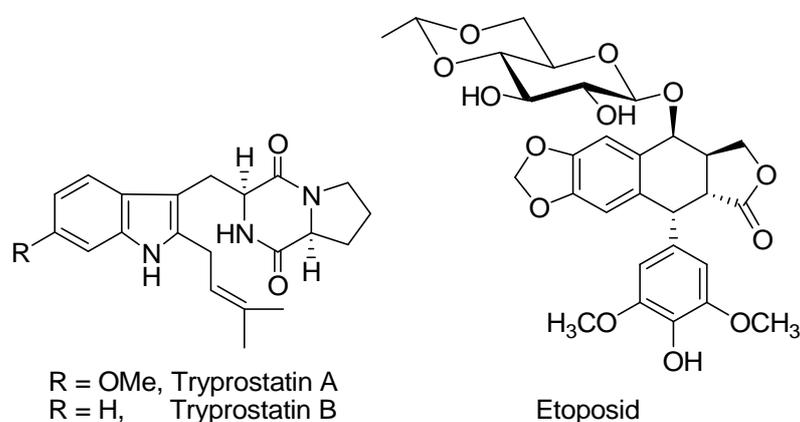


**Abbildung 32:** Darstellung der cytotoxisch Aktiven Titanocene **C** [107], **X** und **Y** [105] und die IC<sub>50</sub>-Werte der LLC-PK Zelllinie.

Die Aktivität dieser Titanocene wurde an der Zelllinie LLC-PK (Zellen der Schweineiere) untersucht. Durch eine Änderung der Liganden am Cp-Ring ist Titanocen **C** ungefähr fünfmal so toxisch wie Titanocen **X**. Für die gleiche Zelllinie sind alle Titanocen-Derivate weniger toxisch als Cisplatin (IC<sub>50</sub>-Wert = 3.3 μM) [107]. Untersuchungen in menschlichen Krebszelllinien wurden noch nicht durchgeführt.

Auf Grund einer höheren cytotoxischen Aktivität zur Behandlung diverser Krebszellen lag das Hauptaugenmerk in den letzten Jahren allerdings in der Entwicklung rein organischer Pharmazeutika. Insbesondere Alkaloidanaloge, Acrylnitril-derivate [108] sowie Verbindungen mit einem Indolgerüst wurden untersucht.

Im Jahre 1995 wurden die in Abbildung 33 dargestellten Tryprostatine A und B aus dem Seepilz *Aspergillus fumigatus* extrahiert und bezüglich der biologischen Aktivität untersucht [109]. Die ersten erfolgversprechenden Ergebnisse führten zu einer so großen Nachfrage an diesen Alkaloiden, dass inzwischen mehrere Totalsynthesen entwickelt wurden [110, 111]. Untersuchungen an den neuesten Verbindungen dieser Klasse haben eine cytotoxische Aktivität gegen Zelllinien für Lungen-, Brust- und Prostatakrebs ergeben [112].



**Abbildung 33:** Schematische Darstellung von den Tryprostatine A und B und Etoposid.

Das Alkaloid Etoposid ist ein weitverbreitetes Chemotherapeutikum zur Behandlung von Leukämie, Lymphome und wird zur Bekämpfung von Tumoren bei Hoden- und Eierstockkrebs eingesetzt (Abbildung 33). Etoposid ist ein Derivat der D-Glucopyranose und stammt aus der Fußblatt-Pflanze (*Podophyllum peltatum*).

Obwohl Cisplatin, Tryprostatine und Etoposide erfolgreich zur Behandlung von diversen Krebsarten eingesetzt werden, weisen diese Medikamente auch eine Vielzahl unerwünschter Nebenwirkungen auf. Hier könnten organometallische Verbindungen geeignete Alternativen mit potenziell geringeren Nebenwirkungen darstellen.

In Anbetracht der Tatsache, dass [(Cp\*TiCl)-μ-(β-MeBnGlu)]<sub>2</sub> (**8**) sowohl Cp\*TiCl-Einheiten als auch organische Liganden enthält, wodurch eine Wechselwirkung mit einer zellulären Struktur nicht auszuschließen ist, wurde dieser Komplex in verschiedenen menschlichen Krebszelllinien getestet. Die cytotoxische Aktivität von **8** wurde in Zusammenarbeit mit *Bednarski* an der Universität Greifswald untersucht.

Für diese Untersuchungen wurden die IC<sub>50</sub>-Werte (inhibitory concentration) aus den „dose-response“-Daten der Zelllinien für Harnblasenkrebs, Lungenkrebs, Speiseröhrenkrebs, Brustkrebs und einem Pankreaskarzinom ermittelt. Der IC<sub>50</sub>-Wert gibt die Konzentration eines Inhibitors an, die notwendig ist, um das Zellwachstum *in vitro* zu 50% zu blockieren. Je kleiner der IC<sub>50</sub>-Wert, desto effektiver die Verbindung. Zum Vergleich sind die IC<sub>50</sub>-Werte von Cisplatin und Etoposid als bereits erfolgreich eingesetzte Wirkstoffe für die oben genannten Krebsarten in Tabelle 8 angegeben. Die IC<sub>50</sub>-Werte wurden als Mittel aus je drei Messungen bestimmt und sind pro Zelllinie zusammen mit den jeweiligen Standardabweichungen (SD) in Tabelle 8 zusammengefasst.

**Tabelle 8:** IC<sub>50</sub>-Werte von [(Cp\*TiCl)-μ-(β-MeBnGlu)]<sub>2</sub> (**8**) in verschiedenen Krebszelllinien im Vergleich zu Cisplatin und Etoposid.

Eintrag	Zelllinie	<b>8</b>	<b>Cisplatin [108]</b>	<b>Etoposid [108]</b>
		IC <sub>50</sub> (μM)± SD <sup>a</sup>	IC <sub>50</sub> (μM)	IC <sub>50</sub> (μM)
1	RT-112 (Harnblasenkrebs)	22.61±2.28	2.14	0.22
2	LCLC-103H (Lungenkrebs)	31.28±16.98	1.63	Nd
3	KYSE-510 (Speiseröhrenkrebs)	28.71±7.56	0.88	0.70
4	KYSE-70 (Speiseröhrenkrebs)	44.25±16.88	1.49	0.79
5	DAN-G (Pankreaskarzinom)	27.66±10.37	1.39	0.38
6	MCF-7 (Brustkrebs)	33.63±8.91	0.74	0.54

<sup>a</sup> Die Werte sind ein Mittelwert aus drei unabhängigen Bestimmungen (N = 3).

Die Ergebnisse der Untersuchungen haben gezeigt, dass  $[(Cp^*TiCl)_2-\mu-(\beta-MeBnGlu)]_2$  (**8**) cytotoxisch aktiv ist. Das beste Ergebnis wurde in der Zelllinie RT-112 mit einem  $IC_{50}$ -Wert von 22.61  $\mu M$  erzielt (Tabelle 8, Eintrag 1). Die Messwerte der anderen Krebszelllinien zeigen ebenfalls  $IC_{50}$ -Werte in der gleichen Größenordnung (Tabelle 8, Einträge 2–6). Im Vergleich zu Cisplatin und Etoposid sind die  $IC_{50}$ -Werte der Testverbindung **8** um eine Zehnerpotenz größer, d. h. es sind höhere Konzentrationen an **8** notwendig, um dieselben Effekte wie mit den etablierten Kanzerostatika zu erzielen. Trotz des zunächst enttäuschenden Ergebnisses zeigen diese Experimente ein cytotoxisches Potenzial für diese Art der Titan-Komplexe, das es sehr interessant erscheinen lässt, auf diesem Gebiet weiter zu forschen.

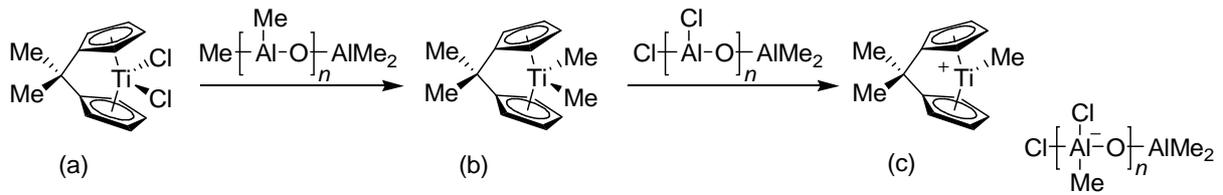
Die Monosaccharide mit Methoxyethylsubstituenten an O1 könnten eine geeignete Alternative zu den methoxy-geschützten Glucopyranosiden sein. *Tacke* und Mitarbeiter haben die Methoxy-Funktion der Benzyl-Seitenkette des Titanocens **Y** (Abbildung 32, Seite 62) gegen eine Methoxyethyl-Funktion ausgetauscht, um die Wasserlöslichkeit und Verfügbarkeit in der Zelle zu verbessern [105]. Trotz einer erhöhten Wasserlöslichkeit konnten mit dieser Verbindung lediglich cytotoxische Aktivitäten mit, im Vergleich zu Titanocen **Y**, größeren  $IC_{50}$ -Werten nachgewiesen werden ( $IC_{50}$ -Wert = 43  $\mu M$  für LLC-PK). In Zukunft wollen die Autoren die Chloridoliganden austauschen, um die Geschwindigkeit der Hydrolyse zu reduzieren. Der Monosaccharid-Titan-Komplex **11** mit einer zusätzlichen Ti-O-Ti-Bindung anstelle der Chloridoliganden könnte für solche Untersuchungen ebenfalls in Frage kommen.

## 5.2 Polymerisation von Olefinen

In der heutigen Zeit sind Kunststoffe aus dem Alltag nicht mehr wegzudenken. Durch stetige Innovationen auf dem Gebiet der Polymerchemie finden Kunststoffe immer neue Anwendungsgebiete und überzeugen durch verbesserte Materialeigenschaften sowie durch ökonomische und ökologische Aspekte. Insbesondere die Polyolefine, die 60% (ca. 114 Mio t/a) der Weltproduktion der Kunststoffe ausmachen, erleben durch die Weiterentwicklung der Materialeigenschaften eine durchschnittliche jährliche Steigerung der Produktion von 5-8% [113]. Polyolefine finden im Haushalt unter anderem Anwendung als Verpackungsmaterialien, Folien, Becher und Gerätegehäuse für z. B. Computer. Durch die Verbesserung des Eigenschaftsprofils können Polymere herkömmliche Materialien in vielen Bereichen ersetzen oder sogar neue Anwendungsgebiete erschließen. Das Spektrum der gezielt veränderbaren Eigenschaften der Polymere umfasst mechanische Eigenschaften wie Schlagzähigkeit, Härte oder Zugfestigkeit, optische Eigenschaften wie Transparenz oder Farbigkeit aber auch deren Fließeigenschaften oder das thermische Verhalten.

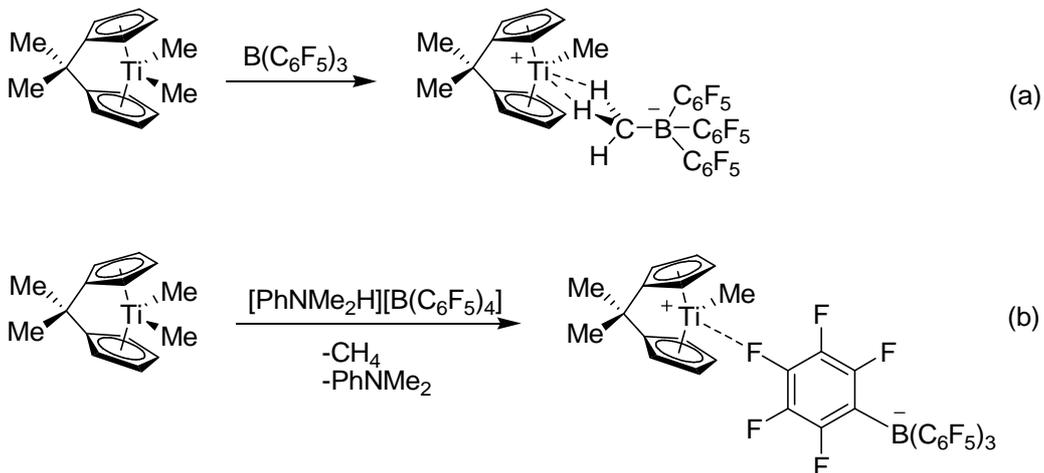
Die großtechnische Produktion von Polyolefinen wird durch katalytische Polymerisation mit Ziegler-Natta- [114] und Phillips- [115] Katalysatorsystemen durchgeführt. Mit diesen Systemen werden High Density Polyethylen (HDPE), Polypropylen (PP) und deren Copolymere mit höheren  $\alpha$ -Olefinen hergestellt. Im Gegensatz dazu ist der Anteil der Polymerisationen, die durch Metallocen-Derivate katalysiert werden, mit 7% wesentlich geringer. Die herausragenden Eigenschaften der Polyolefine, die jedoch mit diesen Katalysatorsystemen zugänglich sind, gewinnen in einem ständig wachsenden Markt immer mehr an Bedeutung.

Im Jahre 1976 gelang Sinn und Kaminsky [116, 117] ein Durchbruch in der Katalysatorenforschung, als sie die Bildung von Methylalumoxan (MAO) durch partielle Hydrolyse von Trimethylaluminium entdeckten. Metallocenverbindungen wie  $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$  konnten mit MAO als Katalysatoren für die Polymerisation von Olefinen verwendet werden. Die exakte Struktur des MAO lässt sich bis heute nicht genau ermitteln, da oligomere, lineare, cyclische oder käfigartige Strukturen gebildet werden und durch assoziative und dissoziative Gleichgewichte keine Untersuchung durch Röntgenstrukturanalyse möglich ist [118]. Die Wirkungsweise des MAO ist dagegen gut untersucht. Dabei erfolgt die Aktivierung des Metallocens über eine vollständige Substitution der Chloridoliganden aus dem Metallocen (Schema 21, a) durch Methylgruppen (Schema 21, b) des Cokatalysators MAO und anschließender Abstraktion einer Methylgruppe zur kationischen Spezies (Schema 21, c).



**Schema 21:** Aktivierung eines Metallocens durch MAO.

Außer MAO können auch borhaltige Verbindungen als Aktivatoren eingesetzt werden. In Reaktionen mit alkylierten Titan- oder Zirconium-Verbindungen können besonders Borane der Form  $B(C_6F_5)_3$  (Schema 22, a) durch schwache kationische-anionische koordinative Wechselwirkungen [119, 50], oder Borate der Form  $[(C_6H_5)_3C][B(C_6F_5)_4]$  bzw.  $[PhNMe_2H][B(C_6F_5)_4]$  (Schema 22, b) durch schwach koordinierende Anionen [120] die dadurch aktive Spezies stabilisieren.



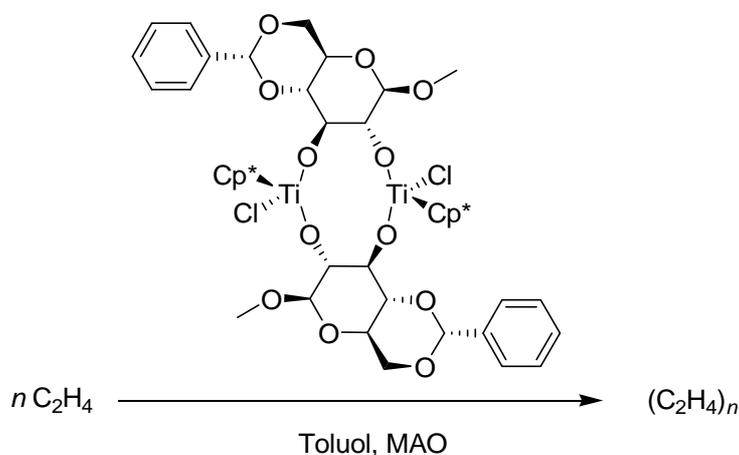
**Schema 22:** Mit einem (a) Boran [119] und (b) Borat [120] stabilisierte Titanocen-Spezies.

Neben den reinen Metallocen-Strukturen fanden auch abgewandelte Übergangsmetall-Katalysatoren Anwendung in der Olefinpolymerisation. Dow Chemicals und Exxon [121] haben Anfang der neunziger Jahre die „Constrained Geometry Katalysatoren“ zur Homopolymerisation von Ethylen entwickelt. Der Vorteil dieser Katalysatorklasse liegt in der offenen Struktur der aktivierten Spezies, die es zulässt, sterisch anspruchsvolle Comonomere, wie höhere  $\alpha$ -Olefine, Styrol oder Norbornen in verzweigtes Polyethylen zu insertieren [122].

### 5.2.1 Anwendung von $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})\text{-}\mu\text{-}(\beta\text{-MeBnGlu})]_2$ (**8**) für die Polymerisation von Olefinen

In Anbetracht der Tatsache, dass neue Katalysatoren mit unterschiedlichen Struktureinheiten die Eigenschaften der mit ihnen dargestellten Polymere gegenüber den herkömmlich dargestellten Polymeren verändern können, wurde in dieser Arbeit der Titankomplex **8** als Katalysatorvorstufe für die Polymerisation von Ethylen eingesetzt. Dieser Komplex unterscheidet sich von den Metallocen- und Halb-Sandwich-Verbindungen, die für Polymerisationsreaktionen üblich sind. Die beiden Glucopyranosidato-Liganden koordinieren an die Titanatome, die jeweils noch einen  $\text{Cp}^*$ - und einen Chlorido-Liganden tragen (siehe Abbildung 16, Seite 39). Es ist nur ein austauschbarer Ligand pro Titanatom vorhanden. Wie in Schema 21 dargestellt, können die Chlorido-Liganden in einem ersten Reaktionsschritt durch MAO methyliert werden und durch anschließende Abstraktion einer Methylgruppe eine freie Koordinationsstelle für das Monomer bereitstellen. Zwischen den beiden Titanatomen könnte die Insertion der Monomere in die wachsende Kette des Polymers ablaufen.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Polymerisationsreaktionen wurden in Zusammenarbeit mit der Gruppe von *Kaminsky* an der Universität Hamburg durchgeführt. Die Katalysatorvorstufe **8** wurde in Toluol gelöst und durch Zugabe eines Überschusses MAO für die Polymerisationsreaktion aktiviert (Schema 23). Bei verschiedenen Reaktionszeiten und -temperaturen wurde Ethylen mit konstanter Geschwindigkeit durch die Katalysatorlösung geleitet. Unter optimalen Reaktionsbedingungen wurde Polyethylen mit einem Molekulargewicht von  $6.6 \times 10^4$  g/mol erhalten. Die Aktivität des Katalysatorsystems betrug  $18560 \text{ kg}_{\text{poly}}/(\text{h} \times \text{C}_{\text{kat}} \times \text{C}_{\text{mono}})$ . Dieses Ergebnis übertrifft die Aktivität von bereits etablierten, ähnlich aufgebauten Katalysatorsystemen wie  $[\text{CpTi}(\text{OAr})\text{Cl}_2]$  um eine Größenordnung [123].



**Schema 23:** Reaktionsschema zur Polymerisation von Ethylen mit **8** und MAO.

Weitere Polymerisationsreaktionen wurden unter gleichen Reaktionsbedingungen (genaue Angaben sind im experimentellen Teil angegeben) unter Variation der Ethylen-Konzentration durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 zusammengefasst. Während der Polymerisation bilden sich in aller Regel keine exakt gleich „langen“ Polyethylene mit einer eindeutigen Molmasse. Vielmehr erhält man eine Molmassenverteilung, die durch verschiedene Mittelwertbildungen charakterisiert werden kann. Anhand der Daten in Tabelle 9 ist zu erkennen, dass jede Polymerisationsreaktion zu zwei verschiedenen Polyethylenen (Polymer A und Polymer B) führt.

**Tabelle 9:** Molekulargewichtsverteilung der gebildeten Polymere A und B mit unterschiedlicher Ethylenkonzentration.

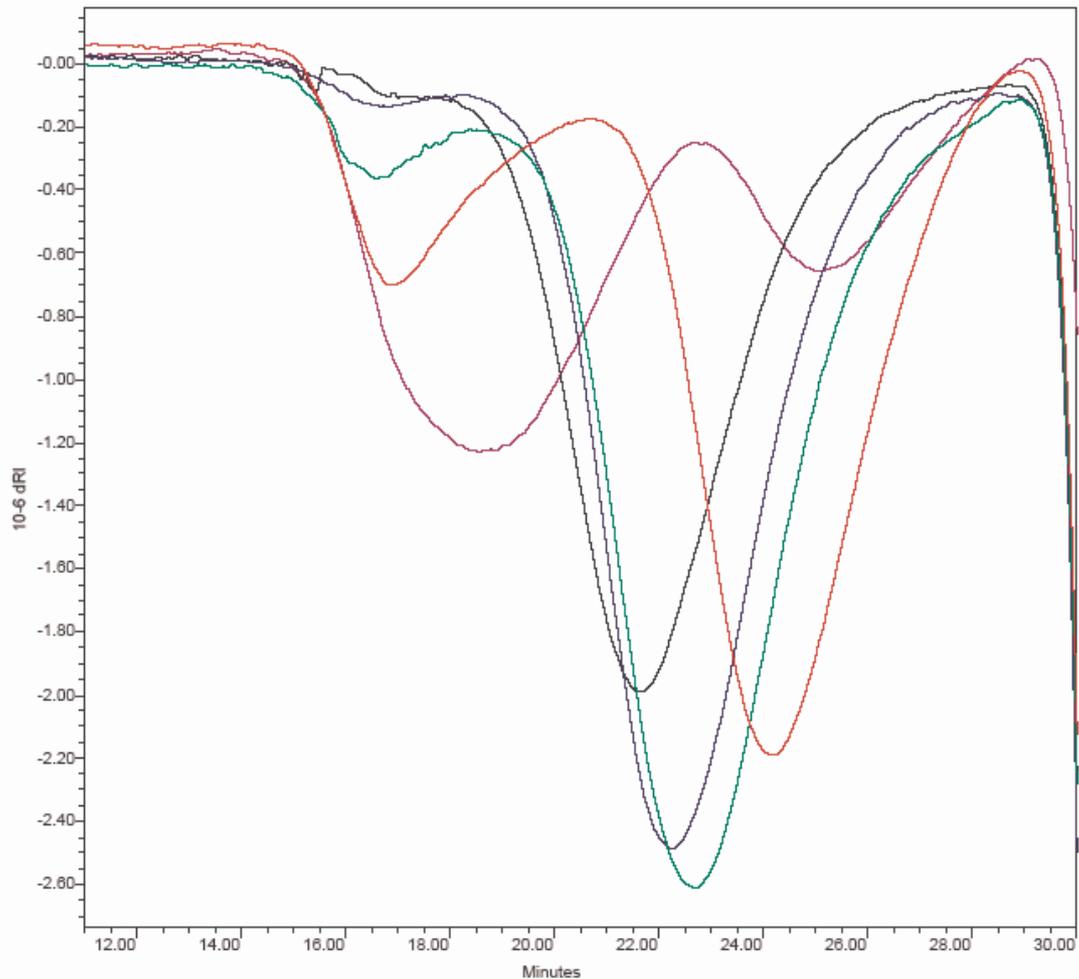
Probe	c <sub>Ethylen</sub> [mol/L]	Polymer A			Polymer B		
		M <sub>w</sub> [g/mol]	M <sub>n</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub> [g/mol]	M <sub>n</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
—	1	n.d.	n.d.	n.d.	66000	33100	1.99
—	0.75	833000	798000	1.04	47300	23400	2.02
—	0.5	809000	764000	1.06	38500	16900	2.28
—	0.25	627000	495000	1.27	16100	8200	1.96
—	0.15	385000	213400	1.80	8100	4660	1.74

Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts ist mit  $M_w$  angegeben, während  $M_n$  das Zahlenmittel des Molekulargewichts angibt [124]<sup>1</sup>. Die Polydispersität ( $M_w/M_n$ ) bildet sich aus dem Quotienten dieser Molekulargewichtsverteilungen. Unter optimalen Reaktionsbedingungen wurde bei dieser Reaktion eine Polydispersität von 2.14 erhalten.

Die Ergebnisse in Tabelle 9 wurden durch Gelpermeationschromatographie bestimmt und lassen vermuten, dass bei diesem Katalysator eine Tendenz zur bimodalen Verteilung der Molekulargewichte der Polymere besteht. Die Gelpermeationschromatogramme der Polymere sind in Abbildung 34 dargestellt.

<sup>1</sup> Das Gewichtsmittel  $M_w$  gibt das Verhältnis zwischen dem Gewicht der Moleküle einer bestimmten Länge  $i$  und der Gesamtmasse aller Moleküle  $\sum N_i M_i$  an:  $M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$

Das Zahlenmittel  $M_n$  ist definiert als das Verhältnis der Anzahl der Moleküle  $N_i$  einer bestimmten Länge  $i$  zur Gesamtzahl der Moleküle  $N = \sum N_i$ :  $M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$



**Abbildung 34:** Gelpermeationschromatogramme der Polymere A und B.

Diese bimodale Verteilung deutet darauf hin, dass zwei verschiedenen katalytisch aktive Spezies in dem Reaktionsgemisch vorhanden sein müssen. Im Falle von  $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\beta\text{-MeBnGlu})_2]$  könnten also beide Titanatome an der Reaktion beteiligt sein. Diese bewirken vermutlich eine Polymerisation über zwei verschiedene Wege und mit unterschiedlicher Mobilität der Polymerketten. Demzufolge werden Polymere mit variierendem Molekulargewicht gebildet [125].

Dieses Ergebnis könnte eine Folge der relativ extremen Reaktionsbedingungen sein, die durch den Einsatz von MAO als Aktivator und Methylierungs-Reagens vorliegen [126]. Es muss jedoch ein hohes Verhältnis von MAO zur Katalysatorvorstufe ( $10^2\text{--}10^4 : 1$ ) für die Polymerisationen eingesetzt werden, um vernünftige Aktivitäten zu erreichen. Dementsprechend ist die Zusammensetzung der aktiven Spezies oft schwer zu bestimmen [118]. Für diese Reaktionen war der Zustand der gebildeten, katalytisch aktiven Spezies nicht eindeutig bestimmbar und folglich ist unklar, welche Katalysatorspezies für die Bildung des Polyethylens ausschlaggebend ist. Es wäre möglich, dass die bereits methylierte  $[(\text{Cp}^*\text{TiMe})-\mu-(\beta\text{-MeBnGlu})_2]$  (**10**) als Katalysatorvorstufe mit  $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  als Aktivator die

Addition von MAO überflüssig macht und mildere Reaktionsbedingungen für die Polymerisation erlaubt.

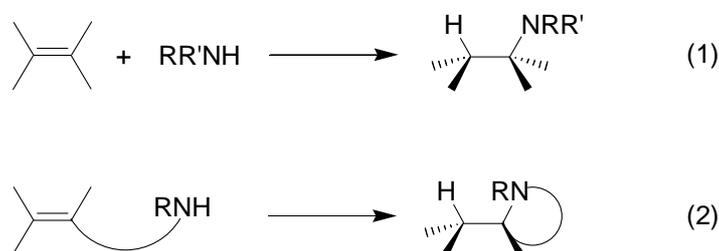
Diese Polymerisationsergebnisse und die hohe Aktivität der Katalysatorvorstufe **8** sind sehr vielversprechend. Obwohl eine Reihe von synthetisch weniger aufwendig hergestellten und bezüglich der Reaktivität und TON dieser Reaktion viel effektiveren Katalysatoren bereits kommerziell erhältlich ist, sollten weitere Versuchsreihen mit anderen terminalen Olefinen durchgeführt werden. Mit den Monosaccharid-Titan-Komplexen liegen  $C_2$ -chirale Komplexe vor, die im Fall einer katalytischen Aktivität für eine chirale Induktion sorgen könnten. Im Bestreben, diese  $C_2$ -chirale Kavität des Katalysators auszunutzen, um ein Polymer stereoselektiv darzustellen, wurde eine vergleichbare Polymerisation mit Propylen durchgeführt. In verschiedenen Reaktionsansätzen mit variierenden Monomerkonzentrationen bei unterschiedlichen Temperaturen wurde jedoch keine Aktivität beobachtet. Es hat sich gezeigt, dass das zugeführte Propylen während der Reaktion nicht verbraucht wurde und folglich konnte kein polymeres Produkt nachgewiesen werden.

Angesichts der vielfältigen Möglichkeiten zur Aktivierung von Komplexen für katalytische Polymerisationsreaktionen sollten weitere Versuche mit den chiralen Titankomplexen durchgeführt werden. Ein Ansatzpunkt war die Einführung eines Methoxyethylsubstituenten an O1 des Monosaccharids (**5a**) der als hemilabiler Ligand das Lewis-saure Titanatom des Komplexes **12** stabilisieren sollte (siehe Schema 15, Seite 26). Aus zeitlichen Gründen konnte diese Idee experimentell nicht weiter verfolgt werden.

### 5.3 Katalytische Hydroaminierung

Eine große Auswahl an verschiedenen präparativen Methoden ermöglicht die Darstellung von Aminen. Bereits 1979 waren folgende Reaktionen als klassische Darstellungsmethoden von Amino-funktionalisierten Verbindungen bekannt: Aminoalkylierung, Reduktion von stickstoffhaltigen funktionellen Gruppen wie z. B. Nitrilen, Iminen, Aziden, Nitroso- und Nitroverbindungen, nucleophile Substitution von Halogenen durch Ammoniak oder Aminen sowie reduktive Aminierung von Carbonylverbindungen [127].

In den letzten 15 Jahren rückte die Entwicklung von effizienten Katalysatoren für die selektive Darstellung von Aminen in den Vordergrund. Bei den klassischen Synthesemethoden werden Salze als Nebenprodukte gebildet. Diese können sich bei Folgereaktionen zur Totalsynthese von Naturstoffen störend auswirken. Durch Verwendung katalytischer Reaktionen kann die Bildung von Salzen verhindert werden. Besonderes Interesse gilt dabei der Synthese von Aminen, die als chirale Bausteine für Pharmazeutika oder Feinchemikalien eingesetzt werden [128]. Die Hydroaminierung von ungesättigten Verbindungen, d. h. die Addition einer N-H-Bindung an eine C-C-Mehrfachbindung, stellt eine wichtige Synthesemöglichkeit zur Darstellung chiraler, stickstoffhaltiger Verbindungen dar (Schema 24).



**Schema 24:** Intermolekulare (1) und intramolekulare (2) Hydroaminierungsreaktionen.

Diese scheinbar einfache Transformation stellt jedoch eine große Herausforderung dar. Die direkte Addition von Aminen an Alkene ist thermodynamisch möglich ( $\Delta G^\ominus \approx -14.7 \text{ kJ mol}^{-1}$  für die Addition von Ammoniak an Ethylen) [129] und besitzt eine leicht exotherme Reaktionsenthalpie. Diese Reaktion wird aber von einer hohen Aktivierungsbarriere durch die elektrostatische Abstoßung zwischen dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs und der  $\pi$ -Bindung des elektronenreichen Olefins gehindert. Eine konzertierte [2+2]-Addition der N-H-Bindung zum Alken ist auf Grund der Orbital-Symmetrie ein verbotener Prozess und wegen der großen Differenz der Energien zwischen der C-C- $\pi$ -Bindung und der N-H- $\sigma$ -Bindung energetisch ungünstig. Diese hohe Aktivierungsbarriere der Hydroaminierungsreaktion kann allerdings durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur nicht überwunden werden. Die negative Reaktionsentropie verschiebt das Gleichgewicht lediglich zu den

Edukten. Dementsprechend können in Abwesenheit eines Katalysators Amine nur an aktivierte Alkene mit einem Elektronenmangel addiert werden [130].

Zu den verschiedenen Ansätzen zur Realisierung der katalysierten Hydroaminierungsreaktion gehören die Verwendung von Alkalimetall-Komplexen [131], Säuren [132], späten Übergangsmetall-Komplexen [133, 134, 135, 136] sowie Lanthanoid-Verbindungen [137a–5j]. Obwohl die späten Übergangsmetall-Katalysatoren den Vorteil einer größeren Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen aufweisen, wurden die besten Ergebnisse bisher sowohl bei inter- als auch intramolekulare Hydroaminierungsreaktionen mit Organolanthanoid-Verbindungen erzielt. Auf Grund der aufwendigen Synthese und der schwierigen Handhabung von Organolanthanoid-Verbindungen haben sich diese als Hydroaminierungskatalysatoren in der organischen Synthese nicht durchgesetzt. Katalysatorsysteme, die auf Metallen der Gruppe 4 basieren, wären wegen ihrer einfacheren Synthese und der kommerziellen Verfügbarkeit der Edukte breiter einsetzbar.

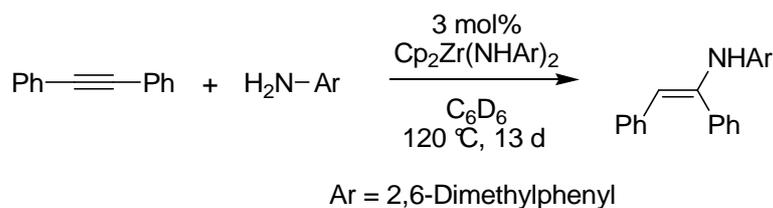
Übergangsmetallkomplexe der Gruppe 4 werden seit längerer Zeit sowohl als Katalysatoren für z. B. Hetero-Diels-Alder-Reaktionen [138], als auch als chiralen Hilfsreagenzien [11] für organische Synthesen eingesetzt. Ihre Verwendung als stereospezifische Olefinpolymerisations-Katalysatoren [139, 140] wurde ebenfalls schon untersucht. Der Nutzen solcher Verbindungen für inter- und intramolekulare Hydroaminierungsreaktionen ist bisher beschränkt, sodass weitere Anstrengungen nötig sind, den Anwendungsbereich Ti- und Zrhaltiger Komplexe für die Hydroaminierung zu erweitern [141].

### **5.3.1 Hydroaminierungs-Katalysatoren der Gruppe 4**

Die Anwendung von Katalysatoren der Gruppe 4 für Hydroaminierungs-Reaktionen, insbesondere, wenn diese zu stereoselektiven Produkten führen, weisen einige Vorteile gegenüber vergleichbaren Lanthanoid-basierten Systemen auf. Komplexe der Gruppe 4 sind meist weniger luftempfindlich und zudem einfacher zu synthetisieren. Die ersten für diese Reaktionen einsetzbaren Katalysatoren sind bereits kommerziell erhältlich. Die Verbindungen  $[\text{CpTiMe}_3]$  [98] und  $[\text{Cp}^*\text{TiMe}_3]$  [140] sind unter anderem als Polymerisations-Katalysatoren untersucht worden und werden für die katalytische, intermolekulare Hydroaminierung verwendet.  $[\text{Cp}_2\text{TiMe}_2]$  [99] wurde ebenfalls erfolgreich für Hydroaminierungsreaktionen eingesetzt. Diese achiralen Katalysatoren haben aber den Nachteil, dass keine Information über die Stereochemie auf das erhaltene Produkt übertragen werden kann. Vor diesem Hintergrund ist die Synthese chiraler Titan- und Zirkonium-Verbindungen von großer Bedeutung.

### 5.3.1.1 Intermolekulare Hydroaminierung

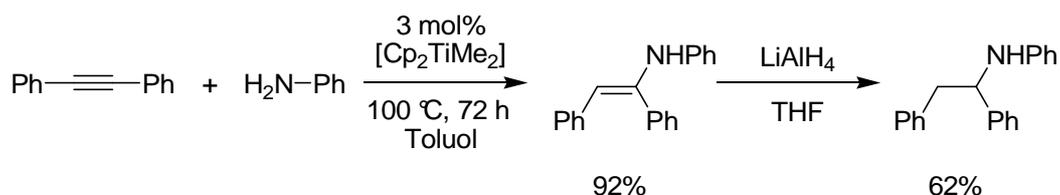
Für die intermolekulare Hydroaminierung werden Alkine oder Allene mit primären Alkyl- oder Arylaminen umgesetzt und anschließend gegebenenfalls reduziert. Bereits 1992 hat *Bergman* über die Zirconium-katalysierte intermolekulare Addition von 2,6-Dimethylanilin an Alkine und Allene berichtet [142]. Als Katalysator wurden  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{NAr})_2]$  ( $\text{Ar} = 2,6$ -Dimethylphenyl) und weitere Derivate verwendet (Schema 25).



**Schema 25:** Intermolekulare Hydroaminierung von Diphenylacetylen mit 2,6-Dimethylanilin in Gegenwart eines Zr-Katalysators [142].

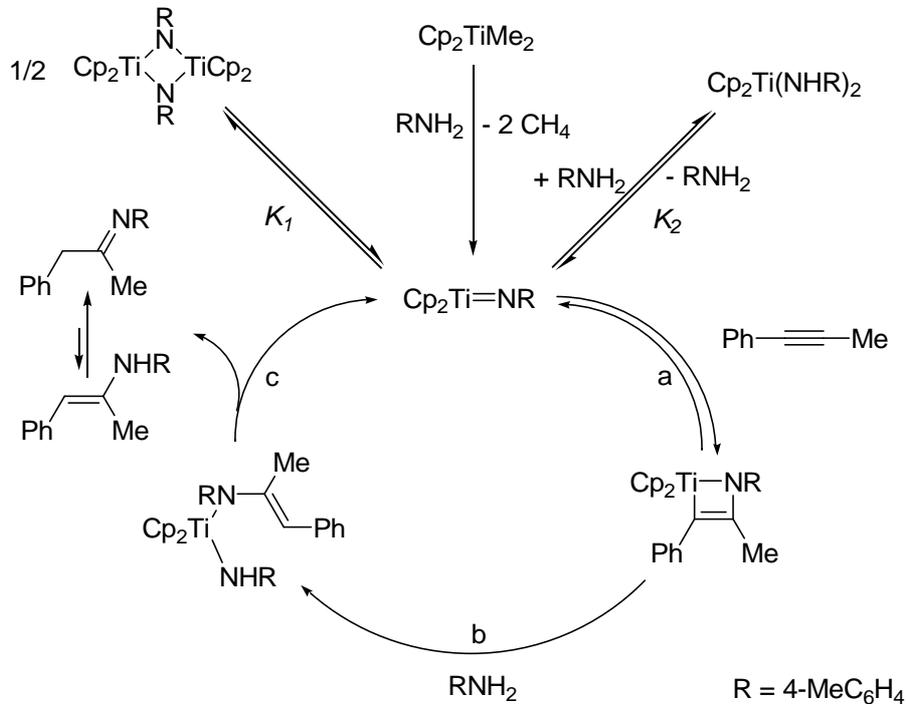
Die Reaktion verläuft in guter Ausbeute, erfordert aber eine lange Reaktionszeit und hohe Reaktionstemperatur. Ein großer Nachteil dieses Systems ist, dass sterisch weniger anspruchsvolle Amine nicht mit Alkinen oder Allenen umgesetzt werden können. Die Stickstoff-Funktionen der primären Amine müssen sperrige Substituenten aufweisen, um die Bildung von katalytisch inaktivem Zirconium-Imido-Dimer  $[\text{Cp}_2\text{ZrNAr}]_2$  zu unterdrücken (siehe Schema 27, Seite 74).

*Doye* und Mitarbeiter haben 1999 ein Titanocen-Derivat als Katalysator für die intermolekulare Hydroaminierung verwendet [99]. Mit  $[\text{Cp}_2\text{TiMe}_2]$  als Katalysatorvorstufe konnten Aryl- sowie *tert*-Alkyl- und *sec*-Alkylamine in großer Ausbeute mit Alkinen wie Diphenylacetylen umgesetzt werden (Schema 26). Die entsprechenden Reaktionen unter Verwendung sterisch wenig gehinderter Amine wie Benzylamin oder *n*-Hexylamin sind hingegen so langsam, dass die Produkte nur in geringen Mengen isoliert werden konnten.



**Schema 26:** Intermolekulare Hydroaminierung von Anilin mit Diphenylacetylen in Gegenwart von  $[\text{Cp}_2\text{TiMe}_2]$  als Katalysator mit anschließender Reduktion [99].

Doye hat daraufhin eine detaillierte kinetische Untersuchung der intermolekularen Hydroaminierung von 1-Phenylpropin mit 4-Methylanilin durchgeführt und den folgenden Reaktionsmechanismus vorgeschlagen (Schema 27) [143].



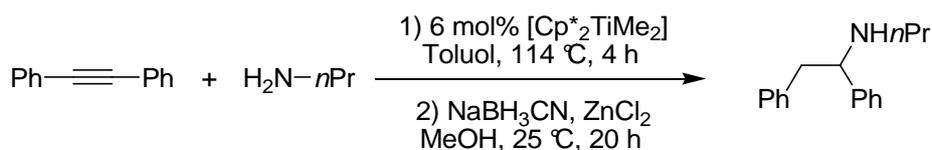
**Schema 27:** Reaktionsmechanismus der intermolekularen Hydroaminierung nach Doye [143].

Die katalytisch aktive Spezies  $\text{Cp}_2\text{Ti}=\text{NR}$  liegt in einem reversiblen Gleichgewicht mit dem Dimer vor ( $K_1$ ). Dieses Gleichgewicht ist dafür verantwortlich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit nicht proportional zur  $[\text{Cp}_2\text{TiMe}_2]$ -Konzentration ansteigt. Das Amin addiert reversibel an den Imidokomplex mit der Gleichgewichtskonstante  $K_2$ . Die Hydroaminierung des 1-Phenylpropins verläuft über eine reversible und regioselektive [2+2]-Cycloaddition (Aminometallierung) zwischen dem Imidokomplex und dem Alkin, wobei sich die Methylgruppe in  $\alpha$ -Position zum Stickstoffatom befindet (a). Der entstehende Metallacyclus wird durch ein weiteres Amin-Molekül protoniert (b), das Produkt mittels  $\alpha$ -Eliminierung abgespalten und der Imido-Komplex regeneriert (c).

Außerdem wurde in dieser Studie ein komplexer mathematischer Zusammenhang zwischen der beobachteten Reaktionsgeschwindigkeit, der Konzentration des Katalysators und der Konzentration des Amins ermittelt. Daraus ergab sich, dass große Werte für die Gleichgewichtskonstanten  $K_1$  und  $K_2$  zu einer kleinen Reaktionsgeschwindigkeit führen. Sterisch gehinderte Amine begünstigen die verschiedenen Lagen der Gleichgewichte der

[Cp<sub>2</sub>TiMe<sub>2</sub>]-katalysierten Hydroaminierung von Alkinen im Vergleich zu sterisch weniger anspruchsvolle Aminen.

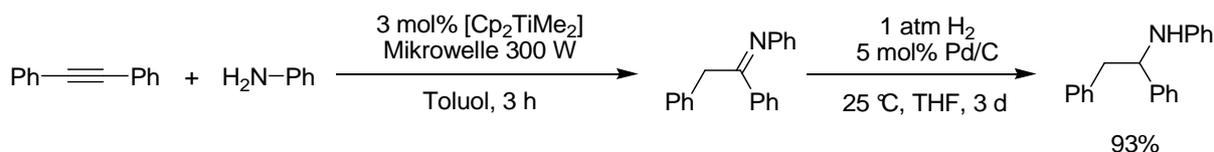
Da der Pentamethylcyclopentadienylligand (Cp\*) sterisch anspruchsvoller als der Cyclopentadienylligand ist, wird vermutet, dass sterisch weniger anspruchsvolle Amine wie *n*-Alkyl- oder Benzylamine mit Alkinen in Gegenwart katalytischer Mengen [Cp\*<sub>2</sub>TiMe<sub>2</sub>] hydroaminiert werden können [144]. In einem ersten Experiment wurde Diphenylacetylen mit *n*-Propylamin und 6 mol% [Cp\*<sub>2</sub>TiMe<sub>2</sub>] umgesetzt (Schema 28).



**Schema 28:** Intermolekulare Hydroaminierung von Diphenylacetylen mit *n*-Propylamin in Gegenwart von [Cp\*<sub>2</sub>TiMe<sub>2</sub>] als Katalysator mit anschließender Reduktion [144].

Nach der Reduktion der Enamin-Zwischenstufe mit Natriumcyanoborhydrid (NaBH<sub>3</sub>CN) in Gegenwart von Zinkchlorid wurde das sekundäre Amin nach 24 Stunden in 86%iger Ausbeute erhalten. Die gleiche Reaktion mit [Cp<sub>2</sub>TiMe<sub>2</sub>] als Katalysator ergab nach 48 Stunden Reaktionszeit eine geringere Ausbeute. Mit [Cp\*<sub>2</sub>TiMe<sub>2</sub>] als Katalysator und unter den in Schema 28 aufgeführten Reaktionsbedingungen war die Reaktion auch mit *n*-Hexyl- und Benzylamin erfolgreich.

Zur Optimierung der Reaktionsbedingungen der intermolekularen Hydroaminierung wurden verschiedene Parameter variiert. Dabei wurde eine wesentliche Beschleunigung der Reaktion bei Verwendung eines Mikrowellenreaktors im Vergleich zu konventionellen Heizquellen beobachtet [145]. In einem ersten Experiment wurden Diphenylacetylen und Anilin in Toluol mit 3 mol% [Cp<sub>2</sub>TiMe<sub>2</sub>] versetzt und 3 Stunden in einem Mikrowellenofen bei 300 W bestrahlt (Schema 29).

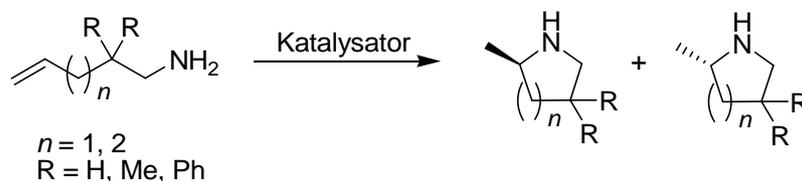


**Schema 29:** Intermolekulare Hydroaminierung von Anilin mit Diphenylacetylen in Gegenwart von [Cp<sub>2</sub>TiMe<sub>2</sub>] im Mikrowellenofen mit anschließender Reduktion [145].

Das gebildete Imin wurde mit  $H_2$  und 5 mol% Pd/C zum entsprechenden Amin katalytisch hydriert. Um die Notwendigkeit eines Katalysators bei der Hydroaminierung im Mikrowellenofen zu untersuchen wurde ein Reaktionsansatz ohne  $Cp_2TiMe_2$  durchgeführt. Bei diesem Versuch wurde kein Hydroaminierungs-Produkt gebildet.

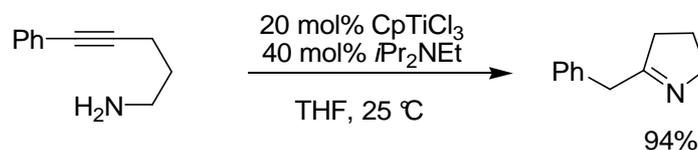
### 5.3.1.2 Intramolekulare Hydroaminierung

Bei der intramolekularen Hydroaminierungsreaktion befinden sich die Alkenyl- bzw. Alkynyl-Funktionen im selben Molekül wie die Amino-Funktion. Als Produkt entsteht ein cyclisches Amin (Schema 30). In Gegenwart chiraler Katalysatoren können die Reaktionsprodukte auch enantioselektiv synthetisiert werden.



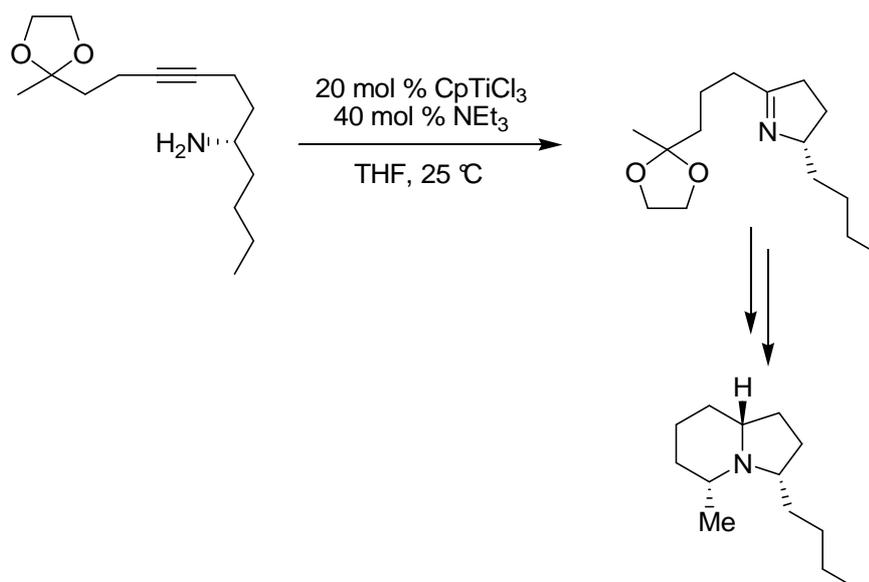
**Schema 30:** Schematische Darstellung der intramolekularen Hydroaminierung.

Nahezu zeitgleich zu den ersten intermolekularen Hydroaminierungen mit Zirconocen-bis(amid) [142] haben *Livinghouse* und Mitarbeiter festgestellt, dass  $[CpTiCl_3]$  die intramolekulare Hydroaminierung von  $\gamma$ - und  $\delta$ -Aminoalkinen katalysiert [146]. In Anwesenheit von 20 mol%  $[CpTiCl_3]$  und 40 mol% eines tertiärenamins ( $iPr_2NEt$ ) kann diese Reaktion bei Raumtemperatur in Tetrahydrofuran durchgeführt werden (Schema 31).



**Schema 31:** Intramolekulare Hydroaminierung von einem  $\delta$ -Aminoalkin [146].

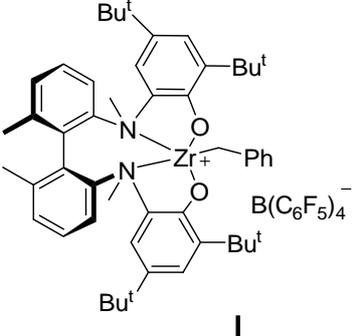
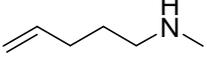
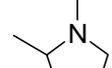
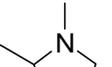
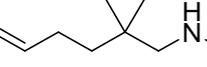
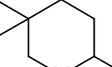
Da viele Naturstoffe fünf- oder sechsgliedrige cyclische Amine enthalten, sind diese Reaktionen prädestiniert für die Synthese von Naturstoffen. So wurde die Hydroaminierungsreaktion bereits erfolgreich zur Synthese von (-)-Monomorin eingesetzt (Schema 32) [147].



**Schema 32:** Darstellung von (-)-Monomorin [147].

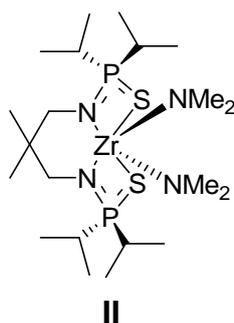
In jüngster Zeit rückte der Einsatz von Katalysatoren der Gruppe 4 auch für die intramolekulare Hydroaminierung von Aminoalkenen ins Blickfeld. Bis zu diesem Zeitpunkt waren hauptsächlich Organolanthanoid-Katalysatoren für solche Reaktionen bekannt. Um eine zu diesen Katalysatoren isoelektronische Verbindung der Gruppe 4 darzustellen, müssen diese eine Ladung tragen. Scott und Mitarbeiter berichteten 2004 über die Verwendung eines chiralen Aminophenolato-Alkyl-Zirconium-Kations (I, Tabelle 10) für die Cyclisierung von Aminoalkenen [148]. Diese ionische Verbindung ist bislang eine der wenigen Katalysatorsysteme der Gruppe 4-Metalle, die die Bildung eines Enantiomers bevorzugt. Allerdings konnte mit diesem System ausschließlich die Reaktion sekundärer Aminoalkene zum cyclischen Produkt katalysiert werden (Tabelle 10).

**Tabelle 10:** Intramolekulare Hydroaminierungsreaktionen katalysiert durch **I** [148].

Eintrag	Katalysator-System	Substrat <sup>a</sup>	Produkt <sup>a</sup>	t [h]	ee [%]
1	 <b>I</b>	 <b>S1</b>	 <b>P1</b>	4	64
2		 <b>S2</b>	 <b>P2</b>	48	14
3		 <b>S3</b>	 <b>P3</b>	3	82

<sup>a</sup>Die Amin-Substrate der Hydroaminierungs/Cyclisierungs-Reaktionen werden mit **S** bezeichnet. Die Produkte dieser Reaktionen werden mit **P** bezeichnet.

Ein Jahr später zeigten *Livinghouse* und Mitarbeiter, dass neutrale Zr(IV)-Komplexe als effektive Katalysatorvorstufen für intramolekulare Hydroaminierungen einsetzbar sind [149]. Mit dem Bis(thiophosphinamidato)-Zr(IV)-Komplex (**II**, Abbildung 35) wurde zum ersten Mal ein primäres Aminoalken mit einem Katalysator der Gruppe 4 umgesetzt.


**Abbildung 35:** Neutraler Zr(IV)-Komplex als Katalysatorvorstufe [149].

Die Reaktionen wurden bei hoher Temperatur (bis 150 °C) in sehr guter Ausbeute (> 90 %) durchgeführt.

Die ersten Metallocen-katalysierten intramolekularen Hydroaminierungen von Aminoalkenen wurden 2004 von *Hultzs* vorgestellt [150]. Alkyl-Metallocen-Kationen sind bereits als homogene Single-Site-Polymerisationskatalysatoren [151] und in der organischen Synthese

[152, 153] eingesetzt worden, aber bis zu diesem Zeitpunkt wurden solche Verbindungen nicht als Katalysatoren für die Hydroaminierung verwendet.

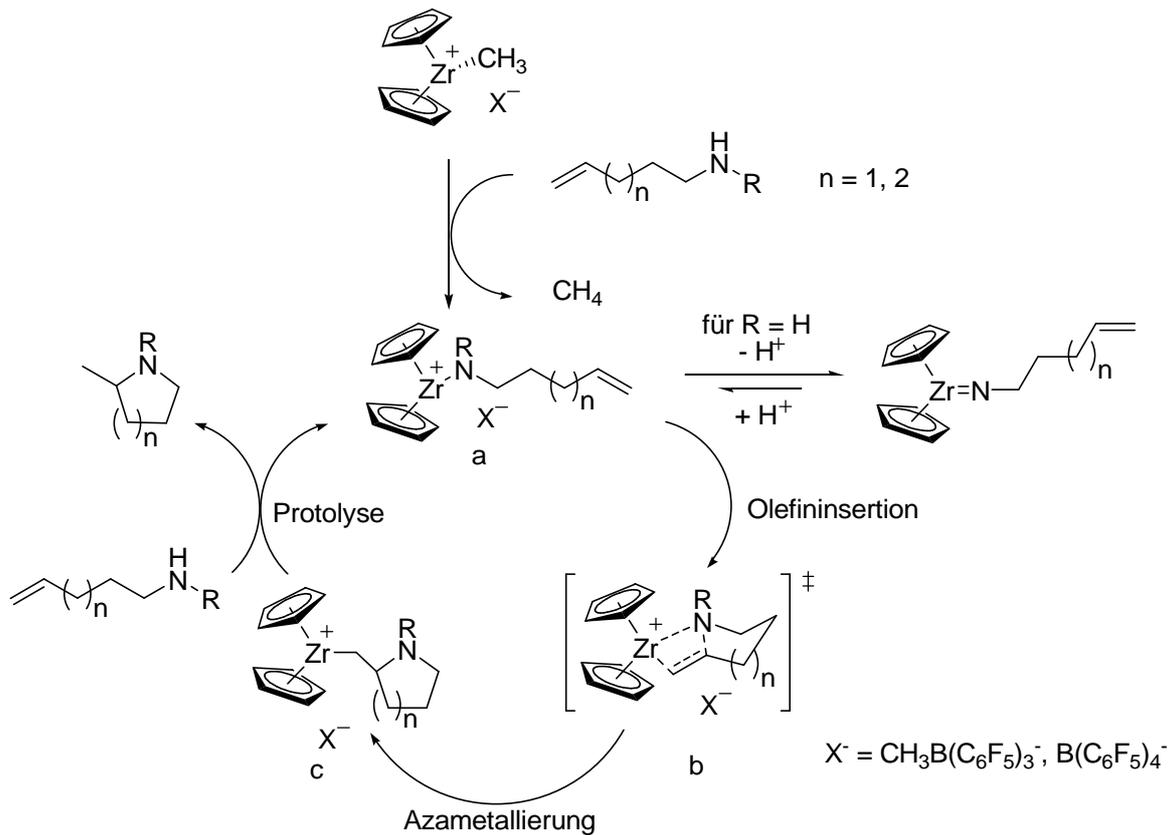
Zunächst wurde das Katalysator-System  $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}][\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  (**III**) untersucht. Sekundäre Aminoalken-Substrate wie **S1** aus Tabelle 10 wurden in guter Ausbeute in aromatischen Lösungsmitteln im NMR-Maßstab mit Katalysatormengen von 1 mol% cyclisiert. In diesem Zusammenhang wurden auch Titanocenderivate als Katalysatoren für die Hydroaminierung untersucht. Der kationische Titan-Komplex **IX** war bei den meisten Aminoalkenen weniger aktiv als die Zirconium-Komplexe. In Tabelle 11 sind einige Katalysatorvorstufen mit den jeweiligen Aktivatoren angegeben. Zur Aktivierung dienen wie auch in der Olefinpolymerisation (Schema 22, Seite 66)  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  und  $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ . Mit  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  wird die Methyl-Gruppe am Metallatom abstrahiert, während  $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  zur Protonierung der Metall-Alkyl-Bindung dient.

**Tabelle 11:** Ausgewählte Gruppe 4 Metallocene als Katalysatoren für die Hydroaminierung/Cyclisierung von sekundären Aminoalkenen [154].



Katalysator-System	M	R	R'	Aktivator
<b>III</b>	Zr	H	CH <sub>3</sub>	$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$
<b>IV</b>	Zr	H	CH <sub>3</sub>	$[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$
<b>V</b>	Hf	H	CH <sub>3</sub>	$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$
<b>VI</b>	Hf	H	CH <sub>3</sub>	$[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$
<b>VII</b>	Zr	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$
<b>VIII</b>	Zr	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	$[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$
<b>IX</b>	Ti	H	CH <sub>2</sub> Ph	$[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$

Zum gegenwärtigen Zeitpunkt sind nur wenige mechanistische Details dieser Reaktion bekannt. Der Mechanismus der Zirconocen-Kation-katalysierten cyclisierenden Hydroaminierung könnte analog dem für Seltenerdmetall-Katalysatoren postulierten Mechanismus sein (Schema 33).



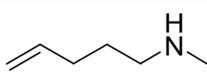
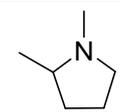
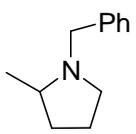
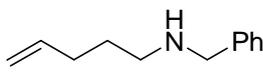
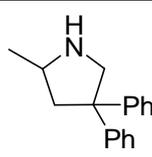
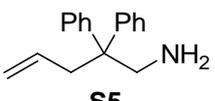
**Schema 33:** Reaktionsmechanismus für die intramolekulare Hydroaminierung/Cyclisierung nach *Hultsch* [150].

Eine Methyl-Gruppe des Dimethylmetallocens wird durch Zugabe eines Aktivators abstrahiert. Das elektrophile Olefin ermöglicht den nucleophilen Angriff des Amins und somit wird die zweite Methylgruppe gegen die Amidofunktion ausgetauscht. Dies liefert zusätzlich eine freie Koordinationstelle am Metall-Kation (a). Nach Insertion der C-C-Doppelbindung in die Amido-Metall-Bindung entsteht ein viergliedriger Metallacyclus (b). Durch Azametallierung der Metall-Amido-Bindung ist das Metallatom am Kohlenstoffatom der späteren Methyl-Gruppe des cyclischen Amins gebunden (c). Die Protolyse der Metall-Aminocyclischen-Zwischenstufe durch ein weiteres Aminoalken liefert das azacyclische Produkt und regeneriert die Amido-Metall-Spezies (a) als aktiven Katalysator.

*Hultsch* und Mitarbeiter haben nachgewiesen, dass die Bildung einer kationischen Spezies eine grundlegende Voraussetzung für die katalytische Aktivität von Metallocenen bei der Hydroaminierung sekundärer Aminoalkene ist [150]. Wenn bei diesem Katalysatorsystem ein primäres Amin eingesetzt wird, endet der Reaktionsweg meist mit der irreversiblen Bildung eines Metall-Imido-Komplexes (Schema 33, für  $R = \text{H}$ ), der zudem noch dimerisiert. *Doye* und Mitarbeiter haben daraufhin neutrale Titan-Katalysatorvorstufen für die intramolekulare Hydroaminierung von primären Aminoalkenen eingesetzt [155]. In Tabelle 12 sind einige

Katalysatoren von *Hultsch* und *Doye* angeführt und ausgewählte Ergebnisse der Hydroaminierungsreaktionen aufgelistet.

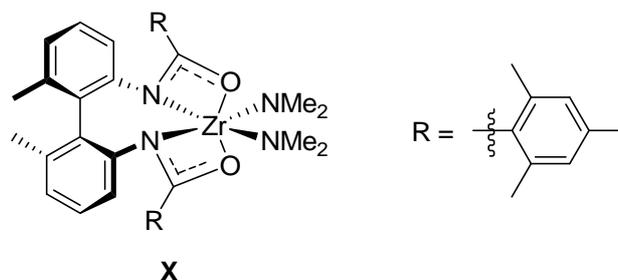
**Tabelle 12:** Ausgewählte Hydroaminierungs/Cyclisierungs-Reaktionen

Eintrag	Substrat	Produkt	Katalysator-System <sup>d</sup>	Mol%	T [°C]	t [h]	Umsatz [%]
1			<b>III</b>	2	100 <sup>b</sup>	1	97
2			<b>V</b>	5	100 <sup>b</sup>	1	94
3	<b>S1</b>	<b>P1</b>	<b>IX</b>	2	100 <sup>b</sup>	218	76
4			<b>IV</b>	2	100 <sup>b</sup>	4	95
5		<b>P4</b>	<b>IX</b>	4	100 <sup>b</sup>	132	68
6			Cp <sub>2</sub> TiMe <sub>2</sub> <sup>a</sup>	5	105 <sup>c</sup>	24	86
7		<b>P5</b>	Cp* <sub>2</sub> TiMe <sub>2</sub> <sup>a</sup>	5	105 <sup>c</sup>	24	<10
8	<b>S5</b>		Ind <sub>2</sub> TiMe <sub>2</sub> <sup>a</sup>	5	105 <sup>c</sup>	15	97
9			Ti(NMe <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> <sup>a</sup>	5	105 <sup>c</sup>	0.5	64

<sup>a</sup>Reaktion ohne Zusatz von Aktivator durchgeführt; <sup>b</sup>Reaktion in C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>Br; <sup>c</sup>Reaktion in C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>; <sup>d</sup>**III–IX** können aus Tabelle 9 entnommen werden.

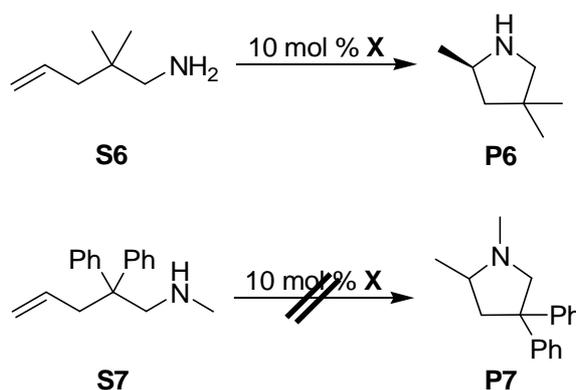
Aus den Ergebnissen in Tabelle 12 ist zu entnehmen, dass sowohl Zirconocen- (**III**, **IV**) als auch Titanocen-basierte (**IX**) Katalysatorsysteme für intramolekulare Hydroaminierungs-Reaktionen geeignet sind. Titanocenderivate eignen sich besser für die Cyclisierung primärer Amine (Tabelle 12, Einträge 6–9) als sekundärer Amine (Tabelle 12, Einträge 3 und 5). Diese Katalysatoren enthalten keine Information zur Chiralität zur Synthese enantiomeren-reiner Produkte.

Anfang des Jahres 2007 haben *Schafer* und Mitarbeiter [156] von einem chiralen, neutralen Zirconium-Amidato-Komplex (**X**, Abbildung 36) berichtet. Mit Hilfe dieser Katalysatorvorstufe der Gruppe 4 Metalle wurden die bisher höchsten enantiomeren Überschüsse erhalten.



**Abbildung 36:** Zirconium-Amidat **X** für die intramolekulare Hydroaminierung [156].

2,2-Dimethyl-4-pentenylamin (**S6**) wurde mit dieser Katalysatorvorstufe **X** in Toluol- $d_8$  in 3 Stunden bei 110 °C umgesetzt. Das resultierende 2,4,4-Trimethylpyrrolidin (**P6**) konnte mit 93%igem ee erhalten werden. In einem weiteren Versuch wurde dieser Katalysator mit dem sekundären Amin **S7** umgesetzt. Trotz erhöhter Temperatur und verlängerter Reaktionszeit konnte das heterocyclische Produkt **P7** nicht nachgewiesen werden (Schema 34).



**Schema 34:** Intramolekulare Hydroaminierungsreaktionen mit **X** und einem primären bzw. sekundären Amin [156].

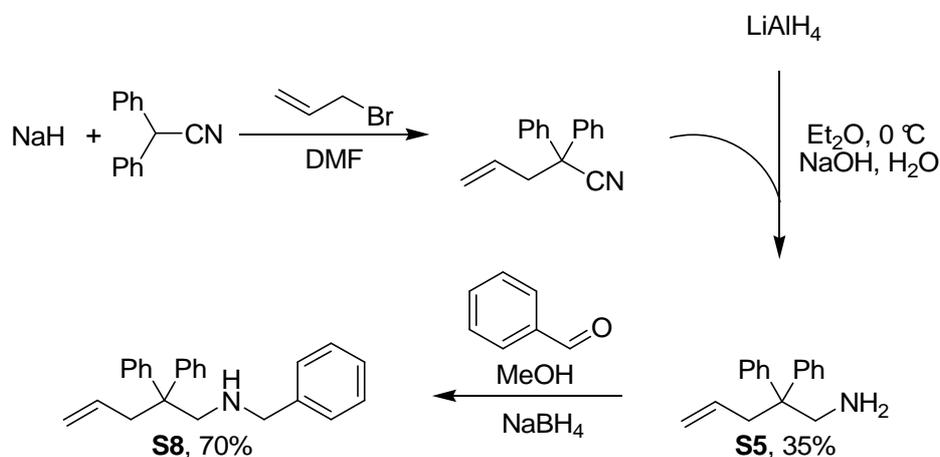
Zur Untersuchung der unterschiedlichen Ergebnisse dieser Reaktionen wurden mechanistische Studien durchgeführt. Insbesondere die Art der Zr-N-Bindung in der katalytisch aktiven Spezies sollte aufgeklärt werden. Sowohl *Schafer* [157] als auch *Bergman* [158] und *Doye* [99] haben den Mechanismus mit Komplexen von Metallen der Gruppe 4 als Katalysatoren für die Hydroaminierung von Alkinen untersucht (siehe Schema 27, Seite 74) und eine Ti- bzw. Zr-Imido-Spezies vorgeschlagen. Die Möglichkeit einer Olefin-Insertion in eine Metall-Stickstoff- $\sigma$ -Bindung wurde für Gruppe 3-, Lanthanoid- und Gruppe 4-vermittelte intramolekulare Hydroaminierungen postuliert (siehe Schema 33, Seite 80) und kann auch bei dieser Reaktion als Mechanismus angenommen werden. Die Tatsache, dass diese Reaktion nicht mit einem sekundären Aminoalken durchführbar ist, lässt vermuten, dass ein katalytisch aktiver Metall-Imido-Komplex bei der Reaktion der primären Amine eine Rolle

spielt. Bezüglich des genauen Reaktionsmechanismus sind noch einige Fragen offen, die weitere mechanistische und kinetische Studien erforderlich machen.

### 5.3.2 Darstellung von Aminoalkenen für Hydroaminierungsreaktionen

In der vorliegenden Arbeit wurden *N*-Methyl-4-pentenylamin (**S1**), *N*-Benzyl-4-pentenylamin (**S4**), 2,2-Diphenyl-4-pentenylamin (**S5**), *N*-Benzyl-2,2-Diphenyl-4-pentenylamin (**S8**) und 4-Pentenylamin (**S9**) für die katalytische Hydroaminierung/Cyclisierung von Aminoalkenen nach Literaturvorschriften dargestellt.

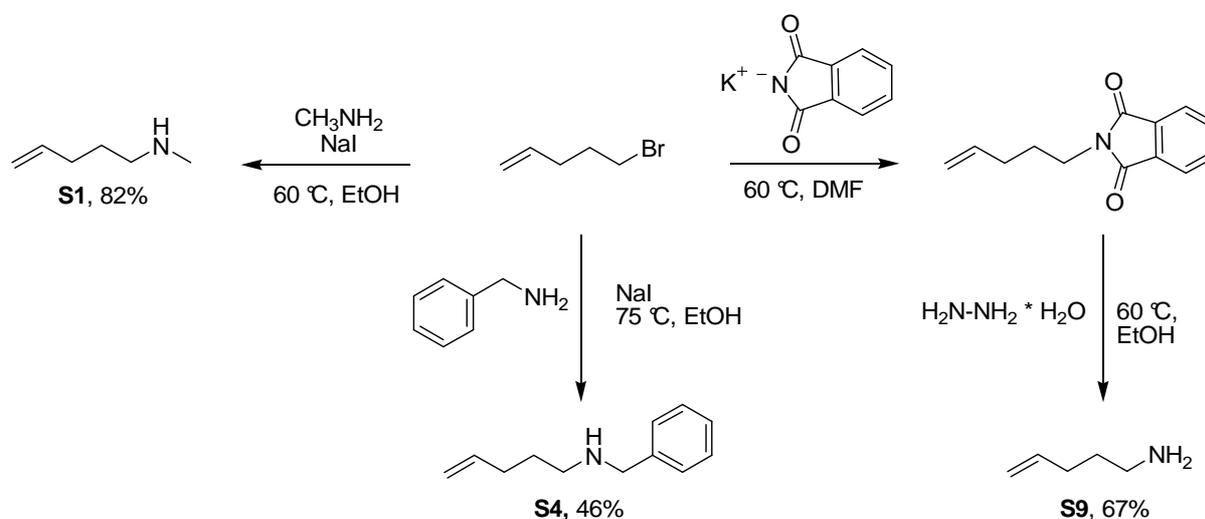
Das primäre Amin 2,2-Diphenyl-4-pentenylamin (**S5**) und das sekundäre Amin *N*-Benzyl-2,2-Diphenyl-4-pentenylamin (**S8**) sind klassische Aminoalken-Substrate für Hydroaminierungsreaktionen. Für die Synthese wurde Diphenylacetonitril mit Natriumhydrid deprotoniert und mit Allylbromid versetzt. Das so erhaltene 2,2-Diphenyl-4-pentennitril wurde durch Zugabe von Lithiumaluminiumhydrid reduziert und die Reaktion durch Zugabe einer Natriumhydroxid-Lösung beendet. Ein Teil von **S5** wurde mit Benzaldehyd in Methanol gelöst und in einer Kondensationsreaktion zum entsprechenden Imin umgesetzt. Dieses wurde anschließend durch Zugabe von Natriumborhydrid zum sekundären Amin **S8** reduziert (Schema 35) [159].



**Schema 35:** Darstellung der Amin-Substrate **S5** und **S8** [159].

Die Aminoalkene **S5** und **S8** eignen sich besonders für diese Cyclisierungsreaktion, da auf Grund der in  $\beta$ -Position zum Stickstoffatom koordinierenden Phenylgruppen der Thorpe-Ingold-Effekt [160] zum Tragen kommt. Hierbei wird der Bindungswinkel zwischen drei der am zukünftigen Pyrrolidinderivat beteiligten Atome durch den sterischen Einfluss geminaler Phenylsubstituenten verkleinert, so dass die Cyclisierungstendenz bei der Hydroaminierungsreaktion gesteigert wird.

Außerdem wurden auch Aminoalkene ohne geminale Substituenten dargestellt. Mit 1-Brom-4-penten als Ausgangsprodukt wurden die Substrate **S1**, **S4** und **S9** synthetisiert (Schema 36). Durch Zugabe von Methylamin und einer katalytischen Menge Natriumiodid zu 1-Brom-4-penten wurde *N*-Methyl-4-pentenylamin (**S1**) in 82%iger Ausbeute erhalten [150]. Das *N*-benzylgeschützte 4-Pentenylamin (**S4**) wurde aus 1-Brom-4-penten, Benzylamin und Natriumiodid in 46%iger Ausbeute dargestellt [150]. Zur Darstellung des 4-Pentenylamins (**S9**) wurden in Anlehnung an die Gabriel-Synthese 1-Brom-4-penten und Kaliumphthalimid in DMF erhitzt. Die anschließende Reduktion mit Hydrazinmonohydrat führte zum Produkt **S9** in 67%iger Ausbeute über zwei Stufen [161].

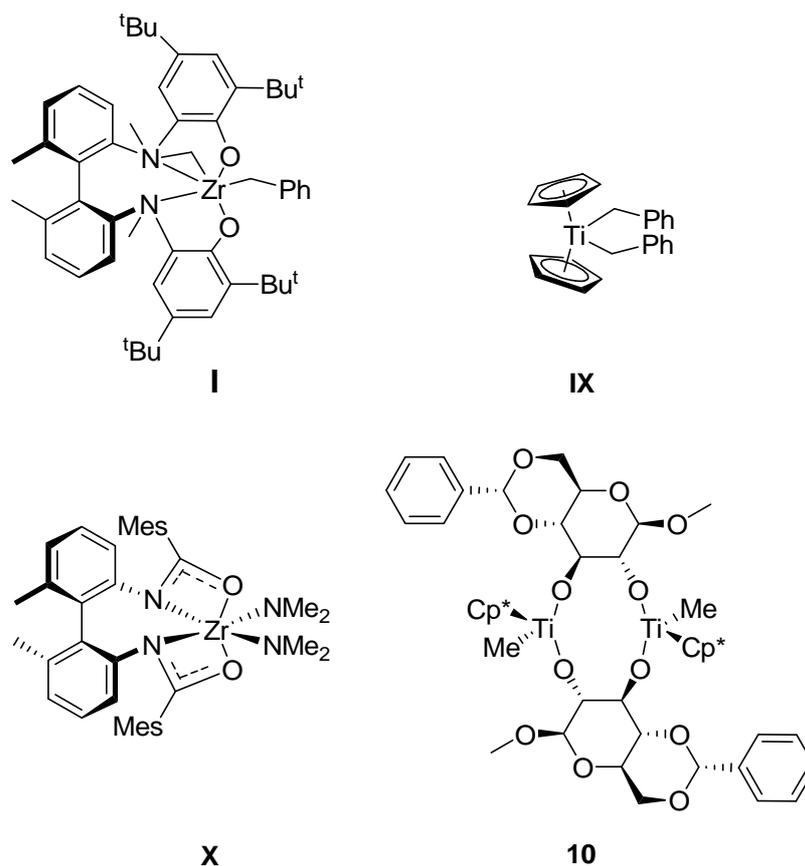


**Schema 36:** Darstellung der Amin-Substrate **S1**, **S4** [150] und **S9** [161].

### 5.3.3 Anwendung von $[(\text{Cp}^*\text{TiMe})-\mu-(\beta\text{-MeBnGlu})]_2$ (**10**) für die Hydroaminierung von Aminoalkenen

In Kapitel 5.2 wurde gezeigt, dass  $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\beta\text{-MeBnGlu})]_2$  (**8**) trotz der Anwesenheit von nur einem Chlorido-Liganden je Titanatom für die katalytische Polymerisation von Ethylen in Gegenwart von MAO als Aktivator geeignet ist. Die Zusammensetzung des Katalysator-komplexes und der Reaktionsmechanismus konnten nicht aufgeklärt werden.

Dieser erste Erfolg veranlasste, die Eignung der dargestellten Titan-Monosaccharid-Verbindungen als Katalysatoren in weiteren Reaktionen genauer zu untersuchen. Die strukturelle Ähnlichkeit zu den Gruppe 4 Katalysatorvorstufen von *Schafer* [156], *Scott* [148], und *Hultsch* [150], die für die intramolekulare Hydroaminierung von Aminoalkenen eingesetzt werden, legte nahe, dass der methylierte Komplex **10** ebenfalls als Katalysatorvorstufe geeignet sein könnte. In Abbildung 37 sind die verschiedenen Katalysatorvorstufen gegenübergestellt.



**Abbildung 37:** Katalysatorvorstufen für die intramolekulare Hydroaminierung von *Scott* (**I**, [148]), *Hultsch* (**IX**, [150]), *Schafer* (**X**, [156]) und aus dieser Arbeit **10**.

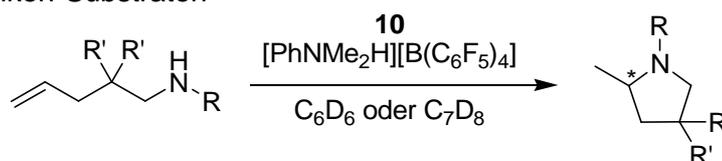
Allerdings unterscheiden sich die Katalysatorvorstufen **I**, **IX** und **X** ganz wesentlich von Verbindung **10**. Während die herkömmlichen Katalysatoren der Gruppe 4 nach der Aktivierung zwei potenzielle Reaktionszentren pro Metallatom aufweisen (siehe auch Abbildung 35, Seite 78; Abbildung 36, Seite 82; Tabelle 10, Seite 78; Tabelle 11, Seite 79) enthält **10** zwei Titanatome, die jeweils einen reaktiven Methyl-Liganden tragen. Der Einfluss dieser strukturellen Änderung soll im Folgenden anhand der intramolekularen Hydroaminierung mit sowohl sekundären als auch primären Aminoalkenen untersucht werden.

### 5.3.3.1 Hydroaminierung sekundärer Aminoalkene

Die Cyclisierungs-Reaktionen wurden hauptsächlich im NMR-Maßstab analog der Vorschriften von *Hultsch* [150] und *Scott* [148] durchgeführt. Die Katalysatorvorstufe **10** wurde unter Inertgas-Atmosphäre in einem geeigneten deuterierten Lösungsmittel gelöst und in ein NMR-Röhrchen mit Teflonstopfen (J. Young Tube) überführt. Zur Aktivierung von **10** für die Reaktionen wurde als schwache Protonensäure Dimethylaniliniumtetrakis-pentafluorophenylborat ([PhNMe<sub>2</sub>H][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]) [162] in äquimolaren Mengen zur Katalysator-

vorstufe als Feststoff zugesetzt. Dadurch sollte eine Methyl-Gruppe protolysiert werden, um eine Koordinationsstelle für das Aminoalken am Titanatom zu ermöglichen. Schließlich folgte die Zugabe des zu cyclisierenden Aminoalkens. Als interner Standard wurde Ferrocen verwendet. Der Reaktionsverlauf wurde mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie verfolgt. In Tabelle 13 sind die Umsätze<sup>2</sup> der Hydroaminierungsreaktionen mit **10** und die dafür eingesetzten Aminoalkensubstrate aufgelistet.

**Tabelle 13:** Durchgeführte intramolekulare Hydroaminierungsreaktionen mit verschiedenen Aminoalken-Substraten



**S1:** R = Me, R' = H; **S4:** R = Bn, R' = H; **S8:** R = Bn, R' = Ph; **S9:** R = R' = H

Eintrag	Substrat	Produkt	[mol%] <sup>a</sup>	T [°]	t [h]	Umsatz [%]
1 <sup>b</sup>	-	-	-	RT	-	-
2 <sup>c</sup>	<b>S1</b>	<b>P1</b>	10	100	129	33
3 <sup>b</sup>	<b>S4</b>	<b>P4</b>	5	95	48	42
4 <sup>b</sup>	<b>S4</b>	<b>P4</b>	7	95	52	78
5 <sup>c</sup>	<b>S4</b>	<b>P4</b>	10	100	87	95
6 <sup>b,d</sup>	<b>S4</b>	<b>P4</b>	15	90	132	30
7 <sup>c,e</sup>	<b>S4</b>	<b>P4</b>	10	100	4	90
8 <sup>c</sup>	<b>S4</b>	<b>P4</b>	100	110	16	95
9 <sup>c</sup>	<b>S8</b>	<b>P8</b>	33	100	38	96
10 <sup>c</sup>	<b>S8</b>	<b>P8</b>	25	100	124	65
11 <sup>b,f</sup>	<b>S9</b>	<b>P9</b>	5	60	11	-
12 <sup>c,f</sup>	<b>S9</b>	<b>P9</b>	100	100	24	-

<sup>a</sup>Anteil Katalysatorsystem (**10** und  $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ) bezogen auf die eingesetzte Menge Aminoalkensubstrat; <sup>b</sup> $\text{C}_6\text{D}_6$ ; <sup>c</sup> $\text{C}_7\text{D}_8$ ; <sup>d</sup> $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  als Aktivator; <sup>e</sup>150 W, Mikrowellenofen; <sup>f</sup>Ohne  $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$

Für Eintrag 1 der Tabelle 13 wurde die Reaktion ohne Aminoalken durchgeführt. Verbindung **10** wurde in Benzol- $\text{d}_6$  gelöst und  $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  im Verhältnis von 1:1 als Feststoff zugesetzt. Die Zugabe von  $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  zu **10** führte zu einer sofortigen Reaktion und einer dunkelgelben Färbung der Lösung. Ohne die Zugabe eines Amins wurde die

<sup>2</sup> Der Umsatz wurde anhand eines gebildeten Produktsignals (Dublett bei 1.0 ppm) im Verhältnis zu Ferrocen berechnet.

gelbe, ölige Lösung schnell grün. Ein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Ansatzes deutete auf eine Zersetzung von **10** hin. Die Resonanzsignale des Komplexes wurden breit und es entstand ein zweites  $\text{Cp}^*$ -Signal.

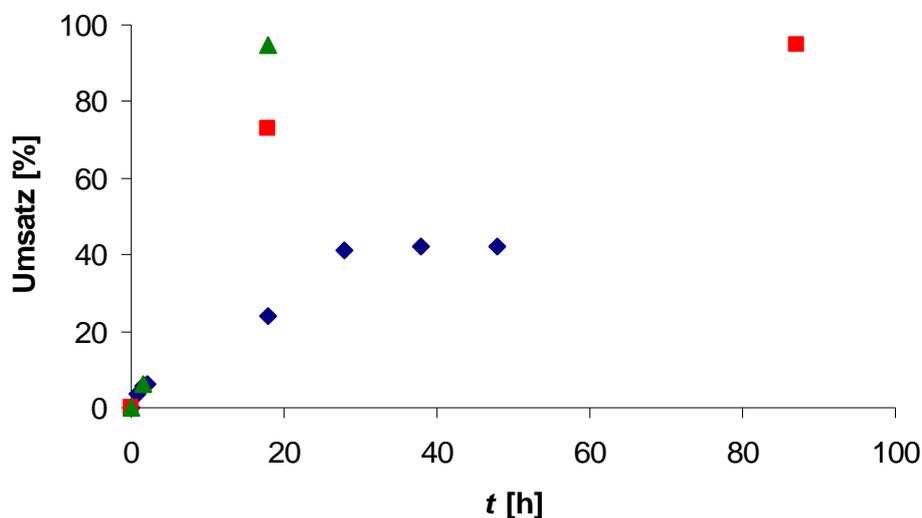
Für die in den Einträgen 2–10 beschriebenen Reaktionen wurde das entsprechende Aminoalken sofort nach Zugabe der Protonensäure zur Lösung gegeben. Die Lösung blieb dabei gelb. Während der Reaktionen in Benzol- $d_6$  oder Toluol- $d_8$  als Lösungsmittel wurde die Bildung öligter Niederschläge beobachtet. Diese Beobachtung wurde von *Hultzs*ch [150] auch schon berichtet. Vermutlich ist dies auf die Bildung schlecht löslicher kationischer Amido-Titan-Spezies zurückzuführen. Dennoch konnten gute bis sehr gute Umsätze für die Reaktionen in den Einträgen 2–10 erzielt werden.

Die ersten intramolekularen Hydroaminierungsreaktionen wurden mit dem Aminoalkensubstrat **S1** durchgeführt (Tabelle 13, Eintrag 2). Die Reaktion wurde mit 10 mol% des Katalysatorsystems 129 Stunden bei 100 °C durchgeführt und lieferte einen Umsatz von 33%. *Hultzs*ch und Mitarbeiter konnten mit diesem Amin und dem kationischen Titanocen-Komplex  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (**IX**) für das gewünschte cyclische Produkt **P1** einen 76%igen Umsatz erzielen. Dieser Umsatz wurde aber nur nach einer Reaktionszeit von 218 Stunden bei hoher Temperatur erreicht (Tabelle 12, Eintrag 3, Seite 81). Mit dem Katalysatorsystem **I** (10 mol%) haben *Scott* und Mitarbeiter [148] das Aminoalkensubstrat **S1** innerhalb von 4 Stunden quantitativ in das cyclische Amin überführt und einen enantiomeren Überschuss von 64% erreicht (Tabelle 10, Eintrag 1, Seite 78).

In dieser Arbeit wurden die besten Umsätze mit dem Benzyl-geschützten Aminoalken **S4** erhalten. Mit 7 mol% Katalysatorsystem bezogen auf das eingesetzte Aminoalken wurde **S4** in 52 Stunden bei 95 °C zu 78% in das cyclische Produkt überführt (Tabelle 13, Eintrag 4). Für dieses Amin war das Katalysatorsystem **10** und  $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  erfolgreicher als der kationische Titanocen-Komplex **IX** von *Hultzs*ch und Mitarbeiter [150]. Danach wurde mit 4 mol% des Katalysatorsystems lediglich ein 68%iger Umsatz nach 132 Stunden Reaktionszeit erreicht (Tabelle 12, Eintrag 5, Seite 81). Die Hydroaminierungsreaktion von **S4** wurde ebenfalls in Toluol- $d_8$  mit 10 mol% des Katalysatorsystems durchgeführt (Tabelle 13, Eintrag 5). Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 100 °C führte nach bereits 87 Stunden zu einem Umsatz von 95%.

Für Eintrag 6 der Tabelle 13 wurde  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  zur Aktivierung der Katalysatorvorstufe verwendet. Trotz des Einsatzes einer Katalysatormenge von 15 mol% führte diese Reaktion nur zu einem geringen Umsatz von 30%. Weitere Versuche unter Verwendung kleinere Mengen des Katalysatorsystems (10 mol%) ergaben nach über 100 Stunden bei 100 °C fast keinen Umsatz.

In Abbildung 38 ist der Umsatz von **S4** unter verschiedenen Reaktionsbedingungen graphisch dargestellt. Der Verlauf der Reaktionen zeigt, dass der Umsatz am Anfang der Hydroaminierung, unabhängig von Katalysatormenge, gering ist.



**Abbildung 38:** Cyclisierende Hydroaminierung von **S4** mit **10**/[PhNMe<sub>2</sub>H][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]: (♦) 5 mol% (bezogen auf das eingesetzte Aminoalken) bei 95 °C in Benzol-d<sub>6</sub>; (■) 10 mol% bei 100 °C in Toluol-d<sub>8</sub>; (▲) 100 mol% bei 110 °C in Toluol-d<sub>8</sub>.

Die intramolekulare Hydroaminierung von Aminoalken **S4** wurde zusätzlich – in Anlehnung an eine Veröffentlichung von Doye [145] zum Thema der intermolekularen Hydroaminierung von Alkinen – mit Hilfe eines Mikrowellenofens durchgeführt (siehe Schema 29, Seite 75).

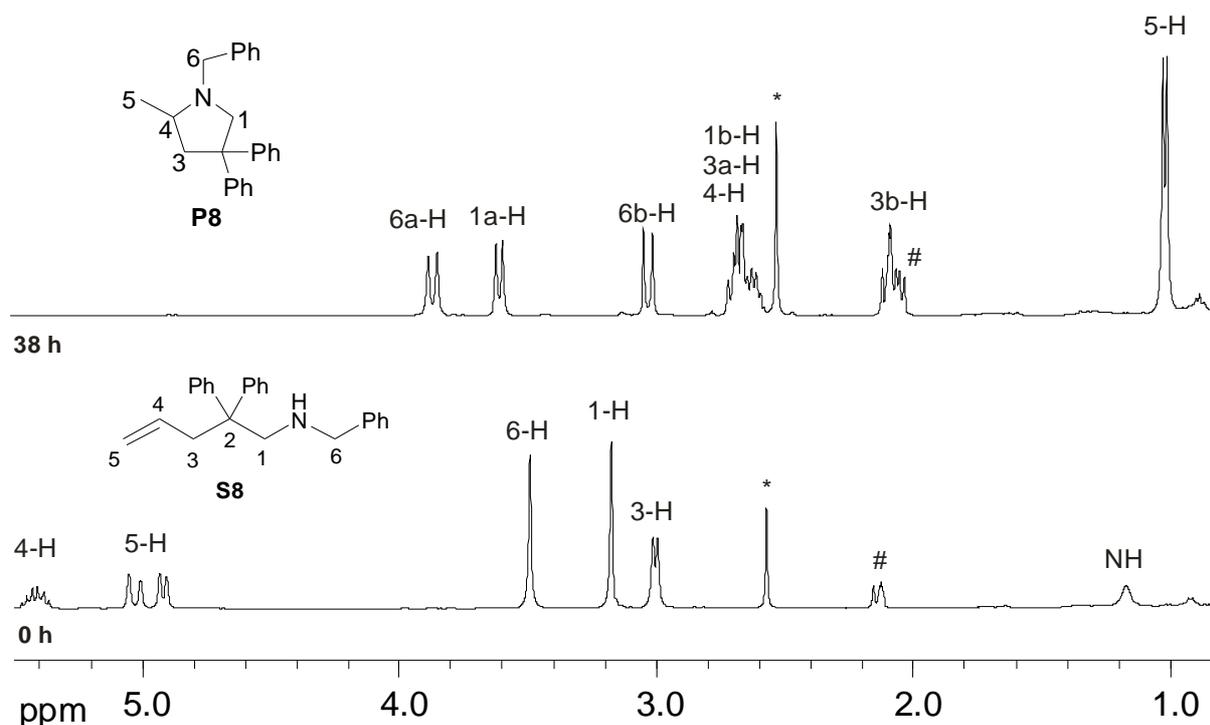
Für diese Reaktion wurden das Katalysatorsystem und das Aminoalken in Lösung in ein Mikrowellen-geeignetes Glasgefäß überführt und mit einem Metalldeckel versiegelt. Mit Mikrowellenstrahlung wurde die Reaktion bei 100 °C und 150 W durchgeführt (Tabelle 13, Eintrag 7). Nach einer Reaktionszeit von 4 Stunden wurde das cyclische Amin mit 90%igem Umsatz erhalten. Im Vergleich zur Reaktion mit einem Ölbad als Heizquelle (Tabelle 13, Eintrag 5) verlief die Reaktion im Mikrowellenofen 25mal schneller. Nach 4 Stunden im Ölbad ist der Umsatz zum Produkt noch sehr gering (ca. 0–5% Umsatz).

Da die Vermutung bestand, dass Verbindung **10** durch Zugabe der schwachen Protonensäure [PhNMe<sub>2</sub>H][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] zersetzt wird, wurde die Reaktion von **S4** zu **P4** mit **10** in äquimolaren Mengen durchgeführt. Komplex **10**, [PhNMe<sub>2</sub>H][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] und *N*-Benzyl-4-pentenylamin wurden in einem Verhältnis von 1:1:1 eingesetzt, um die Reaktion zu beschleunigen, bevor wesentliche Zersetzung von **10** eintrat (Tabelle 13, Eintrag 8). In Toluol-d<sub>8</sub> wurde die Hydroaminierungsreaktion 16 Stunden bei 110 °C durchgeführt. Nach dieser Reaktionszeit wurde ein 95%iger Umsatz beobachtet.

Das geminal disubstituierte *N*-Benzyl-2,2-diphenyl-4-pentenylamin (**S8**) wurde, da es auf Grund des Thorpe-Ingold-Effektes gute Voraussetzungen für diese Reaktion hat [160], ebenfalls für die Hydroaminierungsreaktion eingesetzt. Mit 33 mol% des Katalysatorsystems fand bei 100 °C ein 96%iger Umsatz innerhalb von 38 Stunden statt (Tabelle 13, Eintrag 9). Eine Reduktion der Katalysatormenge zu 25 mol% hatte eine erhebliche Auswirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Nach 124 Stunden bei 100 °C wurde das Produkt **P8** lediglich in 65%igem Umsatz erhalten (Tabelle 13, Eintrag 10). Obwohl für diese Reaktionen größere Katalysatormengen als bei der Reaktion mit *N*-Benzyl-4-pentenylamin (**S4**) eingesetzt wurden, konnten mit **S4** als Substrat bessere Ausbeuten erzielt werden. Vermutlich sind die sperrigen Phenyl-Gruppen durch sterische Abschirmung der Titanatome des Katalysatorsystems für die Verlangsamung der Koordination des Aminoalkens verantwortlich.

Basierend auf den in Tabelle 13 aufgeführten Ergebnissen kann zusammengefasst werden, dass Hydroaminierungsreaktionen der sekundären Aminoalkene mit Verbindung **10** in Anwesenheit von  $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  relativ große Katalysatormengen benötigen, um gute bis sehr gute Umsätze zu erzielen. Außerdem lieferten die in Toluol- $d_8$  durchgeführten Reaktionen im Allgemeinen größere Umsätze als die entsprechenden Reaktionen in Benzol- $d_6$ . Offensichtlich wirkt sich eine höhere Reaktionstemperatur positiv auf den Umsatz dieser Reaktionen aus.

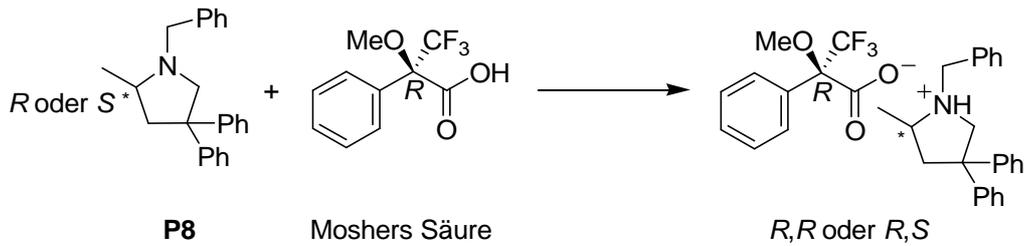
Als Beispiel für eine Hydroaminierungsreaktion im NMR-Maßstab ist die Reaktionsverfolgung der Hydroaminierung des Amins **S8** zum Produkt 4-Methyl-*N*-benzyl-2,2-diphenylpyrrolidin (**P8**) (Tabelle 13, Eintrag 9) in Abbildung 39 dargestellt. Die Zuordnung der Signale erfolgte nach Literaturangaben [155].



**Abbildung 39:** Ausschnitt des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums der Hydroaminierung von **S8** mit **10** in Gegenwart von [PhNMe<sub>2</sub>H][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] (33 mol%) in Toluol-d<sub>8</sub> bei 100 °C zu Beginn der Reaktion (0 h, unten) und nach 38 h (oben); \* Dimethylanilin; # Cp\*, Toluol.

Anhand der fehlenden Signale für die Protonen der Doppelbindung (4-H und 5-H zwischen 4.8–5.6 ppm) ist zu erkennen, dass nach 38 Stunden das Edukt komplett umgesetzt worden ist. Durch die Bildung einer chiralen Verbindung werden die Resonanzsignale der diastereotopen Methylen-Einheit 1-H im *N*-Heterocyclus und an der Benzyl-Schutzgruppe (6-H) anisochron und spalten durch geminale Kopplung zu Dubletts auf. Das Signal für 3-H ist nur als Multiplett erkennbar. Das cyclische Produkt **P8** ist gut an dem Dublett-Signal bei 1.0 ppm (5-H) zu erkennen; diese Aufspaltung resultiert aus der Nachbarschaft zum endocyclischen Proton 4-H. Das NH-Signal im Edukt verschwindet. Das Signal bei 2.6 ppm ist auf das durch den Aktivator entstandene Dimethylanilin zurückzuführen.

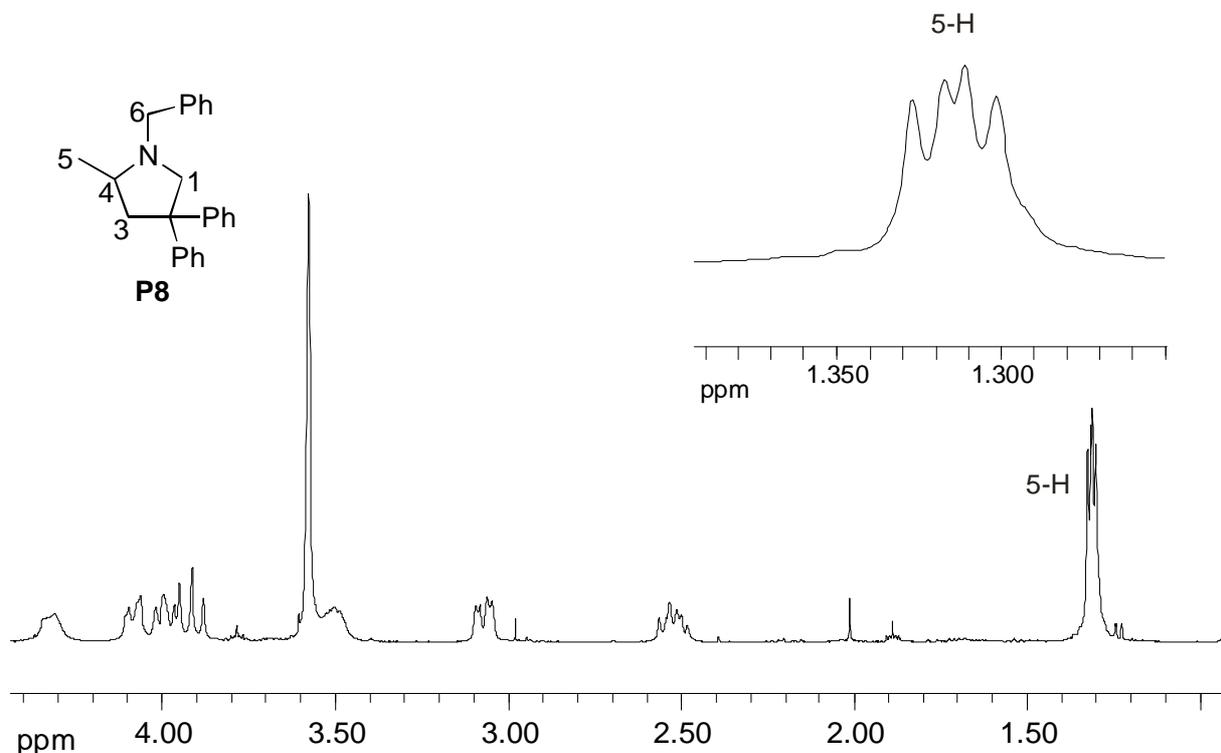
Um die Enantiomerenreinheit des Produktes bestimmen zu können, wurde das resultierende tertiäre *N*-heterocyclische Amin mit (*R*)-(+)- $\alpha$ -Methoxy- $\alpha$ -(trifluormethyl)phenylessigsäure ((+)-Moshers Säure) versetzt. Dabei bildet sich mit dem tertiären Amin ein Salz. In Schema 37 ist diese Reaktion mit **P8** als Beispiel dargestellt.



**Schema 37:** Umsetzung des cyclischen Amins **P8** mit Moshers Säure zur Darstellung von Diastereomeren.

Die Umsetzung eines tertiären Amins mit Moshers Säure zur Bestimmung des Enantiomerenüberschusses wurde in Anlehnung an eine Vorschrift von Scott und Mitarbeiter [148] durchgeführt. In dieser Referenz wurde das Verhältnis der Enantiomeren anhand der Resonanzsignale der jetzt diastereotopen Methyl-Gruppen (5-H) bestimmt.

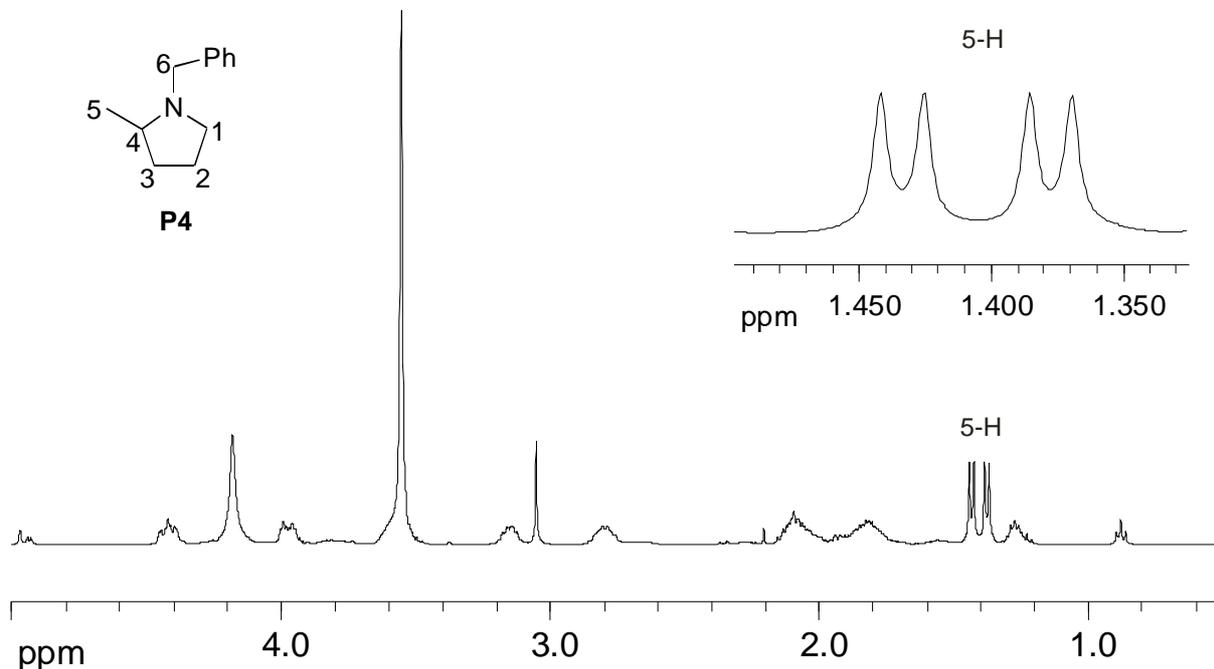
In dieser Arbeit wurden die entstandenen Enantiomere des cyclischen Amins durch Destillation vom Katalysator-Gemisch getrennt. Die anschließende Zugabe äquimolarer Mengen Moshers Säure hat das Produkt in diastereomere Ammoniumsalze überführt, deren  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei Raumtemperatur zwei getrennte Dubletts der Methyl-Substituenten zeigt. In Abbildung 40 ist ein Ausschnitt des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums der Hydroaminierung von **S8** zu **P8** nach der Zugabe von Moshers Säure dargestellt.



**Abbildung 40:** Ausschnitt des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums der Hydroaminierung von **S8** zu **P8** nach der Zugabe von Moshers Säure in  $\text{CDCl}_3$  bei RT.

Die Resonanzsignale der einzelnen Protonen der zwei Diastereomeren von **P8** konnten bei keiner Temperatur (60° bis –20°) besonders gut aufgelöst werden. Die Messung wurde letztlich bei Raumtemperatur durchgeführt. Obwohl die Signale zum Teil überlagert sind, sind bei 1.33 ppm zwei Dubletts von gleicher Größe zu erkennen. Die beiden Dubletts bei 3.09 ppm sind etwas weniger überlagert als die bei 1.33 ppm. Das stärker tieffeldverschobene Dublett ist dagegen etwas kleiner als das andere. Auf Grund der unterschiedlichen Signalsätze ( $\delta = 4.10, 3.05, 1.33$ ) könnte ein schwacher Enantiomerenüberschuss erahnt werden. Die Signalbereiche deuten allerdings darauf hin, dass bei der Hydroaminierungsreaktion im Wesentlichen ein racemisches Gemisch der Produkte gebildet worden ist.

Das Katalysatorsystem, bestehend aus **10** und  $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ , wurde ebenfalls erfolgreich zur Umsetzung von **S4** zu **P4** verwendet und das Produkt wurde in gleicher Weise mit Mosher's Säure versetzt. Die Protonen-Signale des Heterocyclus sind breit und können nicht eindeutig den beiden Produkten zugeordnet werden. Im Gegensatz dazu und anders als für **P8** sind die Dublett-Signale der 5-H Protonen mit chemischen Verschiebungen von 1.38 ppm und 1.43 ppm bei –20 °C gut aufgelöst (Abbildung 41). Hier ist deutlich zu erkennen, dass **P4** als racemisches Gemisch vorliegt.



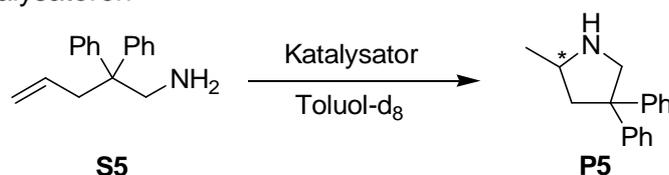
**Abbildung 41:** Ausschnitt des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums der Hydroaminierung von **S4** zu **P4** nach der Zugabe von Mosher's Säure in  $\text{CDCl}_3$  bei –20 °C.

## 5.3.3.2 Hydroaminierung primärer Aminoalkene

In den letzten Jahren wurde ebenfalls die Hydroaminierung primärer Aminoalkene mit Katalysatorkomplexen der Metalle der Gruppe 4 beschrieben. Doye und Mitarbeiter haben gezeigt, dass neutrale Dimethyltitanocen-Derivate ohne Aktivator für die Hydroaminierung primärer Aminoalkene geeignet sind (Tabelle 12, Einträge 6–9, Seite 81) [155]. In Anlehnung an diese Vorschrift wurde in dieser Arbeit die Eignung des Katalysators **10** für die Cyclisierung des primären Amins **S9** untersucht (Tabelle 13, Einträge 11 und 12, Seite 86). Sowohl mit 5 mol% als auch mit 100 mol% des Katalysators wurde jedoch unter verschiedenen Reaktionsbedingungen kein Umsatz im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beobachtet.

Bezüglich der Hydroaminierung primärer Amine sind in Tabelle 14 drei unterschiedliche Katalysatoren aufgeführt. Mit diesen Verbindungen wurde das Aminoalken **S5** in Toluol- $d_8$  in verschiedenen Verhältnissen umgesetzt.

**Tabelle 14:** Vergleich der Hydroaminierung von **S5** zu **P5** durch unterschiedliche Katalysatoren



Katalysator	Mol%	$T$ [°C]	$t$ [h]	Umsatz [%]	Literatur
$[(\text{CpTiMe})-\mu-(\beta\text{-MeBnGlu})]_2$ ( <b>10</b> )	10	100	88	-	diese Arbeit
$[\text{Ind}_2\text{TiMe}_2]$	5	105	24	96	[155]
$[(\text{MCp})_2\text{TiMe}_2]$ ( <b>17</b> ) <sup>a</sup>	100	100	89	70	diese Arbeit

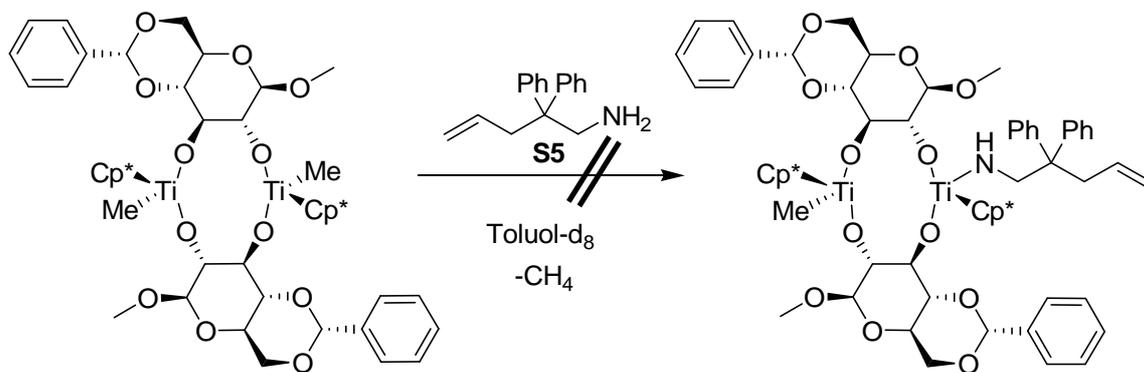
<sup>a</sup>Diese Ergebnisse werden in Kapitel 5.4 diskutiert.

Bei der Umsetzung von **S5** mit **10** als Katalysatorvorstufe wurde bei der Reaktionsverfolgung keine Veränderung im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum und dementsprechend kein Umsatz zu **P5** beobachtet. Diese Reaktion, die von Doye und Mitarbeitern mit  $[\text{Ind}_2\text{TiMe}_2]$  [155] durchgeführt wurde, wurde auch mit der in dieser Arbeit dargestellten Katalysatorvorstufe  $[(\text{MCp})_2\text{TiMe}_2]$  in guter Ausbeute durchgeführt (Tabelle 14).

### 5.3.3.3 Vorschläge zum Reaktionsmechanismus der Hydroaminierungsreaktion mit $[(\text{Cp}^*\text{TiMe})\text{-}\mu\text{-(}\beta\text{-MeBnGlu)}]_2$ (**10**) als Katalysatorvorstufe

Die intramolekulare Hydroaminierungsreaktionen mit sekundären Aminoalkenen und  $[(\text{Cp}^*\text{TiMe})\text{-}\mu\text{-(}\beta\text{-MeBnGlu)}]_2$  (**10**) in Gegenwart von  $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  erzielten zwar das gewünschte cyclische Amin, allerdings konnte keine chirale Induktion in der Produktbildung beobachtet werden. Im Folgenden werden mögliche Reaktionsschritte diskutiert.

Auffällig ist zunächst, dass die Acidität des Aminoprotons selbst aus den primären Aminoalkenen nicht ausreicht, um die Methylgruppen als Methan abzuspalten (Tabelle 13, Einträge 11, 12). Die Ursache dafür könnte die stärkere Abschirmung der Methylgruppen in **10** im Vergleich zu den Titanocen-Derivaten von *Doye* durch die geschützten Glucopyranosidato-Liganden sein. Dieser Reaktionsschritt ist in Schema 38 mit dem Aminoalken **S5** dargestellt.

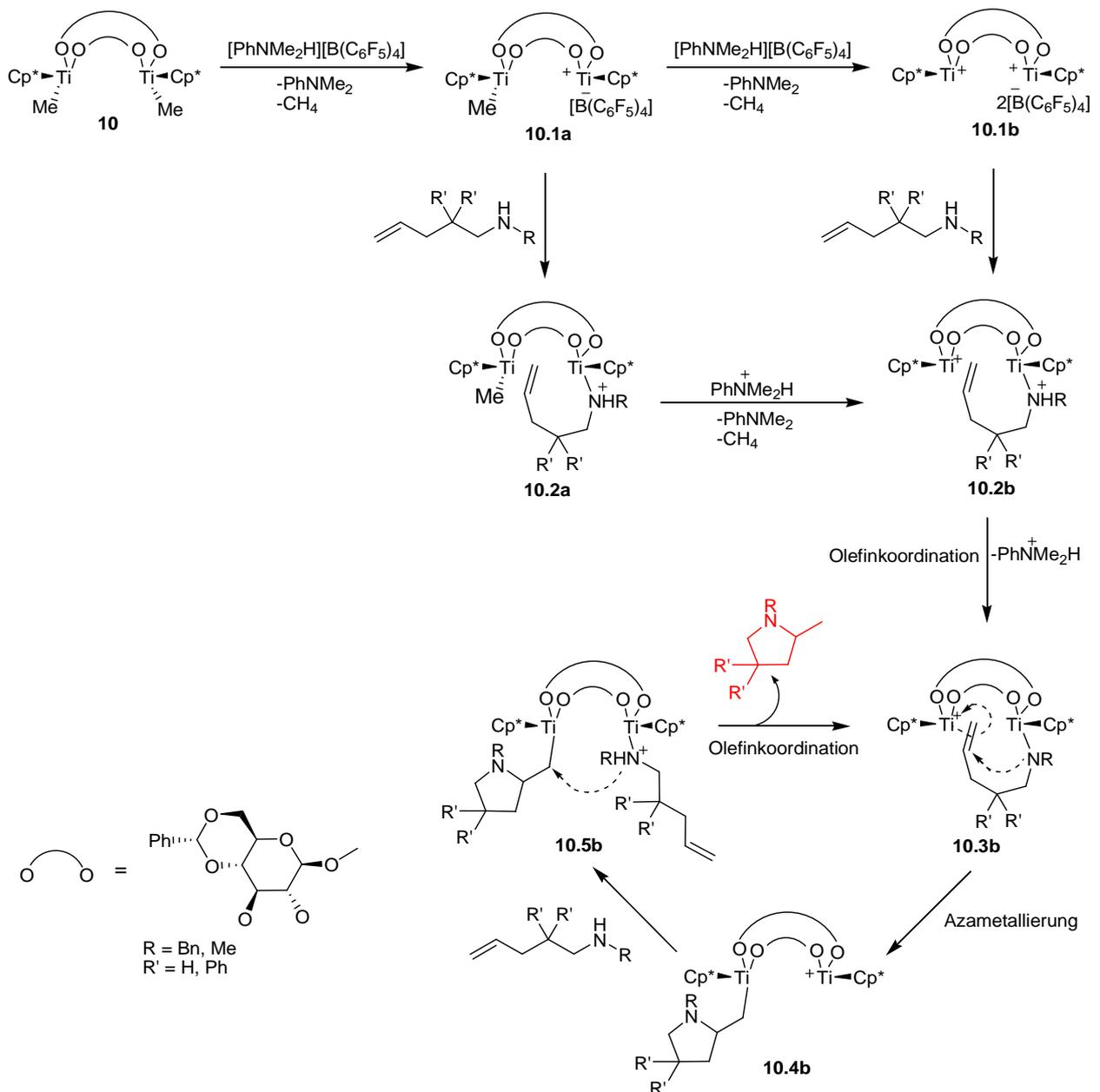


**Schema 38:** Versuch der Umsetzung von **S5** mit Komplex **10** als Katalysatorvorstufe.

Ganz offensichtlich erfolgt die Hydroaminierung erst dann, wenn der Aktivator  $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  eingesetzt wird. Dieser sorgt durch Protolyse der Methylgruppe unter Freisetzung von Methan für eine freie Koordinationsstelle am Titanatom. An diese freie Koordinationsstelle bindet das sekundäre Aminoalken über das Stickstoffatom. Demnach beginnt die Reaktion wahrscheinlich ähnlich dem von *Hultzs* postulierten Hydroaminierungs-Mechanismus mit Metallocen-Derivaten der Gruppe 4 (Schema 33, Seite 80, [150]). Die Entstehung von Dimethylanilin wurde im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beobachtet und weist auf diese Methyl-Abstraktion hin. Außerdem konnte im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **10** mit einer äquimolaren Menge  $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  das Verschwinden des Methyl-Signals des Komplexes nachgewiesen werden.

Unter der Voraussetzung, dass die Zuckerliganden in der katalytisch aktiven Form in gleicher Weise wie im neutralen zweikernigen Komplex **10** gebunden sind, kann man für die Hydroaminierungsreaktion bei doppelter Protolyse von der Bildung einer dikationischen Spezies ausgehen (Schema 39, **10.1b**). Diese ist in der Lage, ein Aminoalken über die

Stickstofffunktion zu binden (**10.2b**). Möglich ist auch, dass zunächst eine Methylfunktion protolysiert wird (**10.1a**) und das sekundäre Aminoalken an die freie Koordinationsstelle am Titanatom bindet (**10.2a**). An dieser Stelle könnte die zweite Methylfunktion durch das Aniliniumkation ( $\text{PhNMe}_2\text{H}^+$ ) zu **10.2b** protoniert und als Methan abgespalten werden.



**Schema 39** Möglicher Reaktionsweg zur intramolekularen Hydroaminierungsreaktion mit **10** als Katalysatorvorstufe. Der Übersicht halber wurde das  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ -Gegenion im Mechanismus weggelassen.

Durch die Koordination über das Amin-Stickstoffatom wird der Deprotonierungsschritt zum Amidoliganden erleichtert. Als Basen kommen dafür *N,N*-Dimethylanilin und freies Aminoalken in Frage. Das zweite Lewis-saure Titanatom koordiniert die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung des Amidoalkenliganden und aktiviert sie für den intramolekularen, nucleophilen Angriff durch die Amidofunktion (**10.3b**). Durch die formale Azatitanierung der Doppelbindung wird der Heterocyclus gebildet (**10.4b**). Die Koordination eines weiteren Aminoalkens führt zur Bildung von **10.5b** und schließlich zur Abspaltung des Pyrrolidin-Derivats. Die Reaktion könnte in diesem Cyclus weiterlaufen, bis das Aminoalken aufgebraucht ist. Das noch am Titanatom koordinierte Amin könnte dann durch  $\text{PhNMe}_2\text{H}^+$  protoniert werden.

Wenn, wie von *Hultsch* vorgeschlagen, die zweite Methyl-Gruppe durch Zugabe des Aminoalkens ausgetauscht wird, könnte alternativ unter Abspaltung eines weiteren Methanmoleküls Verbindung **10.1'a** (Schema 40) entstehen. Dieser Reaktionsschritt ist für die Hydroaminierung mit **10** unwahrscheinlich, da Versuche mit primären Aminen ohne Aktivator nicht zu einem Amino-Methyl-Austausch geführt haben (siehe Schema 38).

Außerdem weicht der Reaktionsschritt von **10.1a** zu **10.1'a** von dem von *Hultsch* vorgeschlagenen Mechanismus insofern ab, dass in **10** zwei Titanatome mit je einer Methylgruppe vorhanden sind, die nahelegen, dass auch das zweite Titanatom in dem Mechanismus zur Hydroaminierung involviert ist. Nach Austausch der zweiten Methylgruppe bleibt eine Koordinationsstelle frei (**10.1'a**), an die die olefinische Funktion des bereits gebundenen Aminoalkens koordinieren kann (**10.3b**). Dadurch wird die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung für einen nucleophilen Angriff aktiviert, der durch die formale Azatitanierung der Doppelbindung vollzogen wird (Bildung von **10.4b**).



Unter diesen Bedingungen kann die Reaktion zum cyclischen Amin nicht quantitativ erfolgen, da die freien Substrat-Moleküle die Aminprotonen für die Abspaltung des Heterocyclus in **10.4b** (Schema 40) liefern müssen. Das heißt, dass das Produkt der Hydroaminierung nur gebildet werden kann, wenn freies Aminoalken zur Protonierung zur Verfügung steht, das nach der Protonenabgabe zum Amidoliganden wird. Die zu isolierende Ausbeute an vom Katalysator abgespaltenem Produkt könnte nach diesem Mechanismus also höchstens um die eingesetzte Menge des Katalysatorsystems geringer als 100% sein. Dies widerspricht ganz klar Eintrag 8 der Tabelle 13 (Seite 86). In dieser Reaktion wurde **S4** mit äquivalenten Mengen von **10** und  $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  innerhalb von 16 Stunden zu 95% umgesetzt. Das Ergebnis dieser Hydroaminierungsreaktion ergab das Produkt **P4**, das durch Destillation nahezu quantitativ isoliert werden konnte. Wenn zur Spaltung des heterocyclischen Produktes freies Aminoalken benötigt werden würde, wäre diese hohe Ausbeute nicht möglich. Daher kann davon ausgegangen werden, dass das Pyrrolidin-Derivat zumindest zum Teil durch  $\text{PhNMe}_2\text{H}^+$  als Protonen-Quelle für die Protolyse vom Titanatom abgespalten wird, nachdem  $\text{PhNMe}_2$  das koordinierte Aminoalken deprotoniert hat.

Die Ergebnisse der Hydroaminierung sekundärer Aminoalkene haben gezeigt, dass auf jeden Fall die Anwesenheit eines Aktivators notwendig ist, um die Reaktion mit sekundären Aminen durchführen zu können. Ein Versuch mit 15 mol%  $[(\text{Cp}^*\text{TiMe})-\mu-(\beta\text{-MeBnGlu})]_2$  (**10**) ohne Aktivator und **S4** als Aminoalken in Benzol- $d_6$  ergab nach 132 Stunden bei 90 °C keinen Umsatz. *Hultzsich* und Mitarbeiter haben in einer ähnlichen versuchten Cyclisierungsreaktion das sekundäre Aminoalken *N*-Methyl-4-pentenylamin (**S1**) mit 10 mol%  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})_2]$  als Katalysatorvorstufe umgesetzt [150]. Nach einer Reaktionszeit von 20 Stunden bei 100 °C in Toluol- $d_8$  wurde lediglich die Isomerisierung der Doppelbindung des Aminoalkens festgestellt, aber kein Umsatz beobachtet. Die gleiche Reaktion mit  $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2]$  als Katalysatorvorstufe lieferte ebenfalls kein Umsatz. Dies ist ein Indiz dafür, dass sekundäre Aminoalkene nicht zum Methyl-Amino-Austausch an Gruppe 4 Metallen führen und Alkyl- oder Arylgruppen am Metallatom erst durch Brönstedsäuren protolysiert werden müssen, um die Hydroaminierungsreaktion einzuleiten.

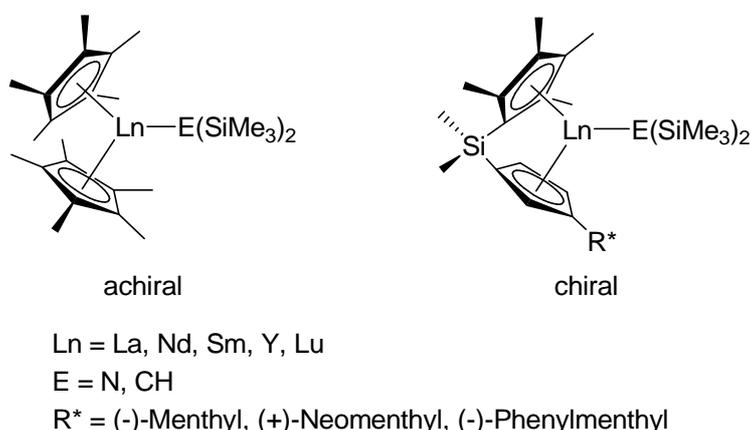
Es liegt nahe, dass die nach der Protonenübertragung freien Basen noch nötig sind, um die koordinativ gebundenen Aminoalkene zu deprotonieren und damit die Olefinkoordination einzuleiten. Die schlechten Ausbeuten mit 10–15 mol% des stark lewis-sauren  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  als Aktivator bestätigen diese Vermutung. Die Aktivierung mit  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  beruht auf einer Demethylierung (siehe Schema 22, Seite 66), in der ein abgespaltenes Proton vom Aminoalkenliganden (**10.2b**, **10.3b**) nicht stabilisiert werden könnte. Eine Reaktion im Mikrowellenofen unter gleichen Reaktionsbedingungen wie mit **10** und  $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  als Katalysatorsystem lieferte kein Umsatz zum cyclischen Amin. Diese Ergebnisse sind Indizien

dafür, dass während der Reaktion das gebildete cyclische Amin zumindest zum Teil durch  $\text{PhNMe}_2\text{H}^+$  protoniert wird.

Auch wenn der Mechanismus dieser Reaktionen nicht genau geklärt werden konnte, kann festgehalten werden, dass katalytische Hydroaminierungsreaktionen sekundärer Aminoalkene mit **10** und  $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  zu den gewünschten *N*-heterocyclischen Produkten führen. Diese wurden bislang allerdings nur als racemische Gemische identifiziert. Wahrscheinlich ist die  $\text{C}_2$ -symmetrische Kavität der Verbindung **10** zu offen, um die Chiralität auf das Produkt zu übertragen. Um die Konfiguration am stereogenen Zentrum des gebildeten Heterocyclus zu beeinflussen, muss die Chiralität der Liganden auf das aktivierte Titanatom übertragen werden. Im Vergleich zu den Zirconium-Komplexen von *Schafer* [156] und *Scott* [148] ist die chirale Umgebung des Monosaccharid-Komplexes wesentlich flexibler und weiter vom aktiven Titanatom entfernt und kann vermutlich nicht hinreichend die Information bezüglich der Stereochemie auf das Produkt übertragen.

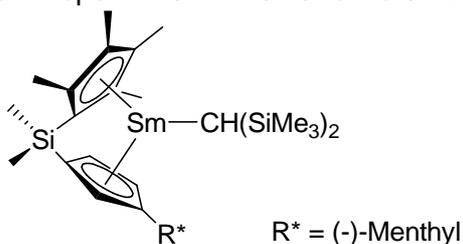
#### 5.3.4 Anwendung von $[(\text{MCp})_2\text{TiMe}_2]$ (**17**) für die Hydroaminierung von Aminoalkenen

*Marks* und Mitarbeiter [61] haben bereits 1992 gezeigt, dass sowohl achirale als auch chirale Lanthanocen-Derivate zur intramolekularen Hydroaminierung eingesetzt werden können. In Abbildung 42 sind zwei Beispiele für Katalysatoren dargestellt.



**Abbildung 42:** Beispiele von achiralen und chiralen Lanthanoid-Katalysatoren für die intramolekulare Hydroaminierung [61].

Durch den Einsatz der in Abbildung 42 gezeigten chiralen Lanthanocen-Derivate konnten cyclische Amine stereoselektiv dargestellt werden. In Tabelle 15 sind diese Ergebnisse zusammengefasst.

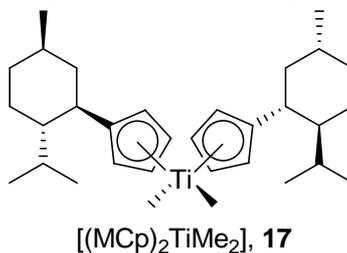
**Tabelle 15:** Katalytische intramolekulare Hydroaminierung von Aminopent-4-en und 2,2-Dimethyl-1-aminopent-4-en mit einer chiralen Lanthanocen-Verbindung [61]


Eintrag	Amin	$T$ [°C]	ee [%]
1		25	62
2		0	72
3		25	53
4		0	61
5		-30	74

Anhand der Ergebnisse in Tabelle 15 ist zu erkennen, dass der Enantiomerenüberschuss mit abnehmender Reaktionstemperatur steigt.

Basierend auf diesen Ergebnissen und den vorher diskutierten Ergebnissen von *Hultzs* und *Doye* bezüglich des Einsatzes von Titanocen-Derivaten zur intramolekularen Hydroaminierung von Aminoalkenen wurde in dieser Arbeit die chirale Titanocen-Verbindung **17** dargestellt (siehe Kapitel 3.3). Die Darstellung dieser Verbindung sollte als Testreaktion zur Darstellung neuartiger Monosaccharid-Cyclopentadienyl-Verbindungen dienen [65]. Nach erfolgreicher Synthese wurde **17** – analog zu den Reaktionen von *Marks* – für intramolekulare Hydroaminierungs/Cyclisierungs-Reaktionen eingesetzt, um Heterocyclen mit Enantiomerenüberschuss zu erhalten. Die Amine **S5** und **S8** wurden für diese Reaktionen verwendet. Sowohl die Hydroaminierung des primären Amins **S5** als auch die Hydroaminierung des sekundären Amins **S8** mit  $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  als Aktivator wurden mit **17** durchgeführt. In Tabelle 16 sind die Reaktionsbedingungen und Umsätze dargestellt.

**Tabelle 16:** Katalytische intramolekulare Hydroaminierung von 2,2-Diphenyl-4-pentenylamin (**S5**) und *N*-Benzyl-2,2-diphenyl-4-pentenylamin (**S8**) in Toluol- $d_8$  mit einer chiral-modifizierten Titanocen-Verbindung



Amin	mol [%]	T [°C]	t [h]	Umsatz [%]
<p style="text-align: center;"><b>S8</b></p>	10*	100	3.5	95
<p style="text-align: center;"><b>S5</b></p>	100	100	89	70

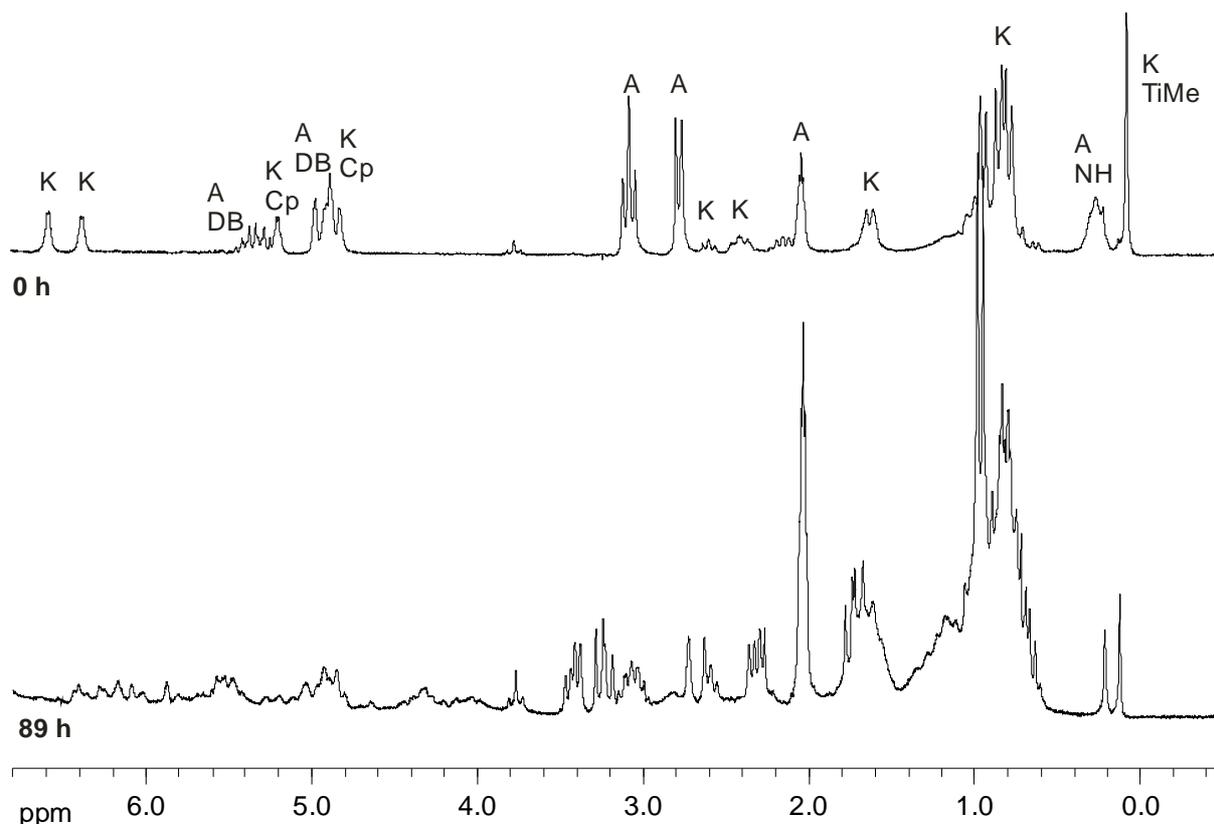
\*Diese Reaktion wurde mit einer äquivalenten Menge **17**/[PhNMe<sub>2</sub>H][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] durchgeführt.

Mit 10 mol% der Katalysatorvorstufe **17** in Gegenwart von [PhNMe<sub>2</sub>H][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] konnte das Aminoalken **S8** innerhalb 3.5 Stunden in Toluol- $d_8$  bei 100 °C in das cyclische Produkt **P8** überführt werden (Tabelle 16). Das resultierende cyclische Amin wurde unter den in Kapitel 7.3 erläuterten Reaktionsbedingungen mit Mosher's Säure umgesetzt. Auch bei dieser Reaktion konnten die Signale der beiden Diastereomeren im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nicht getrennt werden. Trotz Überlappung der Signale war zu erkennen, dass es sich bei dem Produkt um ein racemisches Gemisch handelte.

Unter den gleichen Reaktionsbedingungen wurde **S5** äquimolar mit **17** bei 100 °C in Toluol- $d_8$  umgesetzt. Die Reaktion wurde mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie verfolgt. Durch den äquimolaren Einsatz von Katalysatorvorstufe und Aminoalken konnten die Resonanzsignale der Protonen der beiden Komponenten gut im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum beobachtet werden. Die Bildung eines Dublett-Signals bei 1.0 ppm zeigte einen Umsatz zu **P5** an. Trotz eines Katalysator/Aminoalken-Verhältnisses von 1:1 war diese Reaktion deutlich langsamer als die Umsetzung von **S8** zu **P8**. Nach 89 Stunden bei 100 °C war das Edukt zwar noch nicht komplett umgesetzt, aber es wurde keine weitere Produktbildung beobachtet (Tabelle 16).

Innerhalb dieser Reaktionszeit haben sich die Signale des Katalysators verändert. Zwei Cp-Signalsätze befanden sich vor der Reaktion zwischen 6.6–6.2 ppm. Im Laufe der Reaktion veränderten sich diese zu mehreren Multipletts (Abbildung 43). Außerdem änderte sich das Signal der Methyl-Gruppen des Katalysators während der Reaktion. Am Anfang der Reaktion konnte ein Singulett-Signal bei 0.1 ppm beobachtet werden. Innerhalb der 89 Stunden Reaktionszeit bildete sich ein zweites Signal in diesem Bereich. Des Weiteren wurden die

restlichen Signale im Laufe der Reaktion breiter. Die Bildung des heterocyclischen Produktes kann anhand des Resonanzsignals bei 1.0 ppm beobachtet werden.



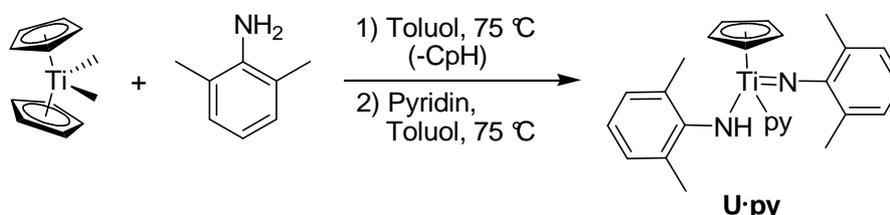
**Abbildung 43:** Intramolekulare Hydroaminierung von **S5** zu **P5** mit **17** als Katalysatorvorstufe und einem Substrat/Katalysator-Verhältnis von 1:1. K = Katalysatorvorstufe; A = Aminoalken; DB = Doppelbindung.

Die cyclischen Amine wurden durch Destillation von den Titankomplexen entfernt und danach wurde der Umsatz bestimmt. Anhand der anschließenden Reaktion mit Mosher's Säure ist zu erkennen, dass die (-)-Menthyl-substituierten Cyclopentadienyl-Liganden des Titanocen-Derivats **17** keine Information zur Stereochemie auf das Produkt übertragen konnten.

Der genaue Mechanismus dieser Reaktion ist noch nicht bekannt, aber es wurden verschiedene Theorien zur Koordination eines Amins an ein Titanatom veröffentlicht. Diese könnten ein Hinweis auf die fehlende Chiralität der Produkte geben, die mit **17** als Katalysatorvorstufe dargestellt wurden.

*Bergman* und Mitarbeiter haben bereits 2001 festgestellt, dass durch einen unerwarteten Cyclopentadienid/Amid-Ligand-Austausch der eingesetzte Katalysator nicht erhalten blieb [163]. Die intermolekularen Hydroaminierungs-Reaktionen wurden mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie verfolgt. Diese Untersuchungen ergaben, dass je nach Amin verschiedene Mengen Cyclopentadien freigesetzt werden. Um die Identität des Katalysators zu ermitteln, wurden stöchiometrische Mengen von [Cp<sub>2</sub>TiMe<sub>2</sub>] mit 2,6-Dimethylanilin umgesetzt. Der Zerfall der

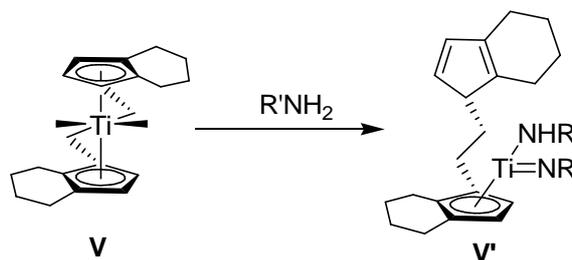
Ausgangsverbindung führte zur Bildung von vier verschiedenen Verbindungen mit Cp-Liganden und freiem Cyclopentadien. Die Produkte konnten jedoch nicht identifiziert werden. Durch Zugabe von Pyridin wurde ein Cyclopentadienyl(amido)titan-Imido-Komplex **U•py** (Schema 41) in 55–60%iger Ausbeute isoliert.



**Schema 41:** Umsatz von Dimethyltitanocen mit 2,6-Dimethylanilin und anschließender Abfangreaktion der Titan-Imido-Verbindung mit Pyridin [163].

Die Verbindung **U•py** wurde gezielt hergestellt und für die intermolekulare Hydroaminierung von Alkinen mit 2,6-Dimethylanilin eingesetzt. Diese Hydroaminierungs-Reaktionen verliefen schneller als Reaktionen mit  $\text{Cp}_2\text{TiMe}_2$  als Katalysatorvorstufe. Die Ursache des Cyclopentadienid/Amido-Austausches konnte jedoch nicht geklärt werden.

Doye und Mitarbeiter haben ein ähnliches Verhalten festgestellt. Die Verbindung Dimethyl-(S,S)-ethylenbis-(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)titan(IV) ( $[\text{Ind}_2\text{TiMe}_2]$ ) (Schema 42, **V**) wurde als neutraler Katalysator für die intramolekulare Hydroaminierung von Aminoalkenen verwendet [155]. Zur Untersuchung der katalytisch aktiven Spezies dieser Reaktionen wurde Verbindung **V** mit diversen Aminen ohne Olefin-Anteil umgesetzt. Anhand  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischer Untersuchungen wurde beobachtet, dass eine Indenyl-Einheit nach bzw. während der Reaktion vom Titan abgespalten wurde. Des Weiteren befinden sich nach der Reaktion eine Amido- und eine Imido-Funktion an dem Titanatom (**V'**) (Schema 42) [164].



**Schema 42:** Reaktion von Dimethyl-(S,S)-ethylenbis-(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)-titan(IV) mit Aminen zu Titan(Amido)(Imido)-Verbindungen [164].

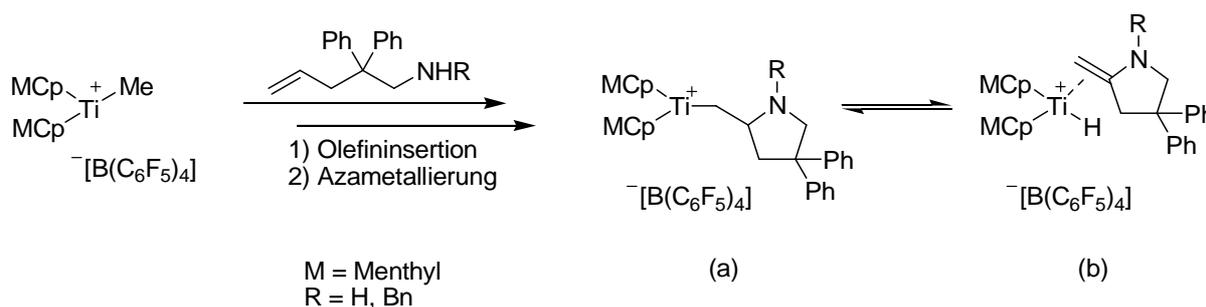
Verbindung **V** als Katalysatorvorstufe konnte die Cyclisierung von 2,2-Diphenyl-4-pentenylamin (**S5**) zu **P5** katalysieren. Die geringe Ausbeute des Produktes (12%) könnte auf die Bildung eines weniger aktiven Katalysators oder eines nicht katalytisch aktiven Komplexes zurückzuführen sein. Mit  $[\text{Ind}_2\text{TiMe}_2]$  als Katalysatorvorstufe konnte allerdings 2,2-Diphenyl-4-pentenylamin in 15 Stunden zu 97% umgesetzt werden [155]. Weitere

Untersuchungen sind bislang noch nicht literaturbekannt. Es bleibt offen, ob die Bildung eines katalytisch inaktiven Amido(imido)titan-Komplexes, oder der sterische Anspruch des Katalysators, oder der sterische Anspruch des zu cyclisierenden Aminoalkens der Grund für die geringe Aktivität eines Katalysatorsystems ist.

Die Bildung von Amido(imido)titan-Komplexen aus Titanocenderivaten in Hydroaminierungsreaktionen deutet darauf hin, dass auch das menthylierte Titanocenderivat **17** der Bildung von Amido(imido)-Komplexen unterliegt und damit seine Fähigkeit zur chiralen Induktion bei der Hydroaminierung verliert. Da die Reaktionen aber in guten Umsätzen durchgeführt wurden, kann die Bildung eines Amido(imido)-Komplexes nicht der einzige Grund für eine mangelnde chirale Induktion sein.

Die fehlende chirale Induktion bei der Bildung heterocyclischer Produkte könnte auch ein Hinweis auf einen anderen Reaktionsweg sein. Die Tatsache, dass die Titanocen-Derivate von *Hultsch* der Verbindung **17** ähnlich sind, lässt einen wie in Schema 33 (Seite 80) gezeigten Reaktionsmechanismus für die Hydroaminierung sekundärer Aminoalkene vermuten. In dem vorgeschlagenen Mechanismus insertiert die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung in die Amido-Metall-Bindung, gefolgt von einer protolytischen Spaltung der Metall-Kohlenstoff-Bindung unter erneuter Bildung der Amido-Metall-Spezies.

Wenn die Reaktion nach dem von *Hultsch* vorgeschlagenen Mechanismus abläuft, ist in dieser Arbeit das Kation  $[(MCp)_2TiMe]^+$  das für die intramolekulare Hydroaminierungsreaktion aktive Molekül. Die nach der Insertion resultierende Titan-Kohlenstoff-Spezies ist in Schema 43 (a) dargestellt. Das Titanatom dieser Verbindung ist mit 14 Valenzelektronen koordinativ ungesättigt. Als Folge davon könnte der kationische Hydrocarbylkomplex einer reversiblen  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung unterliegen (Schema 43(b), [165, 166]).



**Schema 43:** Mögliche reversible  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung an einem Titanocen-Derivat.

Diese könnte die im heterocyclischen Produkt gebildete Stereochemie wieder aufheben. Die anschließende Protonierung der Verbindung würde dann zu einem racemischen Gemisch führen. Die Bildung des Komplexes in Schema 43(b) konnte allerdings NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden.

Schließlich kann zusammengefasst werden, dass durch den Einsatz des chiralen Titanocenderivats  $[(MCp)_2TiMe_2]$  sowohl primäre als auch sekundäre Aminoalkene mittels einer

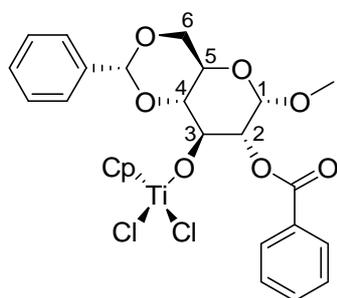
intramolekularen Hydroaminierungs-Reaktion cyclisiert werden können. Die Reaktion mit dem sekundären Amin **S8** verlief schneller und in größerer Ausbeute als die Reaktion mit dem primären Amin **S5**. Die heterocyclischen Produkte wurden, wie auch bei den Hydroaminierungs-Reaktionen mit **10** in Gegenwart von  $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  ohne Enantiomerenüberschuss erhalten.

Bei den Hydroaminierungs-Reaktionen mit **17** könnte, wie von *Bergman* [163] und *Doye* [164] postuliert, die Abspaltung eines der Cyclopentadienyl-Liganden erfolgen. Die Information zur Chiralität durch den Menthylcyclopentadienyl-Liganden ist dann womöglich zu weit vom Reaktionszentrum entfernt, um sie auf das Produkt zu übertragen. Eine weitere Möglichkeit, das Ausbleiben eines Enantiomerenüberschusses zu erklären, ist die Verwendung des von *Hultsch* vorgeschlagenen Mechanismus zur Hydroaminierung [150]. Nach der Azametallierung (Schema 43a) könnte über reversible  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung aus einem intermediär gebildeten Enantiomerenüberschuss ein komplexiertes achirales Olefin entstehen, das unter der  $\beta$ -Hydridübertragung und anschließender Protolyse zu einem racemischen Gemisch führt.

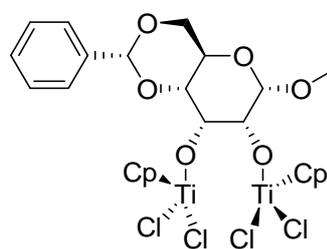
## 6 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden mit modifizierten Monosacchariden nachwachsende Rohstoffe als chirale Liganden für die Darstellung von Organotitankomplexen verwendet. Dazu wurden die Monosaccharide gezielt so geschützt, dass nur noch die Sauerstofffunktionen an C2 und C3 für die Koordination zur Verfügung standen.

Die teilgeschützten Monosaccharide D-Glucose und D-Allose wurden in der Pyranosid-Form mit der organometallischen Ausgangsverbindung  $[\text{CpTiCl}_3]$  zu Komplexen mit einem Zuckerliganden umgesetzt (Abbildung I).



$[\text{CpTiCl}_2(\alpha\text{-MeBzBnGlu})]$  (**13**)



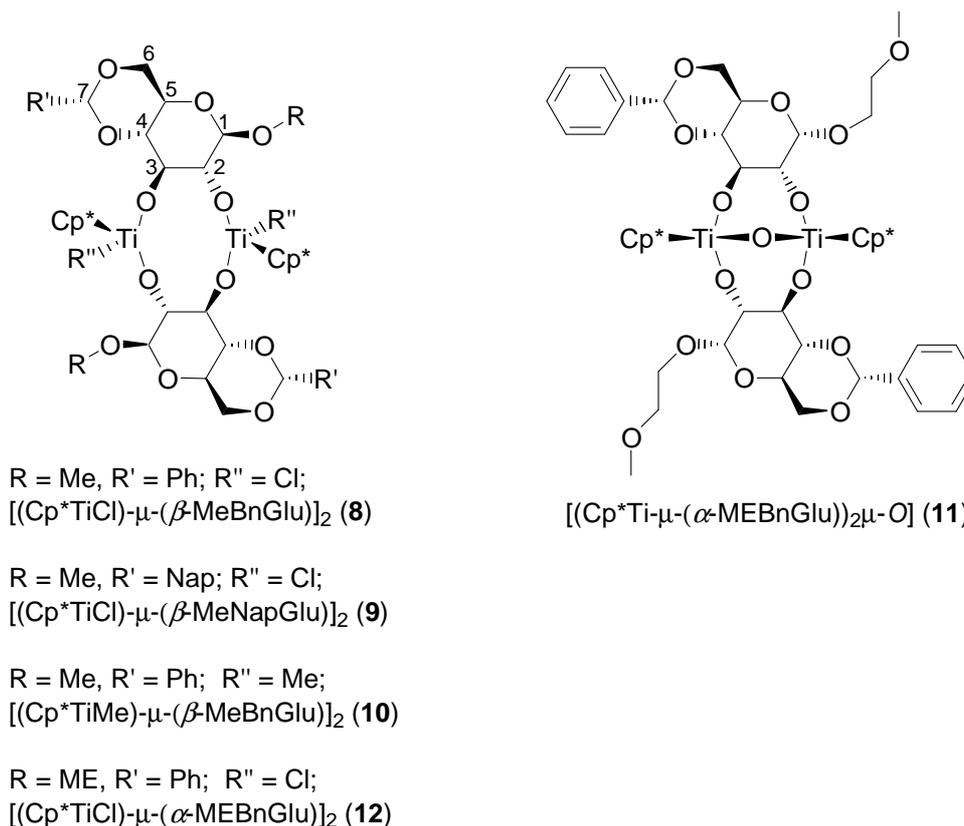
$[(\text{CpTiCl}_2)_2\text{-}\mu\text{-(}\alpha\text{-MeBnAll)}]$  (**14**)

**Abbildung I:** Dargestellte Organotitankomplexe mit einem Zucker-Liganden.

Der Komplex  $[\text{CpTiCl}_2(\alpha\text{-MeBzBnGlu})]$  wurde aus einem Glucopyranosid dargestellt, das zusätzlich zu den Benzyliden-Schutzgruppen an C4 und C6 eine Benzoyl-Schutzgruppe an C2 aufweist. Die Allopyranosid-Verbindung  $[(\text{CpTiCl}_2)_2\text{-}\mu\text{-(}\alpha\text{-MeBnAll)}]$  wurde mit zwei Titanatomen dargestellt. Auf Grund der geringen Größe des Ti(IV)-Ions wurde kein Monosaccharid-Titan-Chelatkomplex gebildet.

Der im Gegensatz zum Cp-Liganden sterisch anspruchsvollere  $\text{Cp}^*$ -Ligand führte bei Umsetzungen von teilgeschützten Monosacchariden mit  $[\text{Cp}^*\text{TiCl}_3]$  zu zweikernigen Komplexen mit zwei Zucker-Liganden (Abbildung II). Durch die gezielte Einführung von Schutzgruppen wurden die Komplexe  $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})\text{-}\mu\text{-(}\beta\text{-MeBnGlu)}]_2$  (**8**),  $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})\text{-}\mu\text{-(}\beta\text{-MeNapGlu)}]_2$  (**9**),  $[(\text{Cp}^*\text{TiMe})\text{-}\mu\text{-(}\beta\text{-MeBnGlu)}]_2$  (**10**),  $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})\text{-}\mu\text{-(}\alpha\text{-MEBnGlu)}]_2$  (**11**) und  $[(\text{Cp}^*\text{Ti-}\mu\text{-(}\alpha\text{-MEBnGlu)}]_2\mu\text{-O)}$  (**12**) dargestellt.

Diese synthetisierten Verbindungen sind in Lösung  $C_2$ -symmetrisch. Einkristallstrukturanalysen der Verbindungen zeigten, dass lediglich  $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})\text{-}\mu\text{-(}\beta\text{-MeNapGlu)}]_2$  und  $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})\text{-}\mu\text{-(}\alpha\text{-MEBnGlu)}]_2$  auch als Feststoff eine  $C_2$ -Symmetrie aufweisen.



**Abbildung II:** Dargestellte Organotitankomplexe mit zwei Zucker-Liganden.

Im Hinblick auf die geplante Darstellung von Kohlenhydrat-derivatisierten Cyclopentadienyl-Liganden für die Synthese von Organotitanverbindungen wurde als Testreaktion ein Menthyl-substituiertes Cyclopentadien als Ligand für Organotitankomplexe dargestellt. Mit diesem chiralen Cyclopentadienylliganden konnte  $[(\text{MCp})_2\text{TiMe}_2]$  ( $\text{M} = \text{Menthyl}$ ) erfolgreich dargestellt werden.

In dieser Arbeit wurden Komplexe mit ähnlichen Struktureigenschaften zu bereits bekannten und in verschiedenen Anwendungen befindlichen  $\text{Ti(IV)}$ -Verbindungen synthetisiert [i]. Erste Untersuchungen zur Reaktivität der dargestellten Organotitankomplexe wurden zunächst mit den zweikernigen Titanverbindungen mit zwei Zuckerliganden durchgeführt.

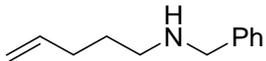
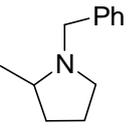
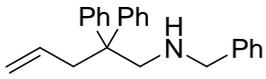
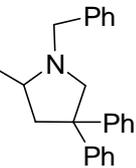
$[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\beta\text{-MeBnGlu})]_2$  wurde, da die Titanatome koordinativ ungesättigt und somit leicht als reaktives Zentrum zugänglich sind, als Katalysatorvorstufe für die Polymerisation von Ethylen verwendet. Mit dieser Verbindung und Methylalumoxan (MAO) wurde Ethylen unter optimalen Reaktionsbedingungen zu Polyethylen mit einem Molekulargewicht von  $6.6 \times 10^4$  g/mol und einer Polydispersität von 2.14 polymerisiert. Die Aktivität des Katalysatorsystems betrug  $18560 \text{ kg}_{\text{poly}}/(\text{h} \times c_{\text{kat}} \times c_{\text{mono}})$ . Dieses Ergebnis übertrifft die Aktivität von etablierten, ähnlich aufgebauten Katalysatorsystemen wie  $[\text{CpTi}(\text{OAr})\text{Cl}_2]$  um eine Größenordnung. Die im Gelpermeationschromatogramm des Produktes beobachtete

bimodale Verteilung impliziert, dass zwei verschiedene, katalytisch aktive Spezies an der Polymerisationsreaktion beteiligt sind.

Zur Entwicklung neuer Cytostatika mit ähnlichen oder verbesserten Wirkungen wie Cisplatin, aber möglichst wenig Nebenwirkungen, wurden in den letzten Jahren sowohl rein organische als auch Organometallverbindungen untersucht [ii,iii]. Die Tatsache, dass  $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\beta\text{-MeBnGlu})]_2$  sowohl  $\text{Cp}^*\text{TiCl}$ -Einheiten als auch organische Liganden enthält, liegt eine Wechselwirkung mit einer zellulären Struktur nahe. Folglich wurde dieser Komplex in verschiedenen menschlichen Krebszelllinien getestet. Die Studie zur cytotoxischen Aktivität hat gezeigt, dass  $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\beta\text{-MeBnGlu})]_2$  in den für Harnblasenkrebs, Lungenkrebs, Speiseröhrenkrebs, Brustkrebs und einem Pankreaskarzinom verantwortlichen Zelllinien aktiv ist. Die cytotoxische Aktivität der Verbindung  $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\beta\text{-MeBnGlu})]_2$  ist jedoch um eine Zehnerpotenz geringer als die von Cisplatin.

Außerdem wurden die Verbindungen  $[(\text{Cp}^*\text{TiMe})-\mu-(\beta\text{-MeBnGlu})]_2$  und  $[(\text{MCp})_2\text{TiMe}_2]$  als Katalysatorvorstufen für die intramolekulare Hydroaminierung sekundärer Amine untersucht. Diese Verbindungen konnten mit  $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  als Aktivator die durchgeführten Hydroaminierungsreaktionen erfolgreich katalysieren. Die besten Ergebnisse wurden mit *N*-Benzyl-4-pentenylamin und *N*-Benzyl-2,2-diphenyl-4-pentenylamin erzielt. Diese sind in Tabelle I zusammengefasst. Die Pyrrolidin-Derivate wurden jedoch nicht enantioselektiv gebildet.

**Tabelle I:** Zusammenfassung der Ergebnisse der intramolekularen Hydroaminierungsreaktionen

Substrat	Produkt	Komplex mit $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	mol%	<i>t</i> [h]	Umsatz [%]
		$[(\text{Cp}^*\text{TiMe})-\mu-(\beta\text{-MeBnGlu})]_2$	7	52	78
			10	4*	90
			100	16	95
		$[(\text{MCp})_2\text{TiMe}_2]$  $[(\text{Cp}^*\text{TiMe})-\mu-(\beta\text{-MeBnGlu})]_2$	10	3.5	95
			33	38	96

\*Diese Reaktion wurde bei 150 W im Mikrowellenofen durchgeführt.

[i] D. J. Ramón, M. Yus, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2126–2208.

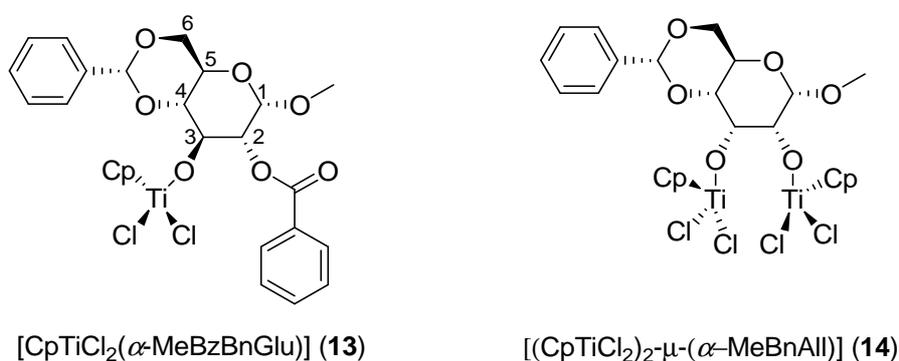
[ii] C. Pampillón, J. Claffey, M. Hogan, M. Tacke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 1695–1700.

[iii] F. Sączewski, P. Reszka, M. Gdaniec, R. Grünert, P. J. Bednarski, *J. Med. Chem.* **2004**, *47*, 3438–3449.

## 6.1 Summary

In this thesis, modified monosaccharides as renewable resources were used as chiral ligands for the synthesis of organotitanium complexes. For this purpose, the monosaccharides were protected selectively so that only the oxygen functions at C2 and C3 were available for coordination.

The partially protected monosaccharides D-glucose and D-allose were reacted in the pyranoside form with  $[\text{CpTiCl}_3]$  as the organometallic starting compound. These compounds only contain one sugar ligand (Figure I).

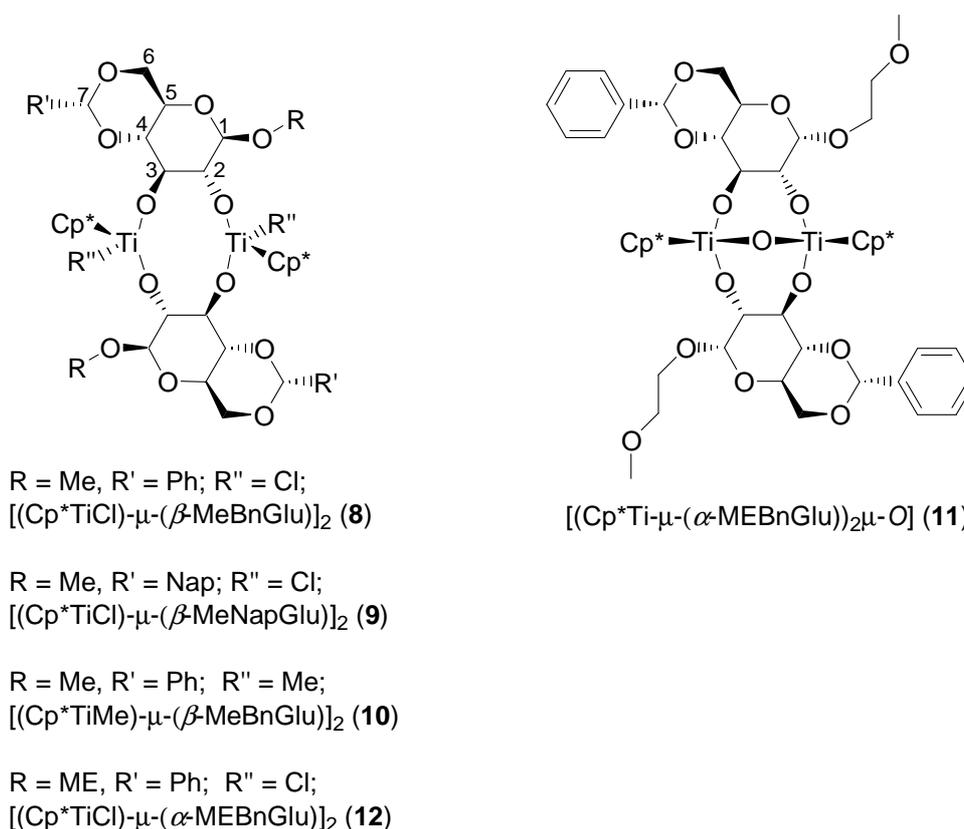


**Figure I:** Synthesized organotitanium complexes with one sugar ligand.

The complex  $[\text{CpTiCl}_2(\alpha\text{-MeBzBnGlu})]$  was synthesized from a glucopyranoside which, in addition to the benzylidene protecting group at C4 and C6, also contains a benzoyl protecting group at C2. The allopyranoside compound  $[(\text{CpTiCl}_2)_2\text{-}\mu\text{-(}\alpha\text{-MeBnAll)}]$  was synthesized with two titanium atoms. However, due to the small size of the Ti(IV) ion, a monosaccharide titanium chelate complex could not be formed.

The, in contrast to the Cp ligand, sterically more demanding  $\text{Cp}^*$  ligand led to the formation of dinuclear complexes with two sugar ligands when the partially protected monosaccharides were reacted with  $[\text{Cp}^*\text{TiCl}_3]$  (Figure II). Through the selective use of protecting groups, the complexes  $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})\text{-}\mu\text{-(}\beta\text{-MeBnGlu)}]_2$  (**8**),  $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})\text{-}\mu\text{-(}\beta\text{-MeNapGlu)}]_2$  (**9**),  $[(\text{Cp}^*\text{TiMe})\text{-}\mu\text{-(}\beta\text{-MeBnGlu)}]_2$  (**10**),  $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})\text{-}\mu\text{-(}\alpha\text{-MEBnGlu)}]_2$  (**11**) und  $[(\text{Cp}^*\text{Ti}\text{-}\mu\text{-(}\alpha\text{-MEBnGlu)}]_2\mu\text{-O}$  (**12**) were obtained.

These synthesized compounds are  $C_2$  symmetric in solution. Molecular structure analyses of the compounds showed that solely  $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})\text{-}\mu\text{-(}\beta\text{-MeNapGlu)}]_2$  and  $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})\text{-}\mu\text{-(}\alpha\text{-MEBnGlu)}]_2$  also exhibit  $C_2$  symmetry as solids.



**Figure II:** Synthesized organotitanium compounds with two sugar ligands.

In view of the planned synthesis of carbohydrate derived cyclopentadienyl ligands for organotitanium compounds, a menthyl substituted cyclopentadiene was synthesized in a test reaction as a ligand for organotitanium complexes. With this chiral cyclopentadienyl ligand  $[(\text{MCp})_2\text{TiMe}_2]$  ( $M = \text{menthyl}$ ) was successfully prepared.

In this thesis, complexes with similar structural properties to already known and applied Ti(IV) compounds were synthesized [i]. Therefore, initial experiments pertaining to the reactivity of the dinuclear compounds with two sugar ligands were also carried out.

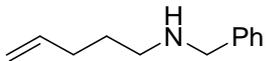
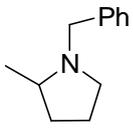
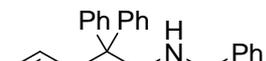
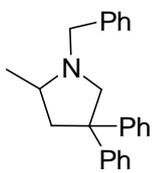
The titanium atoms in the compound  $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\beta\text{-MeBnGlu})]_2$  are coordinatively unsaturated and are thus easily accessible as reactive centers. In an initial reaction,  $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\beta\text{-MeBnGlu})]_2$  was tested as a catalyst precursor for the polymerization of ethylene. With  $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\beta\text{-MeBnGlu})]_2$  and methylaluminumoxane under optimal reaction conditions, ethylene was polymerized to polyethylene with a molecular weight of  $6.6 \times 10^4$  g/mol and a polydispersity of 2.14. The activity of this catalyst system amounted to  $18560 \text{ kg}_{\text{poly}}/(\text{h} \times C_{\text{cat}} \times C_{\text{mono}})$ . This result surpasses the activity of established, similarly constructed catalyst systems such as  $[\text{CpTi}(\text{OAr})\text{Cl}_2]$  with one order of magnitude. The bimodal distribution depicted in the gel permeation chromatogram of the product indicates that two different catalytically active species are involved in the polymerization reaction.

For the development of new cytostatic drugs with a similar or enhanced effectiveness in comparison to cisplatin, but with minimal side effects, organic as well as organometallic

compounds have been researched in the last few years [ii,iii]. The fact that  $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\beta\text{-MeBnGlu})]_2$  contains both  $\text{Cp}^*\text{TiCl}$  moieties and organic ligands, suggest an interaction with a cellular structure. Therefore, this complex was tested in various human cancer cell lines. The study pertaining to cytotoxic activity showed that  $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\beta\text{-MeBnGlu})]_2$  is active in the cell lines responsible for cancers in the bladder, lung, esophagus, breast and pancreas. The compound  $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\beta\text{-MeBnGlu})]_2$  was, however, found to be ten times less cytotoxic than cisplatin.

Furthermore, the compounds  $[(\text{Cp}^*\text{TiMe})-\mu-(\beta\text{-MeBnGlu})]_2$  and  $[(\text{MCp})_2\text{TiMe}_2]$  were tested as catalytic precursor compounds for hydroamination reactions of secondary amines. Using  $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  as an activator, these compounds successfully catalyzed the performed hydroamination reactions. The best results were achieved using the secondary amines *N*-benzyl-4-pentenylamine and *N*-benzyl-2,2-diphenyl-4-pentenylamine. The results are summarized in Table I. The pyrrolidine derivatives, however, were not synthesized enantioselectively.

**Table I:** Summary of the results of the intramolecular hydroamination reaction

Substrat	Produkt	Komplex mit $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	mol%	<i>t</i> [h]	Umsatz [%]
		$[(\text{Cp}^*\text{TiMe})-\mu-(\beta\text{-MeBnGlu})]_2$	7	52	78
			10	4*	90
			100	16	95
		$[(\text{MCp})_2\text{TiMe}_2]$  $[(\text{Cp}^*\text{TiMe})-\mu-(\beta\text{-MeBnGlu})]_2$	10	3.5	95
			33	38	96

\*This reaction was carried out in a microwave oven at 150 W.

[i] D. J. Ramón, M. Yus, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 2126–2208.

[ii] C. Pampillón, J. Claffey, M. Hogan, M. Tacke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 1695–1700.

[iii] F. Sączewski, P. Reszka, M. Gdaniec, R. Grünert, P. J. Bednarski, *J. Med. Chem.* **2004**, 47, 3438–3449.

## 7 Experimenteller Teil

Sofern nicht anders erwähnt, wurden alle Synthesen unter Stickstoff als Inertgas und Anwendung der Standard-Schlenk-Technik durchgeführt. Verwendete Glasgeräte wurden vor der Reaktion im Vakuum mit einem Heißluftgebläse ausgeheizt.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden in Umlaufapparaturen durch mehrtägiges Erhitzen über ein entsprechendes Trocknungsmittel [167, 168] getrocknet und mit Stickstoff gesättigt. Dabei wurden folgende Trocknungsmittel verwendet:

Natrium/Kalium	Pentan, Hexan, Diethylether, Tetrahydrofuran, Benzol-d <sub>6</sub>
Natrium	Toluol, <i>p</i> -Xylol, Triethylamin, Toluol-d <sub>8</sub>
Calciumhydrid	Dichlormethan, Chloroform-d <sub>1</sub>

### Analytik

#### NMR-Spektroskopie

Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren wurden mit den Gemini 2000 und Bruker AVANCE 400 Geräten bei Raumtemperatur gegen TMS als interner Standard gemessen. Zur Zuordnung der Signale wurden zusätzlich <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H-COSY-, HSQC-, und HMBC-2D-Spektren aufgenommen. Ein Teil der <sup>13</sup>C-NMR-Spektren wurde mit der DEPTQ-Messmethode aufgenommen [169]. Die Spektren der Monosaccharid-Liganden und –Komplexe sind Spektren höherer Ordnung, wurden aber als Spektren 1. Ordnung ausgewertet.

#### Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden mit dem „VG Analytical 70-250 S“ mit Xenon als Reaktandgas (FAB-MS) im Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg aufgenommen.

#### Elementanalytik

Die Elementanalysen wurden von der Zentralen Elementanalytik des Departments Chemie der Universität Hamburg durchgeführt. Die luftempfindlichen Proben wurden mit dem „Vario EL III“ der Firma Elementar gemessen.

#### Säulenchromatographie

Die säulenchromatographische Reinigung der Verbindungen erfolgte mit Kieselgel (70–230 mesh) der Firma Merck mit den angegebenen Lösungsmittelgemischen.

## Dünnschichtchromatographie

Die Bestimmung der  $R_f$ -Werte wurde auf DC-Alufolien (Kieselgel 60  $F_{254}$ -Platten) der Firma Merck durchgeführt. Die Detektion erfolgte mit UV-Licht der Wellenlänge 254 nm. Die Monosaccharide mit freien Hydroxygruppen wurden zusätzlich mit einem Reagenz aus 80% Essigsäure, 16% Wasser und 4% Schwefelsäure angefärbt und detektiert.

## Röntgenographische Untersuchungen

Die bei Tieftemperatur ( $T = 153\text{K}$ ) vermessenen Kristalle wurden direkt aus der Mutterlauge in Nujol überführt und an einer dünn ausgezogenen Kapillare haftend im Stickstoffstrom bei den angegebenen Temperaturen eingefroren.

Die Intensitätsmessungen erfolgten auf einem Diffraktometer mit Flächenzähler der Firma Bruker (SMART CCD), betrieben mit  $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71.073 \text{ pm}$ ). Nach der Messung wurden die aufgenommenen Frames mit dem Programm SAINT [170] ausgelesen. Die Absorptionskorrektur wurde mit dem Programm SADBS [171] durchgeführt. Nach der Bestimmung der Gitterparameter erfolgte die Messung der Intensitäten der Reflexe nach der  $\omega/2\theta$ -Scan-Technik. Die Raumgruppen wurden anhand der systematischen Auslöschungsbedingungen mit dem Programm XPREP [172] bestimmt. Sofern Probleme bei der Rechnung des Datensatzes auftraten, konnten diese mit der Patterson-Methode durch das Programm SHELXS-97 [173] gelöst werden. Zur Strukturverfeinerung wurde das Programm SHELXL-97 [174] herangezogen. Alle Wasserstoffatome wurden jeweils in logische Gruppen zusammengefasst und mit gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Die Zeichnungen der Strukturen wurden mit dem Programm ORTEP [175] angefertigt. Die kristallographischen Daten der vermessenen Verbindungen und die Strukturzeichnungen mit vollständig beschrifteten Atomen befinden sich im röntgenographischen Anhang.

Die Berechnung der Parameter  $R_1$ ,  $wR_2$  und GoF geschah nach folgenden Gleichungen:

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}$$

$$\text{GoF (Goodness of Fit)} = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{n - p}} \quad (\text{mit } n = \text{Anzahl der Reflexe; } p = \text{Anzahl der Parameter})$$

## 7.1 Darstellung der Organometall-Ausgangsverbindungen

### Darstellung von $\eta^5$ -Cyclopentadienyltitantrichlorid [167, 176]

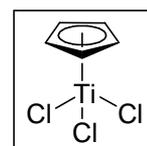
Zu einer Lösung aus Dichloridobis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)titan(IV) (4.85 g, 19.5 mmol) in *p*-Xylol (60 mL) wurde Titan(IV)chlorid (7.8 mL, 70 mmol) unter starkem Rühren zugetropft. Anders als in der Literatur (2 h, Rückfluss) wurde dieser Reaktionsansatz 2 d unter Rückfluss gerührt, wobei ein schwarzer Feststoff ausfiel. Das Rohprodukt wurde abfiltriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Anschließend wurde das Rohprodukt in möglichst wenig Toluol gelöst. Diese Lösung wurde mit Hexan überschichtet. Aus diesem Ansatz kristallisierte ein gelber Feststoff. Das Produkt wurde filtriert und erneut umkristallisiert. Die gelben Kristalle wurden abfiltriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

**Ausbeute** 2.25 g (10.3 mmol): 26% (Literatur: 15%)

**Aussehen** gelber Feststoff

**Summenformel**  $C_5H_5Cl_3Ti$

**Molekulargewicht** 219.32 g/mol



$^1H$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ , 400 MHz):  $\delta = 7.06$  (s, 5H, Cp-H) ppm.

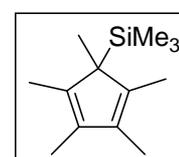
### Darstellung von Trimethylsilylpentamethylcyclopentadien [177,178]

Kaliumhydrid (3.96 mg, 98.8 mmol) wurde in THF (100 mL) suspendiert. Dazu wurde Pentamethylcyclopentadien [179] (15 g, 18 mL, 0.11 mol) gegeben. Der Reaktionsansatz wurde 22 h bei RT gerührt. Die entstandene Suspension wurde auf 0 °C gekühlt und Trimethylsilylchlorid (8.6 mL, 68 mmol) wurde zugetropft. Die Viskosität nahm während der Reaktionszeit ab. Anschließend wurde der Ansatz 2 h bei RT gerührt und danach über Celite filtriert. Das THF wurde im Ölpumpenvakuum entfernt. Das Trimethylsilylpentamethylcyclopentadien wurde ohne weitere Reinigung für die nächste Reaktion eingesetzt.

**Ausbeute** 13.0 g (62.3 mmol): 92% (Literatur: 92%)

**Aussehen** hellgelbe Flüssigkeit

**Summenformel**  $C_{13}H_{24}Si$



**Molekulargewicht** 208.42 g/mol

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 200 MHz):**  $\delta = 1.79$  (br s, 15H, C- $\text{CH}_3$ ),  $-0.16$  (s, 9H, Si- $\text{CH}_3$ ) ppm.

### Darstellung von Pentamethyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyltitantrichlorid [178]

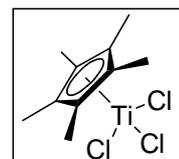
Zu einer Lösung aus Titan(IV)chlorid (12 g, 6.8 mL, 62 mmol) in Toluol (120 mL) wurde Trimethylsilylpentamethylcyclopentadien (12.9 g, 62.3 mmol) in Toluol (30 mL) zugetropft. Die Lösung färbte sich von orange zu dunkelrot. Der Reaktionsansatz wurde 2 h bei RT gerührt. In der Literatur wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. In dieser Vorschrift wurde das Lösungsmittel auf die Hälfte eingengt. Der dunkelrote Feststoff wurde mit Hexan überschichtet, gerührt und filtriert. Der entstandene hellrote Feststoff wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet. Bei einer Ölbadtemperatur von 130 °C wurde das Rohprodukt bei  $10^{-1}$  mbar sublimiert.

**Ausbeute** 16.8 g (58.1 mmol): 94% (Literatur: 98%)

**Aussehen** roter Feststoff

**Summenformel**  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Cl}_3\text{Ti}$

**Molgewicht** 289.45 g/mol



**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):**  $\delta = 2.39$  (s, 15H, C- $\text{CH}_3$ ) ppm.

## 7.2 Darstellung der Kohlenhydrat-Derivate

### Darstellung von Methyl-4,6-O-benzyliden- $\beta$ -D-glucopyranosid ( $\beta$ -MeBnGlu $H_2$ , 2b)

(Abgewandelt von [33])

Methyl- $\beta$ -D-glucopyranosid wurde bei 50 °C bis zur Gewichtskonstanz im Ölpumpenvakuum getrocknet. Getrocknetes Methyl- $\beta$ -D-glucopyranosid (5.22 g, 26.9 mmol), Benzaldehyddimethylacetal (4.21 mL, 28.2 mmol) und *para*-Toluolsulfonsäure (32 mg, 0.17 mmol) wurden in DMF (25 mL) suspendiert. Der Reaktionsansatz wurde bei 75 °C 3 h unter vermindertem Druck (600 mbar) unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurde das DMF im Ölpumpenvakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde in siedender 0.1 M Natriumhydrogencarbonat-Lösung (2 L) gelöst, heiß filtriert und danach 16 h auf 2 °C gekühlt. Das

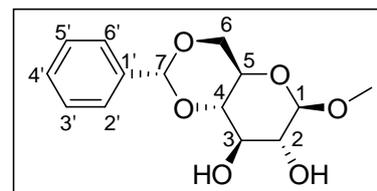
Produkt fiel in feinen, farblosen Nadeln aus. Nach dem Abfiltrieren wurde das Produkt mit 30 mL Eiswasser gewaschen. Im Ölpumpenvakuum wurde das Produkt bei 60 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Mutterlauge wurde eingeeengt bis ein weißer Feststoff ausfiel. Dieser wurde ebenfalls filtriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

**Ausbeute** 5.58 g (19.8 mmol): 73% (Literatur: 58%)

**Aussehen** weißer Feststoff

**Summenformel**  $C_{14}H_{18}O_6$

**Molgewicht** 282.29 g/mol



**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):**  $\delta$  = 7.52–7.35 (m, 5H, 2'-H–6'-H), 5.55 (s, 1H, 7-H), 4.37 (dd, 1H,  $^2J_{\text{H6eq,H6ax}} = 10.5$  Hz,  $^3J_{\text{H6eq,H5}} = 5.4$  Hz, 6<sub>eq</sub>-H), 4.34 (d, 1H,  $^3J_{\text{H1,H2}} = 7.8$  Hz, 1-H), 3.85–3.76 (m, 2H, 3-H, 6<sub>ax</sub>-H), 3.59 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ) 3.56–3.44 (m, 3H, 2-H, 4-H, 5-H), 2.73 (d, 1H, OH), 2.59 (d, 1H, OH) ppm.

### Darstellung von 2-Naphthaldehyddimethylacetal

(Abgewandelt von [35])

Diese Reaktion wurde nicht unter der Standard-Schlenk-Technik durchgeführt.

2-Naphthaldehyd (3.44 g, 22.0 mmol) wurde in Methanol (190 mL) gelöst. Dazu wurden Trimethylorthoformiat (9.7 g, 10 mL, 91 mmol) und PPTS (51 mg, 0.21 mmol) gegeben. und 17 h unter Rückfluss gerührt. Der Reaktionsansatz wurde mit Dichlormethan (150 mL) verdünnt und mit einer gesättigten  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde zweimal mit Dichlormethan (je 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden anschließend dreimal mit Wasser (je 200 mL) gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand im Ölpumpenvakuum (Ölbad 50 °C) getrocknet.

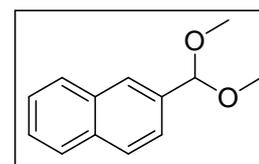
**Ausbeute** 3.96 g (19.6 mmol): 89%

**Aussehen** gelbes Öl

**Summenformel**  $C_{13}H_{14}O_2$

**Molekulargewicht** 202.25 g/mol

**$R_f$ -Wert** 0.55 (Toluol, UV)

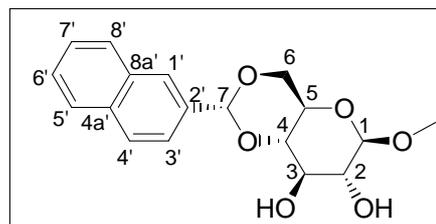


$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):  $\delta = 7.93\text{--}7.43$  (m, 7H, Naphth-H), 5.54 (s, 1H, CH), 3.35 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ) ppm.

**Darstellung von Methyl-4,6-O-(naphthyl-2'-methyliden)- $\beta$ -D-glucopyranosid ( $\beta$ -MeNapGluH<sub>2</sub>, 3)** (Abgewandelt von [180], [181])

Methyl- $\beta$ -D-glucopyranosid (4.48 g, 23.1 mmol) wurde in DMF (20 mL) gelöst. Zu dieser Lösung wurden 2-Naphthaldehyddimethylacetal (5.19 g, 25.7 mmol) und *para*-Toluolsulfonsäure (38 mg, 0.20 mmol) gegeben. Anschließend wurde der Reaktionsansatz unter vermindertem Druck (ca. 600 mbar, Siedepunkt 80 °C) 1.5 h unter Rückfluss gerührt. Das DMF wurde im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand wurde in Toluol (60 mL) suspendiert. Das durch saure Katalyse gebildete 2-Naphthaldehyd ging in Lösung während das Produkt als Feststoff zurückblieb. Die Suspension wurde 1 h gerührt und der Feststoff abfiltriert. Im Ölpumpenvakuum wurde das Methyl-4,6-O-(naphthyl-2'-methyliden)-D-glucopyranosid vom Lösungsmittel befreit.

<b>Ausbeute</b>	6.70 g (20.2 mmol): 87%
<b>Aussehen</b>	farbloser Feststoff
<b>Summenformel</b>	$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_6$
<b>Molekulargewicht</b>	332.35 g/mol



$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 7.95$  (s, 1H, 1'-H), 7.85–7.83 (m, 3H, 8'-H, 6'-H, 4'-H), 7.59–7.56 (m, 1H, 3'-H), 7.48–7.46 (m, 2H, 7'-H, 5'-H), 5.69 (s, 1H, 7-H), 4.39 (dd, 1H,  $^2J_{6\text{eq-H},6\text{ax-H}} = 10.5$  Hz,  $^3J_{6\text{eq-H},5\text{-H}} = 4.9$  Hz, 6eq-H), 4.33 (d, 1H,  $^3J_{1\text{-H},2\text{-H}} = 7.7$  Hz, 1-H), 3.88–3.81 (m, 2H, 3-H, 6ax-H), 3.62–3.60 (m, 1H, 4-H), 3.58 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.54–3.49 (m, 2H, 2-H, 5-H), 2.74 (d, 1H, 3-OH), 2.57 (d, 1H, 2-OH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (DEPTQ,  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta = 134.2$ , 133.8 (C4'a, C8'a) 132.9 (C2'), 128.4, 128.3, 127.2 (C4', C6', C8'), 126.6, 126.3, (C5', C7') 125.8 (C1'), 123.7 (C3'), 104.2 (C1), 102.0 (C7), 80.7 (C4), 74.6 (C2), 73.2 (C3), 68.8 (C6), 66.4 (C5), 57.6 ( $\text{OCH}_3$ ) ppm.

## Darstellung von Methyl-2-O-benzoyl-4,6-O-benzyliden- $\alpha$ -D-glucopyranosid ( $\alpha$ -MeBzBnGluH<sub>2</sub>, 4) [36]

Diese Reaktion wurde nicht unter der Standard-Schlenk-Technik durchgeführt.

Methyl-4,6-O-benzyliden- $\alpha$ -D-glucopyranosid (3.90 g, 13.9 mmol) wurde in Dichlormethan (140 mL) gelöst und die klare Lösung wurde mit einem Salz/Eisbad auf  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Zu der Lösung wurde frisches Silber(II)oxid (4.90 g, 21.5 mmol) gegeben und 30 min gerührt. Anschließend wurden bei  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$  Benzoylchlorid (1.8 mL, 15 mmol) und Kaliumiodid (0.482 g, 2.90 mmol) zum schwarzen Reaktionsgemisch gegeben und 15 h bei RT gerührt. Die entstandene braune Suspension wurde über Kieselgel 60 filtriert und mit Dichlormethan (10 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde zusammen mit Kieselgel (0.063–0.200 mm) in Chloroform (50 mL) aufgenommen. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wurde mit einem Laufmittelgemisch Petrolether/Ethylacetat eluiert, dessen Verhältnis von 8:1 bis 1:1 kontinuierlich gradiert wurde. Die reinen Produkt-Fractionen wurden am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit und das Produkt wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet.

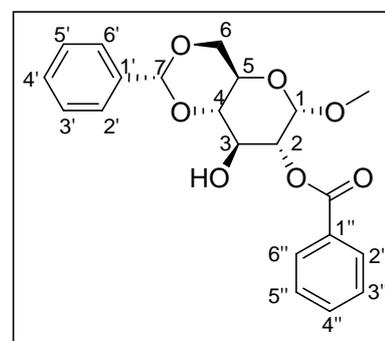
**Ausbeute** 4.23 g (11.0 mmol): 79% (Literatur:12%)

**Aussehen** farbloser Feststoff

**Summenformel** C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub>

**Molekulargewicht** 386.14 g/mol

**R<sub>f</sub>-Wert** 0.03 (PE/EE 8:1, UV)



**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):**  $\delta$  = 8.12–8.09 (m, 2H, 2''-H, 6''-H), 7.61–7.57 (m, 1H, 4''-H), 7.53–7.51 (m, 2H, 2'-H, 6'-H), 7.48–7.44 (m, 2H, 3''-H, 5''-H), 7.40–7.38 (m, 3H, 3'-H, 4'-H, 5'-H), 5.59 (s, 1H, 7-H), 5.08 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>1-H,2-H</sub> = 3.8 Hz, 1-H), 5.05 (dd, 1H, <sup>3</sup>J<sub>2-H,1-H</sub> = 3.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>2-H,3-H</sub> = 9.5 Hz, 2-H), 4.37 (dd, 1H, <sup>3</sup>J<sub>3-H,4-H</sub> = 9.4 Hz, 3-H), 4.33 (dd, 1H, <sup>2</sup>J<sub>6eq-H,6ax-H</sub> = 10.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>6eq-H,5-H</sub> = 4.8 Hz, 6eq-H), 3.92 (ddd, 1H, <sup>3</sup>J<sub>5-H,6eq-H</sub> = 4.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>5-H,4-H</sub> = 9.8 Hz, 5-H), 3.81 (dd, 1H, <sup>2</sup>J<sub>6ax-H,6eq-H</sub> = 10.1 Hz, 6ax-H), 3.64 (dd, 1H, <sup>3</sup>J<sub>4-H,3-H</sub> = 9.4 Hz, 4-H), 3.40 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.52 (br s, 1H, 3-OH) ppm.

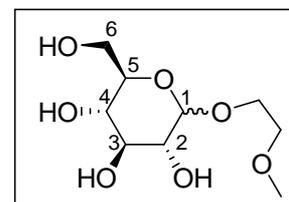
**$^{13}\text{C}$ -NMR (DEPTQ,  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):**  $\delta$  = 166.2 (C=O), 133.4 (C4''), 130.0, 129.9, (C2'', C4''), 129.4, 128.5, 128.4 (C3', C4', C5'), 128.3, 128.2, (C3'', C5''), 126.4, 126.2 (C2', C6'), 102.1 (C7), 97.8 (C1), 81.5 (C4), 74.1 (C2), 68.9 (C6), 68.8 (C3), 62.1 (C5), 55.5 (OCH<sub>3</sub>) ppm.

### Darstellung von Methoxyethyl-D-glucopyranosid (MEGlu) [39]

Diese Reaktion wurde nicht unter der Standard-Schlenk-Technik durchgeführt.

In 2-Methoxyethanol (30 mL) wurden D-Glucose (4.15 g, 23.0 mmol) und mit Methanol gewaschenes Amberlite IR-120 (5.25 g) suspendiert. Das Gemisch wurde auf 90 °C erhitzt und bei dieser Temperatur 42 h gerührt. Anschließend wurde durch Filtration Amberlite entfernt und mit reichlich Methanol gespült. Das farbige Filtrat wurde leicht erwärmt und portionsweise mit Aktivkohle versetzt bis die Lösung farblos war. Anschließend wurde die Aktivkohle durch Filtration entfernt und das Filtrat unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Das entstandene anomeren Gemisch wurde ohne weitere Reinigung für die nachfolgende Reaktion eingesetzt.

<b>Rohausbeute</b>	4.79 g (20.1 mmol): 87%
<b>Aussehen</b>	hellgelbes Öl
<b>Summenformel</b>	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_7$
<b>Molekulargewicht</b>	238.24 g/mol



### Darstellung von Methoxyethyl-4,6-O-benzyliden-D-glucopyranosid (MEBnGluH<sub>2</sub> 5) (Abgewandelt von [34])

Diese Reaktion wurde nicht unter der Standard-Schlenk-Technik durchgeführt.

Methoxyethyl-D-glucopyranosid (4.79 g, 20.1 mmol) wurde in DMF (50 mL) gelöst und mit Benzaldehyddimethylacetal (3.3 mL, 3.3 g, 22 mmol) sowie Tetrafluorborosäure (1.38 mL, 1.95 g, 22.2 mmol) versetzt. Die Lösung wurde 22 h bei RT gerührt, mit Triethylamin (3.08 mL, 2.24 g, 22.1 mmol) versetzt und weitere 30 min gerührt. Das Lösungsmittel wurde anschließend unter vermindertem Druck entfernt (2.73 g, 8.38 mmol, 42%  $\alpha/\beta$ -Gemisch). Das so erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Dichlormethan:Methanol, Gradient 1–10% Methanol) gereinigt. Es konnte lediglich eine kleine Menge des  $\alpha$ -Anomers erhalten werden. Das zurückgewonnene Gemisch wurde zur

weiteren Reinigung erst aus Wasser und dann viermal aus heißem Butylacetat (je ca. 10 mL) umkristallisiert.

Methoxyethyl-4,6-O-benzyliden- $\alpha$ -D-glucopyranosid ( $\alpha$ -MEBnGluH<sub>2</sub>) (**5a**)

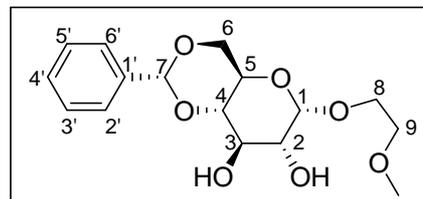
**Ausbeute** 0.753 mg (2.31 mmol): 11%

**Aussehen** farbloser Feststoff

**Summenformel** C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub>

**Molekulargewicht** 326.35 g/mol

**R<sub>f</sub>-Wert** 0.49 (Dichlormethan:Methanol 9:1)



**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):**  $\delta$  = 7.54–7.42 (m, 2H, 2'-H, 6'-H), 7.39–7.28 (m, 3H, 3'-H–5'-H), 5.49 (s, 1H, 7-H), 4.84 (d, <sup>3</sup>J<sub>1-H,2-H</sub> = 3.7 Hz, 1H, 1-H), 4.22 (dd, <sup>3</sup>J<sub>5-H,6eq-H</sub> = 4.7 Hz, <sup>2</sup>J<sub>6eq-H,6ax-H</sub> = 10.0 Hz, 6eq-H), 3.96 (dd, <sup>3</sup>J<sub>2-H,3-H</sub> = <sup>3</sup>J<sub>3-H,4-H</sub> = 9.3 Hz, 1H, 3-H), 3.87–3.75 (m, 2H, 5-H, 8a-H), 3.69 (dd, <sup>3</sup>J<sub>6ax-H,6eq-H</sub> = 10.3 Hz, 1H, 6ax-H), 3.65–3.49 (m, 4H, 2-H, 8b-H, 9-H), 3.45 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,4-H</sub> = <sup>4</sup>J<sub>4-H,5-H</sub> = 9.4 Hz, 1H, 4-H), 3.32 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.85 (br s, 1H, OH) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):**  $\delta$  = 137.1 (C1'), 129.0, 128.1, 126.3; (C2'–C6'), 101.7 (C7), 99.2 (C1), 80.9 (C4), 72.8 (C2), 71.3 (C9), 71.0 (C3), 68.8 (C6), 67.0 (C8), 62.6 (C5), 58.7 (OCH<sub>3</sub>) ppm.

Methoxyethyl-4,6-O-benzyliden- $\beta$ -D-glucopyranosid ( $\beta$ -MEBnGluH<sub>2</sub>) (**5b**)

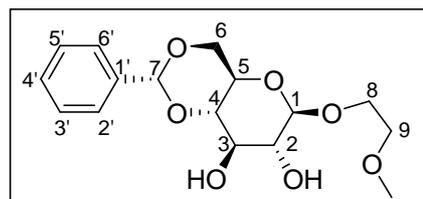
**Ausbeute** 0.532 mg (1.63 mmol): 8%

**Aussehen** farbloser Feststoff

**Summenformel** C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub>

**Molekulargewicht** 326.35 g/mol

**R<sub>f</sub>-Wert** 0.50 (Dichlormethan:Methanol 9:1)



**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):**  $\delta$  = 7.56–7.42 (m, 2H, 2'-H, 6'-H), 7.34–7.28 (m, 3H, 3'-H–5'-H), 5.49 (s, 1H, 7-H), 4.38 (d, <sup>3</sup>J<sub>1-H,2-H</sub> = 7.7 Hz, 1H, 1-H), 4.29 (dd, <sup>3</sup>J<sub>5-H,6eq-H</sub> = 4.7 Hz, <sup>2</sup>J<sub>6eq-H,6ax-H</sub> = 10.3 Hz; 1H, 6eq-H), 4.03–3.93 (m, 1H, 8a-H), 3.82–3.64 (m, 3H, 3-H, 6ax-H, 8b-H), 3.65–3.55 (m, 1H, 9a-H), 3.55–3.46 (m, 3H, 2-H, 4-H, 9b-H), 3.44–3.35 (m, 1H, 5-H), 3.33 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):**  $\delta$  = 137.0 (C1'), 129.1, 128.2; 126.3 (C2'–C5'), 103.4 (C1), 101.7 (C7), 80.4 (C4); 74.3 (C2); 72.9 (C3); 71.4 (C9), 68.8 (C8), 68.5 (C6), 66.3 (C5), 58.8 (OCH<sub>3</sub>) ppm.

**Darstellung von Methyl-2-O-acetyl-4,6-O-benzyliden- $\alpha$ -D-glucopyranosid [38]**

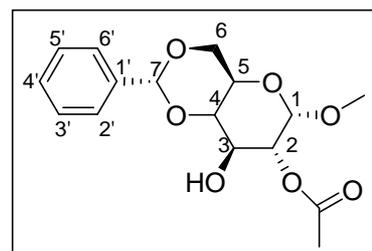
Methyl-4,6-O-benzyliden- $\alpha$ -D-glucopyranosid (3.35 g, 11.7 mmol) wurde in Dichlormethan (35 mL) gelöst, mit Essigsäureanhydrid (1.60 mL, 16.9 mmol) versetzt und 30 min bei RT gerührt. Anschließend wurde  $\text{NEt}_3$  (14.8 mL, 107 mmol) zugegeben und 18 h bei RT gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von Methanol (0.5 mL) abgebrochen und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde mit Ethylacetat aufgenommen, die organische Phase zweimal mit gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und einmal mit gesättigter  $\text{NaCl}$ -Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt Methyl-2-O-acetyl-4,6-O-benzyliden- $\alpha$ -D-glucopyranosid wurde aus Ethanol umkristallisiert und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

**Ausbeute** 2.62 g (8.08 mmol): 69% (Literatur: 80%)

**Aussehen** weißer Feststoff

**Summenformel**  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_7$

**Molekulargewicht** 324.33 g/mol



**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):**  $\delta = 7.54\text{--}7.48$  (m, 2H, 2'-H, 6'-H), 7.46–7.42 (m, 1H, 4'-H), 7.39–7.36 (m, 2H, 3'-H, 5'-H), 5.54 (s, 1H, 7-H), 4.96 (d, 1H,  $^3J_{2\text{-H},1\text{-H}} = 3.8$  Hz, 1-H), 4.81 (dd, 1H,  $^3J_{1\text{-H},2\text{-H}} = 3.8$  Hz,  $^3J_{3\text{-H},2\text{-H}} = 9.7$  Hz, 2-H), 4.30 (dd, 1H,  $^3J_{4\text{-H},3\text{-H}} = 4.5$  Hz,  $^3J_{2\text{-H},3\text{-H}} = 9.9$  Hz, 3-H), 4.18 (dt, 1H,  $^3J_{6\text{-H},5\text{-H}} = 3.0$  Hz,  $^3J_{4\text{-H},5\text{-H}} = 9.5$  Hz, 5-H), 3.85 (dd, 1H,  $^3J_{3\text{-H},4\text{-H}} = 4.6$  Hz,  $^3J_{5\text{-H},4\text{-H}} = 9.6$  Hz, 4-H), 3.56 (t, 1H,  $^3J_{5\text{-H},6\text{-H}} = 9.3$  Hz, 6-H), 3.41 (s, 3H, 14-H), 2.48 (d, 1H,  $^3J = 3.0$  Hz, 3-OH), 2.16 (s, 3H, 16-H) ppm.

**Darstellung von Methyl-2-O-acetyl-4,6-O-benzyliden- $\alpha$ -D-ribo-hexopyranosid-3-ulose [41]**

Methyl-2-O-Acetyl-4,6-O-benzyliden- $\alpha$ -D-glucopyranosid (2.62 g, 8.08 mmol) wurde in DMSO (60 mL) gelöst und mit Essigsäureanhydrid (20 mL) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 6 d bei RT gerührt, wodurch die farblose Lösung hellgelb wurde. Anschließend wurde mit Wasser und Chloroform verdünnt und das Produkt dreimal mit Chloroform (je 100 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde unter starker Gasentwicklung mit gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und dann mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über

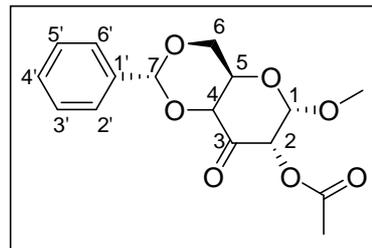
Natriumsulfat getrocknet und abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in Ethanol aufgenommen. Beide Phasen wurden erneut zur Trockene eingengt und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert, abfiltriert und mit eiskaltem Ethanol gewaschen. Die Methyl-2-O-Acetyl-4,6-O-benzyliden- $\alpha$ -D-ribo-hexopyranosid-3-ulose wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet.

**Ausbeute** 0.866 g (2.69 mmol): 33% (Literatur: 69%)

**Aussehen** weißer Feststoff

**Summenformel**  $C_{16}H_{18}O_7$

**Molekulargewicht** 322.31g/mol

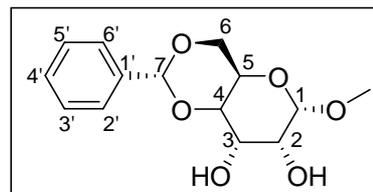


**$^1\text{H-NMR}$  ( $C_6D_6$ , 400 MHz):**  $\delta$  = 7.53–7.48 (m, 2H, 2'-H, 6'-H), 7.40–7.34 (m, 3H, 3'-H, 4'-H, 5'-H), 5.58 (s, 1H, 7-H), 5.40 (d, 1H,  $^3J_{3-H,2-H} = 4.3$  Hz, 2-H), 5.22 (d, 1H,  $^3J_{2-H,3-H} = 4.3$  Hz, 3-H), 4.43 (dd, 1H,  $^3J_{5-H,6-H} = 4.7$  Hz,  $^2J = 10.3$  Hz, 6-H), 4.37 (d, 1H,  $^3J_{5-H,4-H} = 9.8$  Hz, 4-H), 4.13 (m, 1H, 5-H), 3.96 (m, 1H, 6-H), 3.47 (s, 3H, 14-H), 2.24 (s, 3H, 16H) ppm.

#### Darstellung von Methyl-4,6-O-benzyliden- $\alpha$ -D-allopyranosid ( $\alpha$ -MeBnAlIH<sub>2</sub>, 6) [42]

Methyl-2-O-Acetyl-4,6-O-benzyliden- $\alpha$ -D-ribo-hexopyranosid-3-ulose (0.866 g, 2.69 mmol) wurde mit Natriumborhydrid (1.8 g, 48 mmol) in Methanol (135 mL) und DMF (9 mL) gelöst und 18 h bei RT gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung 1 h unter Rückfluss gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit Chloroform aufgenommen und so lange mit Wasser gewaschen, bis die wässrige Phase neutral war. Anschließend wurde die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet und abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde wiederum im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (flash-SiO<sub>2</sub>; EE; Färbereagenz: AcOH:H<sub>2</sub>O:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 80:16:4).

<b>Ausbeute</b>	0.460 g (1.63 mmol): 61% (Literatur: 48%)
<b>Aussehen</b>	weißer Feststoff
<b>Summenformel</b>	$C_{14}H_{18}O_6$
<b>Molekulargewicht</b>	282.29 g/mol
<b>R<sub>f</sub>-Wert</b>	0.5 (EE)



**$^1\text{H-NMR}$  ( $C_6D_6$ , 400 MHz):**  $\delta$  = 7.67–7.62 (m, 2H, 2'-H, 6'-H), 7.24–7.19 (m, 2H, 3'-H, 5'-H), 7.17–7.13 (m, 1H, 4'-H), 5.31 (s, 1H, 7-H), 4.54 (m, 1H, 1-H), 4.20 (m, 2H, 3,4-H), 3.46 (m, 1H, 5-H), 3.05 (m, 1H, 6-H), 2.99 (s, 3H, 14-H), 2.98 (m, 1H, 6-H) ppm.

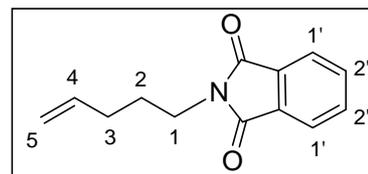
### 7.3 Darstellung der Amine

#### Darstellung von *N*-Pent-4-enylphthalimid [161]

Diese Reaktion wurde nicht unter der Standard-Schlenk-Technik durchgeführt.

Brompenten (13 g, 10 mL, 84 mmol) wurde in DMF (175 mL) gelöst. Dazu wurde Kaliumphthalimid (17 g, 92 mmol) gegeben und der Ansatz wurde 42 h bei 60 °C gerührt. Die Lösung wurde beige und ein weißer Feststoff fiel aus. Der Reaktionsansatz wurde auf RT gekühlt. Der Feststoff wurde abfiltriert und mit einer halb-gesättigten NaCl-Lösung (175 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit einer gesättigten NaCl-Lösung (80 mL) gewaschen und über  $K_2CO_3$  getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das *N*-Pent-4-enylphthalimid ohne weitere Reinigung für die nächste Stufe eingesetzt.

<b>Ausbeute</b>	16.8 g (78 mmol): 93%
<b>Aussehen</b>	beiger Feststoff
<b>Summenformel</b>	$C_{13}H_{13}NO_2$
<b>Molekulargewicht</b>	215.25 g/mol



**$^1\text{H-NMR}$  ( $C_6D_6$ , 400 MHz):**  $\delta$  = 7.86–7.84, 7.73–7.70 (m, 4H, 1'-H, 2'-H), 5.87–5.77 (ddt, 1H,  $^3J_{4-H,5-H(E)} = 16.9$  Hz,  $^3J_{4-H,5-H(Z)} = 10.2$  Hz,  $^3J_{4-H,3-H} = 6.6$  Hz, 4-H), 5.08–5.03 (m, 1H, 5-H(E)),

5.0–4.97 (m, 1H, 5-H(Z)), 3.70 (t, 2H,  $^3J_{1-H,2-H} = 7.4$  Hz, 1-H), 2.15–2.10 (m, 1H, 3-H), 1.83–1.75 (m, 1H, 2-H) ppm.

### Darstellung von 4-Pentenylamin (1-Aminopent-4-en) (S9) [161]

Diese Reaktion wurde nicht unter der Standard-Schlenk-Technik durchgeführt.

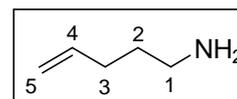
Das *N*-Pent-4-enylphthalimid (15 g, 70 mmol) wurde in Ethanol (120 mL) gelöst und mit Hydrazin-Monohydrat (3.5 g, 70 mmol) versetzt. Die Lösung wurde beige. Nach 1 h bei 60 °C entstand eine dicke Suspension, zu der weitere 100 mL Ethanol gegeben wurden. Der Reaktionsansatz wurde 3 d bei 60 °C gerührt, wobei eine hellgelbe, feine Suspension entstand. Nach Abkühlen wurde tropfenweise konzentrierte Salzsäure (90 mL) unter Bildung eines weißen Niederschlags zugegeben. Diese Suspension wurde 2 h unter Rückfluss gerührt. Der weiße Feststoff wurde abfiltriert und mit Ethanol (dreimal mit je 20 mL) extrahiert. Die hellgelbe Lösung wurde am Rotationsverdampfer eingeeengt und der entstandene gelbe Feststoff wurde im Ölpumpenvakuum (4 h bei 50 °C) getrocknet. Zur Isolierung des Amins wurde Wasser (200 mL) zum Feststoff gegeben. Durch Zugabe von KOH (3.1 g, 56 mmol) entstand eine gelbe Lösung. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Diethylether (je 200 mL) extrahiert, mit gesättigter NaCl-Lösung (300 mL) gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt.

**Ausbeute** 1.78 g (37.4 mmol): 67% (Literatur: 49%)

**Aussehen** gelbes Öl

**Summenformel** C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>N

**Molekulargewicht** 85.14 g/mol



**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):**  $\delta = 5.82$  (ddt, 1H,  $^3J_{4-H,5-H(E)} = 16.9$  Hz,  $^3J_{4-H,5-H(Z)} = 10.2$  Hz,  $^3J_{4-H,3-H} = 6.7$  Hz, 4-H), 5.06–5.00 (m, 1H, 5-H(E)), 4.98–4.95 (m, 1H, 5-H(Z)), 2.72 (t, 2H,  $^3J_{1-H,2-H} = 7.1$  Hz, 1-H), 2.13–2.08 (m, 2H, 3-H), 1.59–1.52 (m, 4H, 2-H, NH<sub>2</sub>) ppm.

**Darstellung von *N*-Methyl-4-pentenylamin (S1) [150]**

Diese Reaktion wurde nicht unter der Standard-Schlenk-Technik durchgeführt.

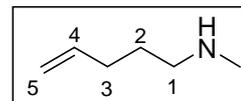
Methylamin (50 mL, 0.40 mol, 33% in Ethanol) und Brompenten (6.0 g, 4.8 mL, 40 mmol) wurden in Ethanol (30 mL) gelöst und mit Natriumiodid (300 mg, 2 mmol) versetzt. Der Reaktionsansatz wurde 17 h bei 60 °C gerührt, auf 0 °C abgekühlt und mit konzentrierter Salzsäure (bis pH < 2) angesäuert. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der weiße Feststoff im Ölpumpenvakuum getrocknet. Um das restliche Ethanol zu entfernen, wurde der Feststoff in Wasser (25 mL) gelöst und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Der zurückgebliebene Feststoff wurde in Wasser gelöst (30 mL) und mit Diethylether (50 mL) extrahiert. Die wässrige Phase wurde mit NaOH (10 g, 20 mL, 50% in Wasser) alkalisch (bis pH > 12) gemacht. Anschließend wurde mit Diethylether extrahiert (dreimal mit je 35 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über KOH getrocknet und der Diethylether am Rotationsverdampfer entfernt.

**Ausbeute** 3.2 g (33 mmol): 82% (Literatur: 62%)

**Aussehen** farblose Flüssigkeit

**Summenformel** C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>N

**Molekulargewicht** 99.17 g/mol



**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):** δ = 5.92–5.67 (m, 1H, 4-H), 5.07–4.90 (m, 2H, 5-H), 2.57 (t, 1H, <sup>3</sup>J<sub>1-H,2-H</sub> = 7.3 Hz, 1-H), 2.42 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 2.15–1.99 (m, 2H, 3-H), 1.64–1.44 (m, 2H, 2-H), 1.15 (bs, 1H, NH) ppm.

**Darstellung von *N*-Benzyl-4-pentenylamin (S4) [150]**

Diese Reaktion wurde nicht unter der Standard-Schlenk-Technik durchgeführt.

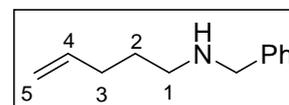
Brompenten (2.5 g, 1.98 mL, 16.8 mmol) und Benzylamin (8.9 g, 9.1 mL, 83 mmol) wurden in Ethanol (50 mL) gelöst und mit Natriumiodid (125 mg, 0.84 mmol) versetzt. Die farblose Lösung wurde 18 h bei 75 °C gerührt, wodurch die Lösung gelb wurde. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Zu dem Rückstand wurden Dichlormethan (100 mL) und KOH (1 M, 50 mL) gegeben. Die KOH-Phase wurde mit Dichlormethan extrahiert. Die

organischen Phasen wurden vereinigt und über KOH getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Die gelbe Lösung wurde fraktioniert destilliert.

**Ausbeute** 1.37 g (7.82 mmol): 46% (Literatur: 71%)

**Aussehen** farblose Flüssigkeit

**Summenformel** C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>N



**Molekulargewicht** 175.27 g/mol

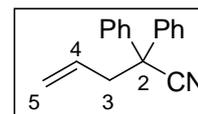
**Siedepunkt** 112–115 °C bei 12 mbar

**<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 200 MHz):** δ = 7.34–7.20 (m, 5H, Ph-H), 5.75 (ddt, 1H, <sup>3</sup>J<sub>4-H,5-H(E)</sub> = 16.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>4-H,5-H(Z)</sub> = 10.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>4-H,3-H</sub> = 6.6 Hz, 4-H), 5.06–4.92 (m, 2H, 5-H), 3.58 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Ph), 2.42 (t, <sup>3</sup>J<sub>1-H,2-H</sub> = 7.0 Hz, 1-H), 2.04–1.92 (m, 2H, 3-H), 1.48–1.34 (m, 2H, 2-H), 0.67 (br s, 1H, NH) ppm.

### Darstellung von 2,2-Diphenyl-4-pentennitril [159]

Natriumhydrid (2.29 g, 95.4 mmol) wurde in absolutem DMF (91 mL) suspendiert. Zu dieser Vorlage wurde bei RT über einen Zeitraum von 20 min eine Suspension aus Diphenylacetonitril (17.5 g, 90.5 mmol) und absolutem DMF (27 mL) gegeben. Dabei färbte sich die hellblaue Suspension leuchtend gelb. Dieses Gemisch wurde anschließend 1 h bei RT gerührt und wandelte sich in eine rote klare Lösung um. Nachdem diese Lösung auf 0 °C gekühlt wurde, erfolgte die Zugabe von 12.1 g (99.9 mmol) Allylbromid über einen Zeitraum von 10 min. Der Reaktionsansatz wandelte sich bei der Zugabe sofort in eine rote Suspension um. Diese färbte sich anschließend leuchtend gelb und wurde wenige Sekunden später eine farblose Suspension. Die Kühlung wurde nach weiteren 30 min entfernt und der Ansatz wurde 16 h bei RT gerührt. Im Anschluss wurde die klare farblose Lösung in ein Wasser/Eis-Gemisch (300 mL) gegossen, wobei sich ein weißer Niederschlag bildete. Diese Mischung wurde mit Toluol (3 x 100 mL) extrahiert. Die vereinten Toluolfractionen wurden mit Wasser (2 x 50 mL) gewaschen und die organische Phase über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Das 2,2-Diphenyl-4-pentennitril wurde ohne weitere Reinigung für folgende Reaktionen eingesetzt.

<b>Rohausbeute</b>	23.8 g
<b>Aussehen</b>	farbloses Öl
<b>Summenformel</b>	$C_{17}H_{15}N$
<b>Molekulargewicht</b>	233.31 g/mol

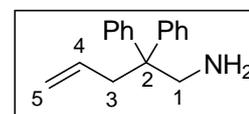


**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):**  $\delta$  = 7.41–7.35 (m, 10H, Ph-H), 5.72 (tdd,  $J$  = 7.0, 10.1, 17.0 Hz, 1H, 4-H), 5.25–5.14 (m, 2H, 5-H), 3.16–3.11 (m, 2H, 3-H) ppm.

### Darstellung von 2,2-Diphenyl-4-pentenylamin (S5) [159]

Lithiumaluminiumhydrid (8.45 g, 223 mmol) wurde in Diethylether (90 mL) suspendiert und auf 0 °C gekühlt. Zu dieser Suspension wurde 2,2-Diphenyl-4-pentennitril (18.7 g, 80.1 mmol) gegeben. Die Reaktionstemperatur wurde langsam auf 25 °C erhöht und der Ansatz wurde 16 Stunden bei RT gerührt. Danach wurde der Ansatz auf 0 °C gekühlt. Durch vorsichtige Zugabe von NaOH-Lösung (6 M, 200 mL) wurde die Reaktion beendet. Hierbei färbte sich der graue Feststoff weiß und die Flüssigkeit gelb. Diese Mischung wurde mit Diethylether (4 x 100 mL) extrahiert. Der weiße Niederschlag war in der Diethyletherphase enthalten und wurde durch Filtration von der organischen Phase getrennt. Anschließend wurde die organische Phase über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und der Diethylether am Rotationsverdampfer entfernt. Das 2,2-Diphenyl-4-pentenylamin wurde mittels Vakuumdestillation gereinigt.

<b>Ausbeute</b>	6.68 g (28.1 mmol): 35% (Literatur: 78%)
<b>Aussehen</b>	gelbes Öl
<b>Summenformel</b>	$C_{17}H_{19}N$
<b>Molekulargewicht</b>	237.34 g/mol
<b>Siedepunkt</b>	174–176 °C, Druck 13 mbar



**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):**  $\delta$  = 7.32–7.12 (m, 10H, Ph-H), 5.35 (tdd, 1H,  $J$  = 7.1, 9.9, 14.0 Hz, 4-H), 5.09–5.47 (m, 2H, 5-H), 3.20 (s, 2H, 1-H), 3.10–3.01 (m, 2H, 3-H), 1.27 (br s, 2H,  $\text{NH}_2$ ) ppm.

**Darstellung von *N*-Benzyl-2,2-diphenyl-4-pentenylamin (S6) [159]**

2,2-Diphenyl-4-pentenylamin (3.13 g, 13.2 mmol) und Benzaldehyd (1.47 g, 13.9 mmol) wurden in absolutem Methanol (50 mL) gelöst und 3.5 h bei RT gerührt. Danach wurde NaBH<sub>4</sub> (0.739 g, 19.5 mmol) zum Reaktionsansatz gegeben. Die Reaktionslösung wurde trüb und die Reaktion setzte sofort unter Gasentwicklung ein. Der Ansatz wurde 16 h bei RT gerührt und anschließend durch Zugabe von Wasser (100 mL) beendet. Zu der entstandenen weißen Suspension wurde eine NaOH-Lösung (1M, 30 mL) gegeben und das Reaktionsgemisch wurde mit Dichlormethan (3 x 100 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, das Lösungsmittel destillativ entfernt und das Produkt säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Hexan/EE = 8:1). Das *N*-Benzyl-2,2-diphenyl-4-pentenylamin wurde bei 5 °C zum farblosen Feststoff.

**Ausbeute** 3.03 g (9.25 mmol): 70% (Literatur: 84%)

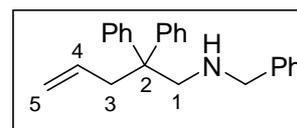
**Aussehen** farbloser Feststoff

**Summenformel** C<sub>24</sub>H<sub>25</sub>N

**Molekulargewicht** 327.46 g/mol

**R<sub>f</sub>-Wert** 0.30 (Hexan/EE 8:1)

**Schmelzpunkt** 43.5–44.5 °C



**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):** δ = 7.28–7.13 (m, 15H, Ph-H), 5.44–5.24 (m, 1H, 4-H), 5.02–4.86 (m, 2H, 5-H), 3.71 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Ph), 3.20 (s, 2H, 1-H), 3.05–3.01 (m, 1H, 3-H), 1.27 (br s, 1H, NH) ppm.

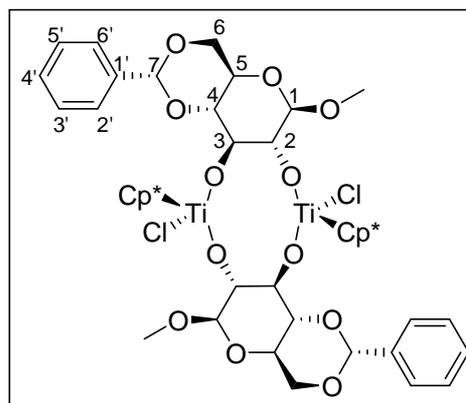
**7.4 Darstellung der Organotitan-Kohlenhydrat-Verbindungen**

**Darstellung von (T-4-R;T-4-R)-(Methyl-4,6-O-benzyliden-β-D-glucopyranosidato-1κO<sup>3</sup>:2κO<sup>2</sup>)(methyl-4,6-O-benzyliden-β-D-glucopyranosidato-1κO<sup>2</sup>:2κO<sup>3</sup>)-bis[chlorido-(pentamethyl-η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)titan(IV)] ([Cp\*TiCl-μ-(β-MeBnGlu)]<sub>2</sub>, 8)**

β-MeBnGluH<sub>2</sub> (284 mg, 1.02 mmol) wurde in Dichlormethan (10 mL) gelöst. Eine Lösung aus [Cp\*TiCl<sub>3</sub>] (295 mg, 1.02 mmol) in Dichlormethan (20 mL) wurde dazu gegeben.

Anschließend wurde eine Lösung aus  $\text{NEt}_3$  (693  $\mu\text{L}$ , 5 mmol) in Dichlormethan (10 mL) langsam unter starkem Rühren zugetropft. Während des Zutropfens wurde aus der roten Suspension eine orangefarbene Lösung. Anschließend wurde der Reaktionsansatz 15 h unter Rückfluss gerührt, wobei die Lösung hellorangefarben wurde. Das Lösungsmittel wurde im Ölpumpenvakuum entfernt und der zurückgebliebene Feststoff in Toluol aufgenommen. Nach der Filtration des ungelöslchen Salzes  $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{Cl}$  wurde Toluol im Ölpumpenvakuum entfernt. Zur Umkristallisation wurde das Produkt in wenig Toluol suspendiert und erhitzt bis eine klare Lösung entstand. Pentan (10 mL) wurde über die Gasphase in die Lösung diffundiert. Nach ca. fünf Tagen fiel ein gelber, nadelförmiger Feststoff aus. Dieser wurde durch Filtration isoliert.

<b>Ausbeute</b>	346 mg (0.346 mmol): 68%
<b>Aussehen</b>	gelber Feststoff
<b>Summenformel</b>	$\text{C}_{48}\text{H}_{64}\text{Cl}_2\text{O}_{12}\text{Ti}_2$
<b>Molgewicht</b>	997.68 g/mol



Diese Reaktion wurde ebenfalls in Toluol durchgeführt. Dazu wurde  $\beta\text{-MeBnGluH}_2$  in Toluol suspendiert und mit  $\text{NEt}_3$  versetzt. Eine Lösung aus  $[\text{Cp}^*\text{TiCl}_3]$  in Toluol wurde tropfenweise zugegeben. Die gelbe Suspension wurde anschließend 18 h unter Rückfluss gerührt. Das unlösliche  $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{Cl}$  wurde durch Filtration entfernt und Toluol bis auf wenige Milliliter eingeeengt. Diese Lösung wurde mit Pentan über Gasphasendiffusion überschichtet und das Produkt konnte sauber in ähnlicher Ausbeute erhalten werden.

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):**  $\delta = 7.64\text{--}7.58$  (m, 4H, 2'-H, 6'-H), 7.40–7.34 (m, 6H, 3'-H, 4'-H, 5'-H) 5.44 (s, 2H, 7-H), 4.87 (dd, 2H,  $^3J_{3\text{-H},2\text{-H}} = 8.5$  Hz,  $^3J_{3\text{-H},4\text{-H}} = 8.8$  Hz, 3-H), 4.53 (d, 2H,  $^3J_{1\text{-H},2\text{-H}} = 7.6$  Hz, 1-H), 4.31 (dd, 2H,  $^3J_{6\text{eq-H},5\text{-H}} = 5.1$  Hz,  $^2J_{6\text{eq-H},6\text{ax-H}} = 10.2$  Hz, 6eq-H), 4.08 (dd, 2H,  $^3J_{2\text{-H},1\text{-H}} = 7.6$  Hz,  $^3J_{2\text{-H},3\text{-H}} = 8.5$  Hz, 2-H), 3.69 (dd, 2H,  $^2J_{6\text{ax-H},6\text{eq-H}} = 10.2$  Hz, 6ax-H), 3.51 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.40 (ddd, 2H,  $^3J_{5\text{-H},6\text{eq-H}} = 5.1$  Hz,  $^3J_{5\text{-H},4\text{-H}} = 9.3$  Hz, 5-H) 3.26 (dd, 2H,  $^3J_{4\text{-H},5\text{-H}} = 9.3$  Hz, 4-H), 2.10 (s, 30H,  $\text{Cp}^*\text{-H}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):**  $\delta = 135.6$  (C1'), 126.9 (C3', C5'), 126.4, 126.2 (C4', C6'), 124.7 ( $\text{C}_{\text{quart}}\text{Cp}^*$ ), 101.5 (C1), 99.6 (C7), 86.9 (C2), 84.8 (C3), 80.6 (C4), 67.1 (C6), 63.7 (C5), 54.8 ( $\text{OCH}_3$ ), 12.4 ( $\text{C}_{\text{prim}}\text{Cp}^*$ ) ppm.

**FAB-MS (NBA):**  $m/z = 997$  ( $[M+1]^+$ , 21%),  $961$  ( $[M-Cl]^+$ , 27%),  $891$  ( $[M-C_7H_5O]^+$ , 20%),  $861$  ( $[M-Cp^*]^+$ , 100%),  $732$  ( $[M-C_{14}H_{16}O_5]^+$ , 24%),  $714$  ( $[M-(C_{14}H_{16}O_5+H_2O)]^+$ , 45%),  $697$  ( $[M-(C_{14}H_{16}O_5+Cl)]^+$ , 76%),  $452$  ( $[M-C_{28}H_{32}O_{11}]^+$ , 76%).

**Drehwert:**  $[\alpha]_{589}^{20} = -54^\circ$  (c 0.18 in  $CH_2Cl_2$ ).

**Elementanalyse:** Gefunden [%]: C, 59.69; H, 6.71. Berechnet für  $C_{55}H_{70}Cl_2O_{12}Ti_2$  mit einem Molekül Toluol je Molekül der Verbindung (anhand  $^1H$ -NMR- und Einkristallstrukturanalyse) [%]: C, 60.61; H, 6.47%.

**Darstellung von (T-4-R;T-4-R)-(Methyl-4,6-O-(naphthyl-2'-methyliden)- $\beta$ -D-glucopyranosidato-1 $\kappa$ O<sup>3</sup>:2 $\kappa$ O<sup>2</sup>)(methyl-4,6-O-(naphthyl-2'-methyliden)- $\beta$ -D-glucopyranosidato-1 $\kappa$ O<sup>2</sup>:2 $\kappa$ O<sup>3</sup>)-bis[chlorido(pentamethyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl)titan(IV)]**

**([(Cp\*TiCl)- $\mu$ -( $\beta$ -MeNapG)]<sub>2</sub>, 9)**

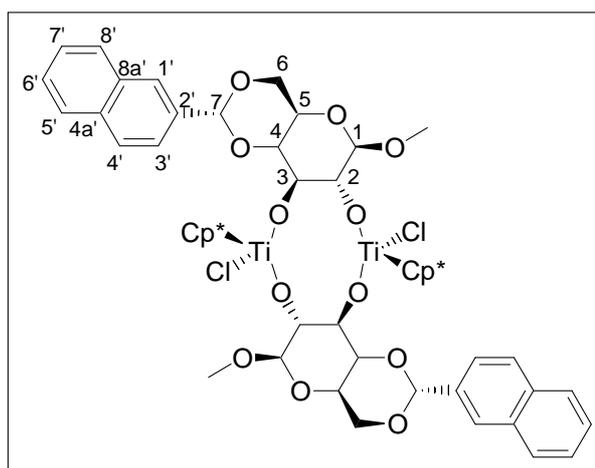
Diese Vorschrift ist ähnlich zu der der Darstellung von [(Cp\*TiCl)- $\mu$ -( $\beta$ -MeBG)]<sub>2</sub>. Eine Lösung aus [Cp\*TiCl<sub>3</sub>] (370 mg, 1.28 mmol) in Dichlormethan (15 mL) wurde zu  $\beta$ -MeNapGH<sub>2</sub> (425 mg, 1.28 mmol) in Dichlormethan (15 mL) gegeben. NEt<sub>3</sub> (850  $\mu$ L, 6.14 mmol) in Dichlormethan (10 mL) wurde tropfenweise zugegeben. Durch Umkristallisation aus Dichlormethan wurden röntgenfähige Kristalle als gelbe Nadeln erhalten.

**Ausbeute** 489 mg (0.445 mmol):  
35%

**Aussehen** gelber Feststoff

**Summenformel**  $C_{56}H_{66}Cl_2O_{12}Ti_2$

**Molekulargewicht** 1097.76 g/mol



**$^1H$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):**  $\delta = 8.27$  (s, 2H, 1'-H), 7.98–7.97 (m, 2H, 8'-H), 7.87–7.81 (m, 4H, 4'-H, 6'-H), 7.66–7.63 (m, 4H, 3'-H, 5'-H), 7.51–7.46 (m, 2H, 7'-H), 5.62 (s, 2H, 7-H), 4.95 (dd,  $^3J_{H-3,H-4} = 8.8$  Hz, 2H, 3-H), 4.69 (d,  $^3J_{H-1,H-2} = 7.7$  Hz, 2H, 1-H), 4.38–4.32 (m, 2H, 6eq-H), 4.14 (dd,  $^3J_{H-2,H-3} = 8.2$  Hz, 2H, 2-H), 3.76–3.73 (m, 2H, 6ax-H), 3.56 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 3.43

(ddd,  $^3J_{\text{H-5,H-6eq}} = 5.0$  Hz, 2H, 5-H), 3.35 (dd,  $^3J_{\text{H-4,H-5}} = 8.9$  Hz, 2H, 4-H), 2.13 (s, 30H, Cp\*-H) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):**  $\delta = 134.7, 133.8$  (C4'a, C8'a) 132.9 (C2'), 128.9, 128.5, 127.8 (C4', C6', C8'), 126.5, 126.3, (C5', C7') 125.8 (C1'), 123.7 (C3'), 104.2 (C1), 102.1 (C7), 88.5 (C2), 87.6 (C3), 80.7 (C4), 68.8 (C6), 66.4 (C5), 57.6 (OCH<sub>3</sub>), 12.2, 11.9, 11.8 (C<sub>Cp\*prim</sub>) ppm.

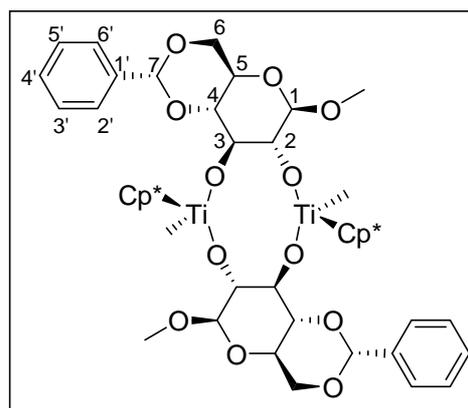
**Drehwert:**  $[\alpha]_{546}^{20} = -15^\circ$  (c 0.12 in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

**Elementanalyse:** Gefunden [%]: C, 60.5; H, 6.2. Berechnet für C<sub>56</sub>H<sub>66</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>12</sub>Ti<sub>2</sub> [%]: C, 61.3; H, 6.1%.

**Darstellung von (Methyl-4,6-O-benzyliden- $\beta$ -D-glucopyranosidato-1 $\kappa$ O<sup>3</sup>:2 $\kappa$ O<sup>2</sup>)(methyl-4,6-O-benzyliden- $\beta$ -D-glucopyranosidato-1 $\kappa$ O<sup>2</sup>:2 $\kappa$ O<sup>3</sup>)-bis[methyl(pentamethyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl)titan(IV)] [(Cp\*TiMe)- $\mu$ -( $\beta$ -MeBnGlu)]<sub>2</sub>, 10)**

Zu einer Lösung aus [(Cp\*TiCl)- $\mu$ -( $\beta$ -MeBG)]<sub>2</sub> (150 mg, 0.15 mmol) in THF (13 mL) wurde bei -78 °C MeLi (0.38 mL, 1.6 M in Diethylether) langsam zugetropft. Die Lösung färbte sich von hellgelb zu gold-gelb. Der Reaktionsansatz wurde langsam auf RT erwärmt und 20 h bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde in Toluol (8 mL) aufgenommen und der feine Rückstand durch Filtration entfernt. Das Produkt wurde im Vakuum getrocknet.

<b>Ausbeute</b>	130 mg (0.134 mmol): 91%
<b>Aussehen</b>	dunkelgelber Feststoff
<b>Summenformel</b>	C <sub>50</sub> H <sub>68</sub> O <sub>12</sub> Ti <sub>2</sub>
<b>Molekulargewicht</b>	956.80 g/mol



**$^1\text{H-NMR}$  (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400 MHz):**  $\delta = 7.78\text{--}7.72$  (m, 4H, 2'-H, 6'-H), 7.30–7.24 (m, 4H, 3'-H, 5'-H), 7.18–7.16 (m, 2H, 4'-H) 5.31 (s, 2H, 7-H), 4.91 (dd, 2H,  $^3J_{\text{3-H,2-H}} = 8.4$  Hz, 3-H), 4.18 (dd, 2H,  $^2J_{\text{6eq-H,6ax-H}} = 10.1$  Hz,  $^3J_{\text{6eq-H,5-H}} = 5.0$  Hz, 6eq-H), 4.11 (d, 2H,  $^3J_{\text{1-H,2-H}} = 7.6$  Hz, 1-H), 3.99 (dd, 2H,  $^3J_{\text{2-H,1-H}} = 7.6$  Hz, 2-H), 3.55 (dd, 2H,  $^3J_{\text{6ax-H,6eq-H}} = 10.1$  Hz, 6ax-H), 3.31–3.10 (m, 4H, 4-H, 5-H), 3.23 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 1.98 (s, 30H, Cp\*-H), 0.69 (s, 6H, Ti-CH<sub>3</sub>) ppm.

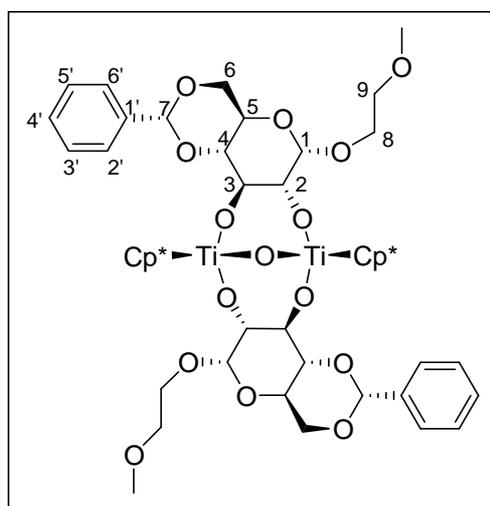
$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 100 MHz):  $\delta = 138.7$  (C1'), 129.0 (C2', C6'), 128.7 (C4') 127.0 (C3', C5'), 121.6 ( $\text{C}_{\text{quart}}\text{Cp}^*$ ), 104.6 (C1), 102.0 (C7), 87.5 (C3), 87.2 (C2), 83.1 (C4), 69.2 (C6), 66.0 (C5), 56.2 ( $\text{OCH}_3$ ), 46.1 ( $\text{Ti-CH}_3$ ), 14.3, 11.6, 11.3 ( $\text{C}_{\text{prim}}\text{Cp}^*$ ) ppm.

**Elementanalyse:** Gefunden [%]: C, 58.1; H, 7.01. Berechnet für  $\text{C}_{50}\text{H}_{68}\text{O}_{12}\text{Ti}_2$  [%]: C, 62.8; H, 7.07%. Das LiCl konnte nicht vollständig abgetrennt werden.

**Darstellung von (T-4-S; T-4-S)-(Methoxyethyl-4,6-O-benzyliden- $\alpha$ -D-glucopyranosidato- $1\kappa\text{O}^3:2\kappa\text{O}^2$ )-(methoxyethyl-4,6-O-benzyliden- $\alpha$ -D-glucopyranosidato- $1\kappa\text{O}^2:2\kappa\text{O}^3$ )-( $\mu$ -oxido)-bis[(pentamethyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl)titan(IV)] [( $\text{Cp}^*\text{Ti-}\mu$ -( $\alpha$ -MEBnGlu)) $_2\mu$ -O], 11)**

$\alpha$ -MEBnGlu $H_2$  (241 mg, 0.738 mmol) wurde in Toluol (15 mL) suspendiert und mit Triethylamin (0.51 mL, 0.37 g, 3.7 mmol) versetzt. Zu dieser Suspension wurde langsam eine Lösung aus [ $\text{Cp}^*\text{TiCl}_3$ ] (238 mg, 0.822 mmol) in Toluol (15 mL) getropft. Das gelb gefärbte Reaktionsgemisch wurde 20 h unter Rückfluss gerührt und nach dem Abkühlen auf RT der weiße Niederschlag durch Filtration entfernt. Die gelbe Lösung wurde auf etwa  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlt. Da kein weiterer Niederschlag ausfiel, wurde die Lösung unter vermindertem Druck stark eingeeengt und durch Gasphasendiffusion mit Pentan versetzt. Auf diese Weise konnte kein Kristallisieren des Produktes erreicht werden. Das Lösungsmittel wurde vollständig im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand in 10 mL heißem Hexan aufgenommen. Beim Abkühlen auf RT kam es zur Kristallbildung. Die Lösung wurde dekantiert und auf  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Dieses führte zu keiner weiteren Kristallbildung. Die gelben Kristalle wurden mittels NMR-Spektroskopie, FAB-MS und CHN-Elementanalytik charakterisiert. Durch den Einsatz von wässrigem Triethylamin wurde ein Produkt mit einer Ti-O-Ti-Brücke gebildet, [( $\text{Cp}^*\text{Ti-}\mu$ -( $\alpha$ -MEBnGlu)) $_2\mu$ -O].

<b>Ausbeute</b>	171 mg (0.166 mmol): 45%
<b>Aussehen</b>	gelber Feststoff
<b>Summenformel</b>	$\text{C}_{52}\text{H}_{70}\text{O}_{15}\text{Ti}_2$
<b>Molekulargewicht</b>	1030.83 g/mol



**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):**  $\delta$  = 7.57–7.52 (m, 4H, 2'-H, 6'-H), 7.40–7.34 (m, 6H, 3'-H–5'-H), 5.53 (s, 2H, 7-H), 4.70 (d,  $^3J_{1-H,2-H}$  = 3.6 Hz, 2H, 1-H), 4.66 (dd,  $^3J_{3-H,4-H}$  =  $^3J_{3-H,2-H}$  = 9.2 Hz, 2H, 3-H), 4.23 (dd,  $^3J_{6eq-H,5-H}$  = 4.6 Hz,  $^2J_{6eq-H,6ax-H}$  = 9.6 Hz, 2H, 6eq-H), 3.84–3.79 (m, 2H, 2-H), 3.79–3.71 (m, 2H, 5-H, 8a-H), 3.70–3.64 (m, 2H, 6ax-H), 3.55–3.47 (m, 4H, 8b-H, 9a-H), 3.45–3.40 (m, 2H, 9b-H), 3.21 (dd,  $^3J_{4-H,5-H}$  =  $^3J_{4-H,3-H}$  = 9.2 Hz, 2H, 4-H), 3.12 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 1.97 (s, 30H, Cp\*-H) ppm.

**<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400 MHz):**  $\delta$  = 7.76–7.74 (m, 4H, 2'-H, 6'-H), 7.28–7.24 (m, 6H, 3'-H–5'-H), 5.42 (s, 2H, 7-H), 4.94 (dd, 2H,  $^3J_{3-H,2-H}$  =  $^3J_{3-H,4-H}$  = 9.0 Hz, 3-H), 4.88 (d, 2H,  $^3J_{1-H,2-H}$  = 3.6 Hz, 1-H), 4.24 (dd, 2H,  $^2J_{6eq-H,6ax-H}$  = 10.1 Hz,  $^3J_{6eq-H,5-H}$  = 4.9 Hz, 6eq-H), 4.02 (ddd, 2H,  $^3J_{5-H,6eq-H}$  = 4.9 Hz,  $^3J_{5-H,4-H}$  =  $^3J_{5-H,6ax-H}$  = 10.1 Hz, 5-H), 3.93 (dd, 2H,  $^3J_{2-H,1-H}$  = 3.6 Hz,  $^3J_{2-H,3-H}$  = 9.0 Hz, 2-H), 3.79–3.75 (m, 2H, 8a-H), 3.60–3.45 (m, 8H, 6ax-H, 8b-H, 9-H), 3.27–3.23 (m, 2H, 4-H), 3.12 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 2.06 (s, 30H, Cp\*-H) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 100 MHz):**  $\delta$  = 139.1 (C1'), 128.7 (C4'), 126.8, 123.5 (C2', C3', C5', C6'), 122.7 (C<sub>quart</sub>Cp\*), 101.5 (C7), 101.1 (C1), 85.3 (C3), 84.8 (C2), 83.6 (C4), 72.0 (C9), 69.6 (C6), 67.9 (C8), 63.5 (C5), 58.7 (OCH<sub>3</sub>), 11.4 (C<sub>prim</sub>Cp\*) ppm.

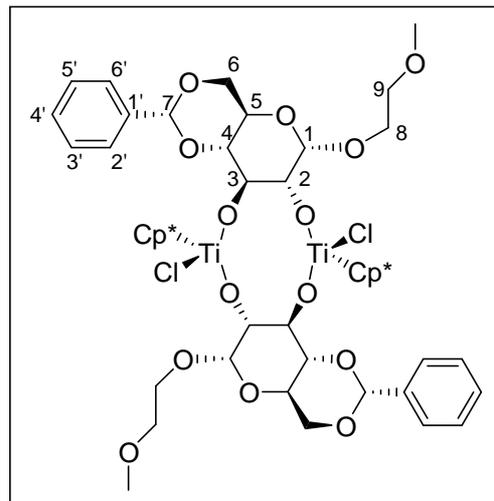
**FAB-MS (NBA):**  $m/z$  = 1031.5 ([M+1]<sup>+</sup>, 100%), 956.8 ([M-(CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)]<sup>+</sup>, 18%).

**Elementanalyse:** Gefunden [%]: C, 61.0; H, 6.95. Berechnet für C<sub>52</sub>H<sub>70</sub>O<sub>15</sub>Ti<sub>2</sub> [%]: C, 60.7; H, 6.75%.

**Darstellung von (T-4-R;T-4-R)-(Methoxyethyl-4,6-O-benzyliden- $\alpha$ -D-glucopyranosidato-1 $\kappa$ O<sup>3</sup>:2 $\kappa$ O<sup>2</sup>)-(methoxyethyl-4,6-O-benzyliden- $\alpha$ -D-glucopyranosidato-1 $\kappa$ O<sup>2</sup>:2 $\kappa$ O<sup>3</sup>)-bis-[chlorido(pentamethyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl)titan(IV)] ([Cp\*TiCl]- $\mu$ -( $\alpha$ -MEBnGlu)]<sub>2</sub>, 12)**

$\alpha$ -MEBnGluH<sub>2</sub> (285 mg, 0.873 mmol) wurde in Toluol (20 mL) suspendiert und mit Et<sub>3</sub>N (0.26 mL, 1.8 mmol) versetzt. Zu dieser Suspension wurde unter starkem Rühren eine Lösung aus [Cp\*TiCl<sub>3</sub>] (253 mg, 0.873 mmol) in Toluol (30 mL) getropft. Der Reaktionsansatz wurde 2 d unter Rückfluss gerührt und die orangefarbene Lösung wurde gelb. Nach der Reaktionszeit wurde das ausgefallene [HNEt<sub>3</sub>]Cl durch Filtration entfernt und die dunkelgelbe Lösung im Ölpumpenvakuum auf ca. 10 mL eingengt. Durch Gasphasendiffusion wurde diese Lösung mit Pentan überschichtet. Innerhalb 2 d ist das Produkt als gelber, kristalliner Feststoff ausgefallen. Reines [(Cp\*TiCl)- $\mu$ -( $\alpha$ -MEBnGlu)]<sub>2</sub> konnte durch Filtration isoliert werden.

<b>Ausbeute</b>	291 mg (0.268 mmol): 61%
<b>Aussehen</b>	gelber Feststoff
<b>Summenformel</b>	$C_{52}H_{70}Cl_2O_{14}Ti_2$
<b>Molekulargewicht</b>	1084.74 g/mol



**$^1H$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):**  $\delta$  = 7.55–7.52 (m, 4H, 2'-H, 6'-H), 7.38–7.36 (m, 6H, 3'-H–5'-H), 5.40 (s, 2H, 7-H), 4.78 (d, 2H,  $^3J_{1-H,2-H}$  = 3.6 Hz, 1-H), 4.70 (dd, 2H,  $^3J_{2-H,1-H}$  = 3.6 Hz,  $^3J_{2-H,3-H}$  = 8.7 Hz, 2-H), 4.64 (dd, 2H,  $^3J_{3-H,2-H}$  =  $^3J_{3-H,4-H}$  = 8.8 Hz, 3-H), 4.23 (dd, 2H,  $^2J_{6eq-H,6ax-H}$  = 10.1 Hz,  $^3J_{6eq-H,5-H}$  = 4.8 Hz, 6eq-H), 3.86 (ddd, 2H,  $^3J_{5-H,6eq-H}$  = 4.7 Hz,  $^3J_{5-H,4-H}$  =  $^3J_{5-H,6ax-H}$  = 9.9 Hz, 5-H), 3.80–3.67 (m, 6H, 4-H, 6ax-H, 8a-H), 3.64–3.59 (m, 6H, 8b-H, 9-H), 3.44 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 1.94 (s, 30H, Cp\*-H) ppm.

**$^{13}C$ -NMR (DEPTQ, CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):**  $\delta$  = 137.6 (C1'), 129.1, (C4'), 129.0, 128.3, 128.0, 127.1 (C2', C3', C5', C6'), 125.3 (C<sub>quart</sub>Cp\*), 102.6 (C7), 99.1 (C1), 85.3 (C3), 85.1 (C2), 81.8 (C4), 71.7 (C9), 69.4 (C6), 67.6 (C8), 62.4 (C5), 59.0 (OCH<sub>3</sub>), 11.9 (C<sub>prim</sub>Cp\*) ppm.

**FAB-MS (NBA):**  $m/z$  = 1085.4 ([M+1]<sup>+</sup>, 20%), 1009.4 ([M-(CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)]<sup>+</sup>, 29%), 949.9 ([M-(CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)-(CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)]<sup>+</sup>, 100%).

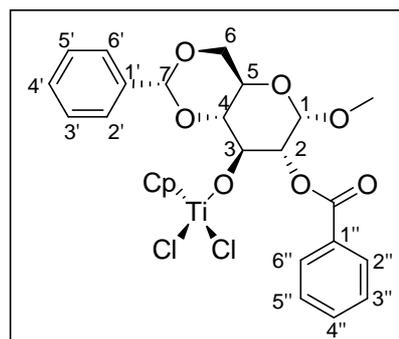
**Elementanalyse:** Gefunden [%]: C, 59.3; H, 6.66. Berechnet für C<sub>52</sub>H<sub>70</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>14</sub>Ti<sub>2</sub> mit 45% Toluol je Molekül der Verbindung (aus dem  $^1H$ -NMR-Spektrum) [%]: C, 58.7; H, 6.63%.

### Darstellung von Dichlorido( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(methyl-2-O-benzoyl-4,6-O-benzyliden- $\alpha$ -D-glucopyranosidato)titan(IV) ([CpTiCl<sub>2</sub>( $\alpha$ -MeBzBnGlu)], 13)

$\alpha$ -MeBzBnGluH<sub>2</sub> (306 mg, 0.793 mmol) und NEt<sub>3</sub> (0.11 mL, 0.79 mmol) wurden in THF (20 mL) gelöst. Zu dieser Lösung wurde eine gelbe Lösung aus [CpTiCl<sub>3</sub>] (173 mg, 0.79 mmol) in THF (5 mL) getropft. Die gelbe Suspension wurde 15 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurde der entstandene Feststoff [Et<sub>3</sub>NH]Cl mittels Filtration von der Lösung getrennt. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde im Ölpumpenvakuum entfernt und ein gelber Feststoff erhalten.

Ein  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum des Rohprodukts zeigt eine Mischung aus Produkt und freiem Monosaccharid-Ligand. Der Versuch das Rohprodukt aus Toluol und Diethylether/Hexan umzukristallisieren führte lediglich zu einer Anreicherung des Produktes. Die Umkristallisation durch Gasphasendiffusion mit Toluol/Pentan blieb dagegen erfolglos. Aus dem Lösungsmittelgemisch Diethylether/Hexan fiel bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  ein Niederschlag aus, der jedoch nicht für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet war. Ein Einkristall für eine Röntgenstrukturanalyse wurde schließlich aus einer Lösung Hexan/Dichlormethan (5 mL/5 mL) erhalten.

<b>Rohausbeute</b>	486 mg
<b>Aussehen</b>	gelber Feststoff
<b>Summenformel</b>	$\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{O}_7\text{Ti}$
<b>Molekulargewicht</b>	569.25 g/mol



**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):**  $\delta = 8.11\text{--}8.06$  (m, 2H, 2''-H, 6''-H), 7.61–7.38 (m, 8H, 2'-H–6'-H, 3''-H–5''-H), 6.58 (s, 5H, Cp-H), 5.60 (s, 1H, 7-H), 5.30 (dd, 1H,  $^3J = 7.5$  Hz, 3-H), 5.15–5.04 (m, 3H, 1-H, 2-H, 6eq-H), 4.39–4.32 (m, 1H, 5-H), 3.98–3.92 (m, 1H, 4-H), 3.86–3.77 (m, 1H, 6ax-H), 3.42 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):**  $\delta = 168.0$  (C=O), 133.4, 130.0, 129.9, 129.4, 129.1, 128.7, 128.5, 128.4, 128.3, 128.3, 128.2, 128.1 (C1'–C6', C1''–C6''), 120.6, 120.3, 120.2, 119.8, 117.3 (CCp), 102.1 (C7), 98.2 (C1), 87.8 (C3), 73.8 (C5), 70.0 (C6), 62.7 (C4), 55.7 ( $\text{OCH}_3$ ).

**FAB-MS (NBA) (Rohprodukt):**  $m/z = 568$  ( $[\text{M}+1]^+$ , 2%), 533 ( $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ , 13%), 387 ( $[\text{M}-(\text{Cp}+2\text{Cl}+\text{Ti})]^+$ , 83%), 355 ( $[\text{M}-(\text{Cp}+2\text{Cl}+\text{Ti}+\text{CH}_3\text{O})]^+$ , 100%).

**Darstellung von Tetrachlorido- $1\kappa^2\text{Cl}$ , $2\kappa^2\text{Cl}$ -bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)- $1\kappa^5\text{C}$ , $2\kappa^5\text{C}$ -(methyl-4,6-O-benzyliden- $\alpha$ -D-allopyranosidato- $1\kappa\text{O}^3$ : $2\kappa\text{O}^2$ )dititan(IV)**

**( $[(\text{CpTiCl}_2)_2-\mu-(\alpha\text{-MeBnAlI})]$ , 14)**

Eine Lösung aus  $\alpha\text{-MeBnAlI}H_2$  (0.23 g, 0.81 mmol) in Dichlormethan (8 mL) wurde zu einer Lösung aus  $[\text{CpTiCl}_3]$  (0.35 g, 1.6 mmol) in Dichlormethan (8 mL) gegeben. Unter Rühren wurde  $\text{NEt}_3$  (0.6 mL, 4.3 mmol) in Dichlormethan (5 mL) zugetropft. Der Reaktionsansatz wurde 16 h unter Rückfluss gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in wenig Toluol aufgenommen (10 mL). Die Suspension wurde filtriert und der weiße Feststoff mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie als Triethylammoniumchlorid  $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{Cl}$

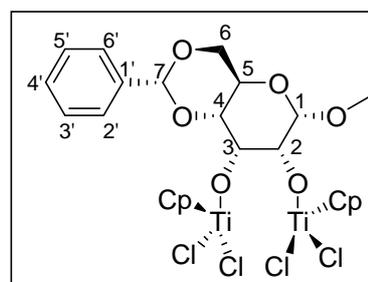
identifiziert Das Filtrat wurde auf 4 mL eingeeengt und mit Hexan überschichtet. An der Phasengrenze entstand ein Niederschlag, der abfiltriert wurde. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in wenig Toluol suspendiert und erhitzt bis eine klare Lösung entstand. Dann wurde Hexan über die Gasphase in die Lösung diffundiert. Es fiel ein gelber Feststoff aus. Die Lösung wurde dekantiert und im Kühlschrank aufbewahrt. Aus dieser Lösung kristallisierte das Produkt aus.

**Ausbeute** 0.20 g (0.31 mmol); 38%

**Aussehen** gelber Feststoff

**Summenformel**  $C_{24}H_{26}Cl_4O_6Ti_2$

**Molekulargewicht** 648.01 g/mol



**$^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ , 400 MHz):**  $\delta$  = 7.70–7.64 (m, 1H, 4'-H), 7.64–7.58 (m, 2H, 2'-H, 6'-H), 7.22–7.18 (m, 2H, 3'-H, 5'-H), 6.22 (s, 5H, Cp-H), 6.14 (s, 5H, Cp-H), 5.21 (s, 1H, 7-H), 4.81 (t, 1H,  $^3J_{3-H,4-H}$  = 2.8 Hz, 3-H), 4.54 (d, 1H,  $^3J_{1-H,2-H}$  = 4.0 Hz, 1-H), 4.34 (ddd, 1H,  $^3J$  = 5.0 Hz,  $^3J_{5-H,4-H}$  = 10.1 Hz, 5-H), 4.14 (dd, 1H,  $^3J_{6eq-H,5-H}$  = 5.2 Hz,  $^3J_{6eq-H,6ax-H}$  = 10.3 Hz, 6eq-H), 3.38–3.28 (m, 2H, 2-H, 6ax-H), 3.19 (s, 3H,  $OCH_3$ ), 2.86 (dd, 1H,  $^3J_{4-H,3-H}$  = 2.6 Hz,  $^3J_{4-H,5-H}$  = 9.6 Hz, 4-H) ppm.

**Elementanalyse:** Gefunden [%]: C, 50.1; H, 4.74. Berechnet [%] für  $C_{24}H_{26}Cl_4O_6Ti_2$  mit einem Molekül Toluol je Molekül der Verbindung (aus  $^1H$ -NMR- und Röntgenstrukturanalysen): C, 50.3; H, 4.63%.

## 7.5 Darstellung der chiralen Verbindung [(MCp) $_2$ TiMe $_2$ ]

### Darstellung von (–)-Menthylcyclopentadien (MCp, 15) [66] [67]

Entgastes (+)-Neomenthol (13.4 g, 85.9 mmol) wurde in THF (44 mL) gelöst. Zu dieser Vorlage wurde bei  $-20$  °C über einen Zeitraum von 35 min 1.6 M *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan (53.8 ml, 86.1 mmol) zugegeben. Der Reaktionsansatz wurde 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde eine Lösung aus *para*-Tosylchlorid (17.7 g, 90.5 mmol) in THF (44 mL) über einen Zeitraum von 30 min zum Reaktionsansatz gegeben und weitere 7 h bei einer Temperatur von  $-20$  °C gerührt. Danach wurde der farblose Reaktionsansatz bei einer Temperatur von  $-22$  °C über einen Zeitraum von 16 h gelagert. Parallel wurde Natriumhydrid (2.79 g, 111 mmol) in 40 mL THF suspendiert und unter

Kühlung auf 0 °C wurde Cyclopentadien (7.67 g, 116 mmol) über 15 min zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde der Ansatz auf RT erwärmt. Nach 16 h Rühren bei RT war die Lösung des Natriumcyclopentadienids zwar farblos, allerdings war in dem Ansatz noch Natriumhydrid suspendiert. Daraufhin wurde erneut Cyclopentadien (6.97 g, 105 mmol) zugegeben, worauf sich der Ansatz rot färbte und klar wurde. Diese Lösung wurde 3 h bei RT gerührt und zu dem inzwischen auf –5 °C erwärmten und über einen Zeitraum von 3 h temperierten Reaktionsansatz über einen Zeitraum von 75 min zugegeben. Der Reaktionsansatz wurde rot. Dann wurde der Ansatz weitere 6 h bei dieser Temperatur gerührt und anschließend auf RT erwärmt und über 15 h bei dieser Temperatur gerührt. Dabei fiel ein weißer Niederschlag aus. Anschließend wurde langsam Wasser (60 mL) zu dem Ansatz gegeben. Die wässrige Phase wurde mit 4 x 50 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde durch Vakuumdestillation gereinigt. Das Produkt war leicht mit (+)-Neomenthol verunreinigt. Es wurde jedoch ohne weitere Reinigung für folgende Reaktionen eingesetzt.

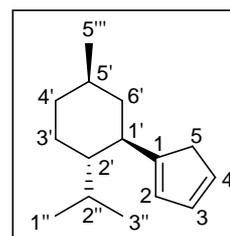
**Ausbeute** 9.84 g (48.2 mmol): 56% (Literatur: 64%)

**Aussehen** farbloses Öl

**Summenformel** C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>

**Molekulargewicht** 203.34 g/mol

**Siedepunkt** 43–44 °C, Druck 1 x 10<sup>-1</sup> mbar



**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):** δ = 6.49–6.47, 6.43–6.40, 5.98–5.97 (m, 3H, 2-H, 3-H, 4-H), 2.95–2.94 (m, 2H, 5-H), 2.44–2.33 (m, 1H, 1'-H), 1.79–0.95 (m, 9H, 2'-H–6'-H, 2''-H) 0.87 (d, <sup>3</sup>J<sub>5-H'',5-H</sub> = 6.4 Hz, 3H, 5'''-H), 0.82 (d, <sup>3</sup>J<sub>1''-H,2''-H</sub> = 6.9 Hz, 3H, 1''-H), 0.69 (d, <sup>3</sup>J<sub>3''-H,2''-H</sub> = 6.9 Hz, 3H, 3''-H) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):** δ = 133.5, 132.9, 126.4, 125.6 (C1–C4), 46.5 (C2'), 43.2 (C6'), 42.2 (C1'), 40.9 (C5), 35.3 (C3), 32.9 (C5'), 27.8 (C2''), 24.4 (C4'), 22.6 (C5'''), 21.6 (C1''), 15.3 (C3'') ppm.

**Darstellung von Dichlorido-bis[ $\eta^5$ ((1*R*,2*S*,5*R*)-5-methyl-2-(prop-2-yl)-cyclohex-1-yl)-cyclopentadienyl]titan(IV) ([ $(\text{MCp})_2\text{TiCl}_2$ ], 16) [62]**

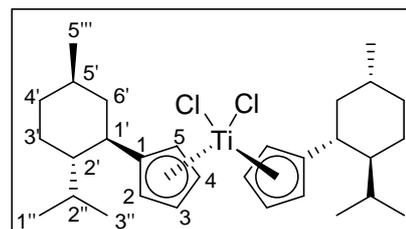
(–)-Menthylcyclopentadien (1.3 g, 6.1 mmol) wurde in THF (10 mL) vorgelegt. Bei  $-5\text{ }^\circ\text{C}$  wurde *n*-BuLi (3.8 mL, 6.1 mmol, 1.6 M) in THF (5 mL) zugetropft. Die farblose Lösung wurde rot. Die Lösung wurde langsam auf RT erwärmt und weitere 30 min gerührt. In einem zweiten Kolben wurde  $\text{TiCl}_4$  (0.57 g, 0.33 mL, 3.1 mmol) zu Diethylether (15 mL) gegeben. Dabei fielen sofort gelbe Kristalle aus. Durch Zugabe von weiteren 20 mL Diethylether entstand eine gelbe Lösung. Bei  $-5\text{ }^\circ\text{C}$  wurde die  $\text{Li}^+\text{MCp}^-$ -Lösung tropfenweise zu der  $\text{TiCl}_4$ -Lösung gegeben. Aus der gelben Lösung wurde eine dunkelorange-farbene Suspension. Der Reaktionsansatz wurde langsam auf RT erwärmt und 19 h bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wurde in *t*-Butylmethylether (15 mL) aufgenommen und filtriert. Der orangefarbene Feststoff wurde mit wenig Dichlormethan (10 mL) gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

**Ausbeute** 723 mg (1.38 mmol): 45% (Literatur: 69%)

**Aussehen** orangefarbener Feststoff

**Summenformel**  $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{Cl}_2\text{Ti}$

**Molekulargewicht** 525.46 g/mol



**$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):**  $\delta = 6.74$  (ddd,  $^3J_{3\text{-H},2\text{-H}} = ^3J_{3\text{-H},4\text{-H}} = 3.2\text{ Hz}$ ,  $^4J_{3\text{-H},5\text{-H}} = 2.2\text{ Hz}$ , 2H, 3-H),  $6.40$  (dd,  $^3J_{5\text{-H},4\text{-H}} = 4.6\text{ Hz}$ ,  $^4J_{5\text{-H},3\text{-H}} = 2.2\text{ Hz}$ , 2H, 5-H),  $6.29$  (ddd,  $^3J_{2\text{-H},3\text{-H}} = 4.4\text{ Hz}$ ,  $^4J_{2\text{-H},4\text{-H}} = 2.2\text{ Hz}$ , 2H, 2-H),  $6.19$  (dd,  $^3J_{4\text{-H},5\text{-H}} = ^3J_{4\text{-H},3\text{-H}} = 5.4\text{ Hz}$ ,  $^4J_{4\text{-H},2\text{-H}} = 2.8\text{ Hz}$ , 2H, 4-H),  $2.74$  (dt,  $^3J_{1'\text{-H},6'\text{ax-H}} = ^3J_{1'\text{-H},2'\text{-H}} = 11.3\text{ Hz}$ ,  $^3J_{1'\text{-H},6'\text{eq-H}} = 2.9\text{ Hz}$ , 2H, 1'-H),  $1.82\text{--}0.87$  (m, 18H, 2'-H–6'-H, 2''-H),  $0.89$  (d,  $^3J_{5''\text{-H},5'\text{-H}} = 6.4\text{ Hz}$ , 6H, 5''-H),  $0.85$  (d,  $^3J_{1''\text{-H},2''\text{-H}} = 6.8\text{ Hz}$ , 6H, 1''-H),  $0.79$  (d,  $^3J_{3''\text{-H},2''\text{-H}} = 7.0\text{ Hz}$ , 6H, 3''-H).

**Darstellung von Dimethyl-bis[ $\eta^5$ ((1*R*,2*S*,5*R*)-5-methyl-2-(prop-2-yl)-cyclohex-1-yl)cyclopentadienyl]titan(IV) ([ $(\text{MCp})_2\text{TiMe}_2$ ], 17)**

$[(\text{MCp})_2\text{TiCl}_2]$  (164 mg, 0.312 mmol) wurde in THF (20 mL) gelöst. Bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  wurde MeLi (0.49 mL, 0.780 mmol) in THF (5 mL) über 15 min zugetropft. Während des Zutropfens färbte sich die Lösung von rot zu gold-gelb. Die Lösung wurde langsam auf RT erwärmt und 19 h

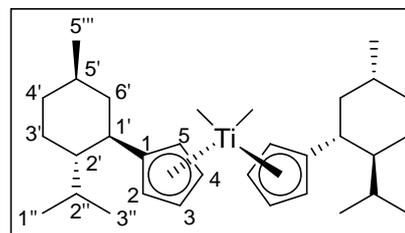
bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde in Hexan (10 mL) aufgenommen und das LiCl mittels Filtration entfernt.

**Ausbeute** 84 mg (0.17 mmol): 56%

**Aussehen** gelber Feststoff

**Summenformel**  $C_{32}H_{52}Ti$

**Molekulargewicht** 484.62 g/mol



**$^1H$  NMR ( $C_6D_6$ , 400 MHz):**  $\delta$  = 6.68 (dd,  $^3J_{3-H,2-H} = ^3J_{3-H,4-H} = 5.2$  Hz,  $^4J_{3-H,5-H} = 2.3$  Hz, 2H, 3-H), 6.49 (dd,  $^3J_{5-H,4-H} = 5.2$  Hz,  $^4J_{5-H,3-H} = 3.0$  Hz, 2H, 5-H), 5.33 (dd,  $^3J_{2-H,3-H} = 5.3$  Hz,  $^4J_{2-H,4-H} = 2.9$  Hz, 2H, 2-H), 5.05 (dd,  $^3J_{4-H,5-H} = ^3J_{4-H,3-H} = 4.8$  Hz,  $^4J_{4-H,2-H} = 2.3$  Hz, 2H, 4-H), 2.51 (dt,  $^3J_{1'-H,6'ax-H} = ^3J_{1'-H,2'-H} = 11.3$  Hz,  $^3J_{1'-H,6'eq-H} = 2.9$  Hz, 2H, 1'-H), 1.82–0.87 (m, 18H, 2'-H–6'-H, 2''-H), 0.89 (d,  $^3J_{5'''-H,5'-H} = 6.4$  Hz, 6H, 5'''-H), 0.85 (d,  $^3J_{1''-H,2''-H} = 6.8$  Hz, 6H, 1''-H), 0.79 (d,  $^3J_{3''-H,2''-H} = 7.0$  Hz, 6H, 3''-H), 0.22 (s, 6H, Ti-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ppm.

**$^{13}C$ -NMR ( $C_6D_6$ , 100 MHz):**  $\delta$  = 133.8 (C1) 118.1, 106.8 (C2–C4), 51.2 (C2'), 46.5 (C1', C3', C6'), 35.3 (C4'), 32.7 (C5'), 22.6 (C5'''), 21.7 (C1''), 19.8 (C2''), 15.7 (C3''), 5.2 (Ti-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ppm.

**Elementanalyse:** Gefunden [%]: C, 77.79; H, 10.59. Berechnet [%] für  $C_{32}H_{52}Ti$ : C, 79.31; H, 10.82%. Das LiCl konnte nicht vollständig abgetrennt werden.

## 7.6 Polymerisation von Ethylen mit Verbindung [(Cp\*TiCl)- $\mu$ -( $\beta$ -MeBnGlu)]<sub>2</sub>

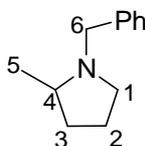
Die Katalysatorvorstufe **8** ( $2.5 \times 10^{-4}$  mmol) gelöst in Toluol (400 mL) wurde mit einem Überschuss MAO (400 mg) für die Polymerisationsreaktion aktiviert. Die Reaktion wurde für 15 min bei 45 °C in einem Reaktor durchgeführt. Ethylen (1 mol/L) wurde während dieser Zeit mit konstanter Geschwindigkeit eingeleitet. Das Molekulargewicht des entstandenen Polyethylens betrug  $6.6 \times 10^4$  g/mol. Für weitere Reaktionen wurde sowohl die Reaktionszeit und -temperatur, als auch die Konzentration des Ethylens variiert.

## 7.7 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur katalytischen intramolekularen Hydroaminierung im NMR-Maßstab

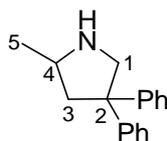
In dieser Vorschrift ist als Beispiel eine Reaktion mit einem Amin/Katalysator-Mol-Verhältnis von 10:1 aufgeführt.

Ein im Vakuum getrocknetes NMR-Röhrchen mit Youngventil wurde in einer Stickstoffatmosphäre mit der Katalysatorvorstufe, dem Aktivator ([PhNMe<sub>2</sub>H][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] oder B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>) (1 mmol, 10 mol%), dem entsprechenden sekundären Amin (10 mmol) und Toluol-d<sub>8</sub> oder Benzol-d<sub>6</sub> (0.7 mL) befüllt. Die Hydroaminierungsreaktionen mit primären Aminen wurden ohne Aktivator durchgeführt. Als interner Standard wurde Ferrocen zugegeben. Das Röhrchen wurde mit einem Teflonstopfen abgedichtet und der Ansatz auf eine bei dem jeweiligen Versuch angegebene Temperatur erhitzt. Die Reaktion wurde mittels <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie verfolgt. Für eine jeweilige Reaktion wurden die Daten unter konstanten Bedingungen erfasst (Anzahl der aufgenommenen Scans, Zeit, usw.). Nach Beendigung der Reaktion wurde das Gemisch in ein Schlenkrohr überführt und die dargestellten Heterocyclen wurden in einen zweiten Kolben destilliert (umkondensiert). Pentan (ca. 2–5 mL) und Moshers Säure (ca. 1 Äquivalent) wurden dazu gegeben und die Lösung 1 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde anschließend im Ölpumpenvakuum entfernt und der zurückgebliebene weiße Feststoff in CDCl<sub>3</sub> gelöst. Die Bestimmung des Enantiomerenüberschusses wurde mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt, um die beste Auflösung zu erzielen. Die Ausbeute wurde nicht bestimmt. In den Ansätzen ohne Ferrocen als interner Standard wurde der Umsatz nach der Umkondensation bestimmt.

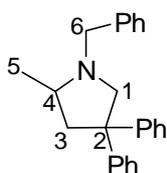
### **N-Benzyl-4-methylpyrrolidin (P4):**



**<sup>1</sup>H-NMR (Toluol-d<sub>8</sub>, 200 MHz):**  $\delta$  = 7.28–7.06 (m, 5H, Ph-H), 3.86 (d, 1H, <sup>2</sup>J<sub>6a-H,6b-H</sub> = 13.0 Hz, 6a-H), 2.88 (d, 1H, <sup>2</sup>J<sub>6b-H,6a-H</sub> = 13.0 Hz, 6b-H), 2.81–2.76 (m, 1H, 1a-H), 2.23–2.12 (m, 1H, 4a-H), 1.92–1.79 (m, 2H, 1b-H, 3a-H), 1.44–1.25 (m, 3H, 3b-H, 2-H), 1.03 (d, 3H, <sup>3</sup>J<sub>5-H,4-H</sub> = 5.9 Hz, 5-H).

**2,2-Diphenyl-4-methylpyrrolidin (P5):**

**<sup>1</sup>H-NMR (Toluol-*d*<sub>8</sub>, 200 MHz):**  $\delta$  = 7.14–6.93 (m, 10H, H-Ph), 3.46–3.38 (m, 1a-H), 3.28–3.24 (d, 1H, 1b-H), 2.36–2.27 (m, 2H, 3a-H, 4-H), 1.78–1.62 (m, 2H, 3b-H), 0.96 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>5-H, 4-H</sub> = 6.3 Hz, 3H, 5-H) ppm.

***N*-Benzyl-4-methyl-2,2-diphenylpyrrolidin (P8):**

**<sup>1</sup>H-NMR (Toluol-*d*<sub>8</sub>, 200 MHz):**  $\delta$  = 7.30–7.17 (m, 5H, Ph-H), 7.11–6.93 (m, 10H, Ph-H), 3.86 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>6a-H, 6b-H</sub> = 13.2 Hz, 1H, 6a-H), 3.60 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>1a-H, 1b-H</sub> = 9.9 Hz, 1H, 1a-H), 3.02 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>6b-H, 6a-H</sub> = 13.2 Hz, 1H, 6b-H), 2.71–2.57 (m, 3H, 1b-H, 3a-H, 4-H), 2.07 (m, 1H, 3b-H), 1.01 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>5-H, 4-H</sub> = 5.6 Hz, 3H, 5-H) ppm.

## 7.8 Sicherheitsdaten verwendeter Chemikalien [182]

<b>Substanz</b>	<b>R-Sätze</b> <b>S-Sätze</b>	<b>Gefahrensymbole</b>
Aceton	R: 11-36-66-67 S: 9-16-26	F+, Xn
Benzaldehyddimethylacetal	R: 22	Xn
Benzol-d <sub>6</sub>	R: 45-46-11-36/38-48/23/24/25-65 S: 53-45	T, F
Benzoylchlorid	R: 34 S: 26-45	C
Benzylamin	R: 21/22-34 S: 26-36/37/39-45	C
Brom-4-penten	R: 10-36/37/38 S: 23-24/25	Xi
n-Butyllithium	R: 11-15-17-34-48/20 S: 16-26-36/37/39-43	F, C
Calciumhydrid	R: 15 S: 7/8-24/25-43.6	F
Chloroform-d <sub>1</sub>	R: 22-38-40-48/20/22 S: 36/37	Xn
Diethylether	R: 12-19-22-66-67 S: 9-16-25-33	F+, Xn
Dichlormethan	R: 40 S: 23.2-24/25-36/37	Xn
Essigsäureanhydrid	R: 10-34 S: 26-45	C
Hexan	R: 11-38-48/20-51/53-62-65-67 S: 9-16-29-33-36/37-61-62	F, Xn, N
Hydrazin-Monohydrat	R: 45-23/24/25.1-34-43 S: 53.1-45	C, T
Kalium	R: 14/15-34 S: 5.3-8-43.6-45	F, C

---

Kaliumhydrid	R: 11-14/15-34 S: 16-26-27-36/37/39-45	F, C
Methanol	R: 11-23/24/25-39/23/24/25 S: 7-16-36/37-45	F, T
2-Methoxyethanol	R: 60-61-10-20/21/22 S: 53-45	T
Methylamin 33% in Ethanol	R: 11-20/22-34 S: 16-26-29-37-36/37/39-45	F, C
Natrium	R: 14/15-34 S: 5.3-8-43.7-45	F, C
Natriumborhydrid	R: 15-24/25-34 S: 22-26-36/37/39-43-45	F, T
Natriumhydrid	R: 15 S: 24/25-43-7/8	F
(+)-Neomenthol	R: 37/38-41 S: 26-36	Xi
Pentan	R: 12-51/53-65-66-67 S: 9-16-29-33-61-62	F+, Xn, N
Tetrafluorborsäure 54% in Diethylether	R: 34 S: 26-27-36/37/39-45	C
Tetrahydrofuran	R: 11-20 S: 16-25-29-33	F, Xn
Titanocendichlorid	R: 20/22	Xn
Titantetrachlorid	R: 14-34-36/37 S: 7/8-26-45	C
Toluol	R: 11-20 S: 16-25-29-33	F, Xn
<i>p</i> -Toluolsulfonsäure	R: 36/37/38 S: 26-37	Xi
Triethylamin	R: 11-20/21/22-35 S: 3-16-26-29-36/37/39-45	F, C
Triethylorthoformat	R: 11-36 S: 9-16-26	F, Xi

---

## 8 Literatur

- [1] D. Oertel, *Industrielle stoffliche Nutzung nachwachsender Rohstoffe*, Sachstandsbericht zum Monitoring Nachwachsende Rohstoffe, Büro für Technikfolgen-Abschätzung beim deutschen Bundestag, **2007**.
- [2] M. Diéguez, C. Claver, O. Pàmies, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 4621–4634.
- [3] M. Diéguez, O. Pàmies, C. Claver, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3189–3215.
- [4] L. Jessen, E. T. K. Haupt, J. Heck, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3791–3797.
- [5] P. Klüfers, T. Kunte, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4356–4358; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4210–4212.
- [6] J.-F. Verchère, S. Chapelle, F. Xin, D. C. Crans, *Prog. Inorg. Chem.* **1998**, *47*, 837–945.
- [7] D. J. Ramón, M. Yus, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2126–2208.
- [8] W. Kaminsky, H. Sinn (Eds.), *Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization*, Springer Verlag Berlin/Heidelberg, **1988**.
- [9] J. Lehmann, *Kohlenhydrate*, 2. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, **1996**.
- [10] Yu. E. Alekseev, A. D. Garnovskii, Yu. A. Zhdanov, *Russ. Chem. Rev.* **1998**, *67*, 649–669.
- [11] M. Riediker, R. O. Duthaler, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 488–490; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 494–495.
- [12] D. Steinborn, H. Junicke, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 4283–4317.
- [13] M. Andrews, E. Voss, G. Gould, W. Klooster, T. Koetzle, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5730–5740.
- [14] B. Rosenberg, L. VanCamp, J. E. Trosko, V. H. Mansour, *Nature* **1969**, *222*, 385–386.
- [15] D. Steinborn, H. Junicke, C. Bruhn, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2803–2805; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2686–2688.
- [16] H. Junicke, C. Bruhn, D. Ströhl, R. Kluge, D. Steinborn, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4603–4606.
- [17] H. Junicke, C. Bruhn, D., R. Kluge, A. Serianni, D. Steinborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6232–6241.
- [18] P. Klüfers, T. Kunte, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2013–2018.
- [19] T. Allscher, X. Kästle, G. Kettenbach, P. Klüfers, T. Kunte, *Chem. Asian. J.* **2007**, *2*, 1037–1045.
- [20] P. Klüfers, O. Krotz, M. Oßberger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1919–1923.
- [21] B. Meyer zu Berstenhorst, G. Erker, G. Kehr, R. Fröhlich, *Dalton Trans.* **2006**, 3200–3203.
- [22] G. Erker, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 1187–1197.
- [23] J.-S. You, M.-Y. Shao, H.-M. Gau, *Organometallics* **2000**, *19*, 3368–3373.

- [24] M. Diéguez, A. Ruiz, C. Claver, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3796–3801.
- [25] M. Diéguez, O. Pàmies, A. Ruiz, C. Claver, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 827–833.
- [26] M. Diéguez, O. Pàmies, A. Ruiz, C. Claver, *Tetrahedron: Asymmetry* **2002**, 83–86.
- [27] E. Raluy, C. Claver, O. Pàmies, M. Diéguez, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 49–52.
- [28] Y. Mata, C. Claver, M. Diéguez, O. Pàmies, *Tetrahedron: Asymmetry* **2006**, *17*, 3282–3287.
- [29] R. Rios, M. A. Pericàs, A. Moyano, M. A. Maestro, J. Mahía, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1205–1208.
- [30] R. Rios, S. Paredes, M. A. Pericàs, A. Moyano, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 358–362.
- [31] L. Jessen, *Dissertation*, Universität Hamburg, **2000**.
- [32] D. Küntzer, *Diplomarbeit*, Universität Hamburg, **2004**.
- [33] M. E. Evans, *Carbohydr. Res.* **1972**, *21*, 473–475.
- [34] R. Albert, K. Dax, R. Pleschko, A. E. Stutz, *Carbohydr. Res.* **1985**, *137*, 282–290.
- [35] M. E. Thibault, T. L. L. Closson, S. C. Manning, P. W. Dibble, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8373–8378.
- [36] H. Wang, J. She, L.-H. Zhang, X.-S. Ye, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 5774–5777.
- [37] T. Maki, F. Iwasaki, Y. Matsumura, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 5601–5604.
- [38] X-A. Lu, C-H. Chou, C-C. Wang, S-C. Hung, *Synlett.* **2003**, *9*, 1364–1366.
- [39] J. Janson, B. Lindberg, *Acta Chem. Scand.* **1959**, *13*, 138–143.
- [40] S. Koto, N. Morishima, K. Takenaka, K. Kanemitsu, N. Shimoura, M. Kase, S. Kojiro, T. Nakamura, T. Kawase, S. Zen, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 3549–3566.
- [41] Y. Kondo, F. Takao, *Can. J. Chem.* **1973**, *51*, 1476–1481.
- [42] Y. Kondo, *Carbohydr. Res.* **1973**, *30*, 386–389.
- [43] B. Bachand, F. Bélanger-Gariépy, J. D. Wuest, *Organometallics* **1990**, *9*, 2860–2862.
- [44] D. Küntzer, L. Jessen, J. Heck, *Chem. Commun.* **2005**, 5653–5655.
- [45] Die Namen der dargestellten Organometallverbindungen wurden anhand der IUPAC Vorschläge festgelegt: N. G. Connelly, T. Damus, R. M. Hartshorn, A. T. Hutton (Eds.), *Nomenclature of Inorganic Chemistry*, IUPAC Recommendations, RSC Publishing, **2005**.
- [46] M. Mena, P. Royo, R. Serrano, *Organometallics* **1989**, *8*, 476–482.
- [47] R. Poli, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 509–551.
- [48] M. A. Esteruelas, L. A. Oro, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 577–588.
- [49] H. Büten Schön, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1527–1565.
- [50] Y. Qian, J. Huang, M. D. Bala, B. Lian, H. Zhang, H. Zhang, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2633–2690.
- [51] P. J. W. Deckers, B. Hessen, J. H. Teuben, *Organometallics* **2002**, *21*, 5122–5135.

- [52] M. A. Esteruelas, A. M. López, A. C. Mateo, E. Oñate, *Organometallics* **2006**, *25*, 1448–1460.
- [53] U. Thewalt, B. Honold, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *348*, 291–303.
- [54] H. Ma, Y. Zhang, B. Chen, J. Huang, Y. Qian, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 1817–1824.
- [55] Y. Qian, H. Zhang, J. Zhou, W. Zhao, X. Sun, J. Huang, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *208*, 45–54.
- [56] B. Lian, Y. Qian, W. Zhou, J. Huang, *Appl. Organomet. Chem.* **2005**, *19*, 621–626.
- [57] Y. Pérez, S. Mornate-Zarzero, I. del Hierro, I. Sierra, I. López-Solera, M. Monari, M. Fajardo, A. Otero, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *698*, 3492–3500.
- [58] P. R. Muddasani, B. Bernet, A. Vasella, *Helv. Chim. Acta* **1994**, *77*, 334–350.
- [59] L. Jessen, *Diplomarbeit*, Universität Hamburg, **1997**.
- [60] D. Küntzer, S. Tschersich, J. Heck, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **2007**, *633*, 43–45.
- [61] M. R. Gagné, L. Brard, V. P. Conticello, M. A. Giardello, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **1992**, *11*, 2003–2005.
- [62] A. Gansäuer, S. Narayan, N. Schiffer-Ndene, H. Bluhm, J. E. Oltra, J. M. Cuerva, A. Rosales, M. Nieger, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 2327–2331.
- [63] K. Daasbjerg, H. Svith, S. Grimme, M. Gerenkamp, C. Mück-Lichtenfeld, A. Gansäuer, A. Barchuk, F. Keller, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2095–2098; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2041–2045.
- [64] H. U. Blaser, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 935–952.
- [65] (a) R. Lai, S. Martin, *Tetrahedron: Asymmetry* **1996**, *7*, 2783–2786; (b) R. Lai, S. Martin, R. Touret, *Dalton. Trans.* **2006**, 3478–3484.
- [66] E. Cesarotti, H. B. Kagan, R. Goddard, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *162*, 297–309.
- [67] M. A. Giardello, V. P. Conticello, L. Brard, M. Sabat, A. L. Rheingold, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10212–10240.
- [68] A. Gansäuer, H. Bluhm, M. Pierobon, M. Keller, *Organometallics* **2001**, *20*, 914–919.
- [69] S. C. Ngo, P. J. Toscano, J. T. Welch, *Helv. Chim. Acta* **2002**, *85*, 3366–3382.
- [70] R. O Duthaler, A. Hafner, P. L. Alsters, P. Rothe-Streit, G. Rihs, *Pure & Appl. Chem.* **1992**, *64*, 1897–1910.
- [71] (a) Ch. Elschenbroich, *Organometallicchemie*, Teubner Stuttgart, **2005**. (b) J. Zeysing, *Dissertation*, Universität Hamburg **1975**.
- [72] P. Pino, R. Mülhaupt, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 869–887; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 857–975.
- [73] C. Beermann, H. Bestian, *Angew. Chem.* **1959**, *71*, 618–623.
- [74] Y. Morino, H. Uehara, *J. Chem. Phys.* **1966**, *45*, 4543–4550.

- [75] G. Allegra, P. Ganis, *Atti Acad. Nazl. Lincei, Rend., Classe Sci. Fis., Mat. Nat.* **1962**, 33, 438–449.
- [76] M. T. Reetz: *Organotitanium Reagents in Organic Synthesis*, Springer Verlag, Berlin/Heidelberg, **1986**.
- [77] A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, S1–S83.
- [78] N. H. Buttrus, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, J. G. Stamper, A. C. Sullivan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 969–970.
- [79] L. John, J. Utko, L. B. Jerzykiewicz, P. Sabota, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 9131–9133.
- [80] G. Erker, S. Dehnicke, M. Rump, C. Krüger, S. Werner, M. Nolte, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1371–1373; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1349–1351.
- [81] A. Dormond, T. Kolavudh, J. Tirouflet, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 164, 317–327.
- [82] G. S. Herrmann, H. G. Alt, U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 399, 83–92.
- [83] G. S. Herrmann, H. G. Alt, U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 393, 83–95.
- [84] R. O. Duthaler, A. Hafner, P. L. Alsters, G. Bold, G. Rihs, P. Rothe-Streit, B. Wyss, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, 222, 95–113.
- [85] Q-L. Wu, Q. Su, L. Ye, B. Li, Y. Mu, *Acta Cryst.* **2007**, E63, m1158–m1159.
- [86] R. Fandos, B. Gallego, A. Otero, A. Rodríguez, M. José Ruiz, P. Terreros, *Dalton Trans.* **2007**, 871–877.
- [87] 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.
- [88] J. C. Huffman, K. G. Moloy, J. A. Marsella, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 3009–3014.
- [89] R. Fandos, J. H. Teuben, *Organometallics* **1991**, 10, 1637–1639.
- [90] L. D. Durfee, S. L. Latesky, I. P. Rothwell, J. C. Huffman, K. Folting, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 4569–4573.
- [91] H-M. Gau, C-S. Lee, C-C. Lin, M-K. Jiang, Y-C. Ho, C-N. Kuo, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 2936–2941.
- [92] S. Tschersich, *Diplomarbeit*, Universität Hamburg, **2007**.
- [93] D. Clark, D. Click, S. Grumbine, B. Scott, J. Watkin, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 6237–6243.
- [94] H. Köpf, P. Köpf-Maier, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 509–512; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, 18, 477–478.
- [95] M. Guo, H. Sun, S. Bihari, J. A. Parkinson, R. O. Gould, S. Parsons, P. J. Sadler, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 206–215.
- [96] G. Lümme, H. Sperling, H. Luboldt, T. Otto, H. Rübber, *Cancer Chemother. Pharmacol.* **1998**, 42, 415–417.
- [97] L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1253–1345.

- [98] R. Jamjah, G. H. Zohuri, M. Masnadi, S. Ahmadjo, M. Nekomanesh, *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *101*, 2216–2221.
- [99] E. Haak, I. Bytschkov, S. Doye, *Angew Chem.* **1999**, *111*, 3584–3586; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3389–3391.
- [100] T. Tsubomura, M. Ogawa, S. Yano, K. Kobayashi, T. Sakurai, S. Yoshikawa, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2622–2626.
- [101] I. Berger, A. A. Nazarov, C. G. Hartinger, M. Groessl, S-M. Valiahdi, M. A. Jakupec, B. K. Keppler, *ChemMedChem* **2007**, *2*, 505–514.
- [102] Y. Chen, M. J. Heeg, P. G. Braunschweiger, W. Xie, P. G. Wang, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1882–1884; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1768–1769.
- [103] I. K. Yan, M. Melchart, A. Habtemariam, P. J. Sadler, *Chem. Commun.* **2005**, 4764–4776.
- [104] O. R. Allen, A. L. Gott, J. A. Hartley, J. M. Hartley, R. J. Knox, P. C. McGowan, *Dalton Trans.* **2007**, 5082–5090.
- [105] K. Strohfeltdt, H. Müller-Bunz, C. Pampillón, N. J. Sweeney, M. Tacke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4621–4628.
- [106] C. Pampillón, J. Claffey, M. Hogan, M. Tacke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 1695–1700.
- [107] C. Pampillón, J. Claffey, M. Hogan, M. Tacke, *Biometals* **2008**, *21*, 197–204.
- [108] F. Saczewski, P. Reszka, M. Gdaniec, R. Grünert, P. J. Bednarski, *J. Med. Chem.* **2004**, *47*, 3438–3449.
- [109] C. Cui, H. Kakeya, G. Okada, R. Onose, M. Ubukata, I. Takahashi, K. Isono, H. Osada, *J. Antibiot.* **1995**, *48*, 1382–1384.
- [110] K. M. Depew, S. J. Danishefsky, N. Rosen, L. Sepp-Lorenzino, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12463–12464.
- [111] T. Gan, J. M. Cook, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 1301–1304.
- [112] S. Zhao, K. S. Smith, A. M. Deveau, C. M. Dieckhaus, M. A. Johnson, T. L. Macdonald, J. M. Cook, *J. Med. Chem.* **2002**, *45*, 1559–1562.
- [113] Plastics Europe Deutschland, WG Statistics and Market Research, **2004**.
- [114] K. Ziegler, H. Breil, E. Holzkamp, Patent DE 973626, **1953**.
- [115] J. P. Hogan, R. L. Banks, Phillips Petroleum, Patent US 2825721, **1958**.
- [116] H. Sinn, W. Kaminsky, H. J. Vollmer, R. Woldt, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 396–402; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 390–392.
- [117] A. Andresen, H. G. Cordes, J. Herwig, W. Kaminsky, A. Merck, R. Mottweiler, J. Pein, H. Sinn, H. J. Vollmer, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 689–690; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 630–632.
- [118] E. Y-X. Chen, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391–1434.
- [119] X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10015–10031.

- [120] G. G. Hlatky, H. W. Turner, R. R. Eckman, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2728–2729.
- [121] (a) J. A. M. Canich, Eur. Pat. Appl. 420436 A1, **1991**. (b) J. A. M. Canich, Eur. Pat. Appl. WO9313140, **1993**.
- [122] A. L. McKnight, R. M. Waymouth, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2587–2598.
- [123] K. Nomura, N. Naga, M. Miki, K. Yanagi, A. Imai, *Organometallics* **1998**, *17*, 2152–2154.
- [124] B. Tieke, *Makromolekulare Chemie: Eine Einführung*, VCH-Verlag, Weinheim, **2005**.
- [125] T. Watanabe, T. Wada, S. Machi, M. Takehisa, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Lett.* **1972**, *10*, 741–745.
- [126] W. Kaminsky, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 3911–3921.
- [127] J. R. Malpass, in *Comprehensive Organic Chemistry*, Vol. 2, Eds. D. Barton, W. D. Ollis, Pergamon Press, Oxford, **1979**.
- [128] J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 4th Edition, Wiley, New York, **1992**.
- [129] K. C. Hultsch, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 367–391.
- [130] M. E. Jung, in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 4, Eds. B. M. Trost, I. Fleming, Pergamon Press, Oxford, **1991**.
- [131] C. G. Hartung, C. Breindl, A. Tillack, M. Beller, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 5157–5162.
- [132] B. Schlummer, J. F. Hartwig, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1471–1474.
- [133] M. Utsunomiya, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14286–14287.
- [134] K. Li, K. K. Hii, *Chem. Commun.* **2003**, 1132–1133.
- [135] L. Fadini, A. Togni, *Chem. Commun.* **2003**, 30–31.
- [136] T. Shimada, Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12670–12671.
- [137] (a) D. V. Gribkov, K. C. Hultsch, F. Hampel, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3748–3759. (b) S. Hong, T. J. Marks, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 673–686. (c) J.-S. Ryu, G. Y. Li, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12584–12605. (d) S. Hong, S. Tian, M. V. Metz, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14768–14783. (e) D. V. Gribkov, K. C. Hultsch, F. Hampel, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4796–4810. (f) P. N. O’Shaughnessy, P. D. Knight, C. Morton, K. M. Gillespie, P. Scott, *Chem. Commun.* **2003**, 1770–1771. (g) Y. K. Kim, T. Livinghouse, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3793–3799; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3645–3647. (h) V. M. Arredondo, F. E. McDonald, T. J. Marks, *Organometallics* **1999**, *18*, 1949–1960. (i) M. R. Gagné, L. Brard, V. P. Conticello, M. A. Giardello, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **1992**, *11*, 2003–2005.
- [138] A. Bayer, L. Hansen, O. Gautun, *Tetrahedron: Asymmetry* **2002**, 2407–2415.
- [139] S. B. Amin, T. J. Marks, *Organometallics* **2007**, *26*, 2960–2963.
- [140] S. W. Ewart, M. C. Baird, *Top. Catal.* **1999**, *7*, 1–8.
- [141] I. Bytschkov, S. Doye, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 935–946.

- [142] (a) P. J. Walsh, A. M. Baranger, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1708–1719. (b) A. M. Baranger, P. J. Walsh, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2753–2763.
- [143] F. Pohlki, S. Doye, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2361–2364; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2305–2308.
- [144] A. Heutling, S. Doye, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1961–1964.
- [145] I. Bytschkov, S. Doye, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 4411–4418.
- [146] (a) P. L. McGrane, M. Jensen, T. Livinghouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5459–5460. (b) P. L. McGrane, T. Livinghouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11485–11489.
- [147] P. L. McGrane, T. Livinghouse, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1323–1324.
- [148] P. D. Knight, I. Munslow, P. N. O’Shaughnessy, P. Scott, *Chem. Commun.* **2004**, 894–895.
- [149] H. Kim, P. H. Lee, T. Livinghouse, *Chem. Commun.* **2005**, 5205–5207.
- [150] D. V. Gribkov, K. C. Hultsch, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5659–5663; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5542–5546.
- [151] H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mühlhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255–1283; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143–1170.
- [152] R. B. Grossman, W. M. Davis, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2321–2322.
- [153] A. D. Sadow, T. D. Tilley, *Organometallics* **2003**, *22*, 3577–3585.
- [154] D. V. Gribkov, *Dissertation*, Universität Erlangen, **2005**.
- [155] C. Müller, C. Loos, N. Schulenberg, S. Doye, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 2499–2503.
- [156] M. C. Wood, D. C. Leitch, C. S. Yeung, J. A. Kozak, L. L. Schafer, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 358–362; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 354–358.
- [157] J. A. Bexrud, J. D. Beard, D. C. Leitch, L. L. Schafer, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1959–1962.
- [158] D. A. Watson, M. Chiu, R. G. Bergman, *Organometallics* **2006**, *25*, 4731–4733.
- [159] C. F. Bender, R. A. Widenhoefer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1070–1071.
- [160] (a) R. M. Beesley, C. K. Ingold, J. F. Thorpe, *J. Chem. Soc.* **1915**, *107*, 1080–1106. (b) J. Kaneti, A. J. Kirby, A. H. Koedjikov, I. G. Pojarlieff, *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 1098–1103.
- [161] M. R. Gagné, S. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 275–294.
- [162] U. M. Stehling, K. M. Stein, M. R. Kesti, R. M. Waymouth, *Macromolecules* **1998**, *31*, 2019–2027.
- [163] J. S. Johnson, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2923–2924.
- [164] S. Doye, Vortrag, Universität Hamburg, **2007**.
- [165] H-J. Gais, P. R. Bruns, G. Raabe, R. Hainz, M. Schleusner, J. Runsink, G. S. Babu, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6617–6631.

- [166] J. Vela, S. Vaddadi, T. R. Cundari, J. M. Smith, E. A. Gregory, R. J. Lachicotte, C. J. Flaschenriem, P. L. Holland, *Organometallics* **2004**, *23*, 5226–5239.
- [167] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Umgearbeitete Auflage, Band III, Ferdinand Enke Verlag Stuttgart, **1981**.
- [168] *Organikum*, 20. Auflage, Wiley-VCH-Weinheim, **1999**.
- [169] R. Burger, P. Bigler, *J. Magn. Res.* **1998**, *135*, 529–534.
- [170] Bruker Industrial Automation, SAINT 6.02, Program for data reduction, **2000**.
- [171] SADBS, Program for area detector absorption corrections, Siemens Analytical X-Ray Instruments.
- [172] G. Sheldrick, SHELXTL-NT V 5.1, Bruker Crystallographic Research Systems, Bruker Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA, **1997**.
- [173] G. Sheldrick, SHELXS-97, Program for crystal structure refinement, Universität Göttingen, **1997**.
- [174] G. Sheldrick, SHELXL-97, Program for crystal structure refinement, Universität Göttingen, **1997**.
- [175] L. J. Farrugia, ORTEP-3 for Windows, V 1.08, University of Glasgow, **2005**.
- [176] A. M. Cardoso, R. J. H. Clark, S. Moorhouse, *Dalton Trans.* **1980**, 1156–1160.
- [177] G. Rabe, H. W. Roesky, D. Stalke, F. Pauer, G. M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *403*, 11–19.
- [178] G. H. Llinás, M. Mena, F. Palacios, P. Royo, R. Serrano, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *340*, 37–40.
- [179] D. Grohs, *Diplomarbeit*, Universität Hamburg, **2002**.
- [180] K. Matsuoka, S-I. Nishimura, Y. C. Lee, *Carbohydr. Res.* **1995**, *276*, 31–42.
- [181] A. Lipták, A. Borbás, L. Jánossy, L. Szilágyi, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 4949–4953.
- [182] W. Baden, *Merck Chemikalien, Reagenzien*, Darmstadt **2006**.

## 9 Anhang

### 9.1 Kristallographische Daten

#### 9.1.1 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\beta\text{-MeBnGlu})]_2$ (8)

Summenformel	$\text{C}_{48}\text{H}_{64}\text{Cl}_2\text{O}_{12}\text{Ti}_2$	
Molmasse	999.69	
Messtemperatur	153(2) K	
Wellenlänge	71.073 pm	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	$P2_12_12_1$	
Zelldimensionen	$a = 818.50(5)$ pm	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 2158.68(12)$ pm	$\beta = 90^\circ$
	$c = 3046.24(17)$ pm	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$5.3823(5)$ nm <sup>3</sup>	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Dichte (berechnet)	1.234 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.450 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	2104	
Flack	-0.01(3)	
Kristallgröße	0.20 x 0.15 x 0.10 mm <sup>3</sup>	
Gemessener $\theta$ -Bereich	1.89 bis 26.00°	
Indexbereich	$-10 \leq h \leq 10, -26 \leq k \leq 26, -37 \leq l \leq 37$	
Anzahl gemessener Reflexe	59559	
Symmetrieunabhängige Reflexe	10566 [R(int) = 0.1567]	
Vollständigkeit bis $\theta = 26.00^\circ$	99.9%	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an $F^2$	
Daten / Unterdrückung / Parameter	10566 / 0 / 654	
Goodness of Fit an $F^2$	0.683	
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0450, wR2 = 0.0567$	
R-Werte (insgesamt)	$R1 = 0.1289, wR2 = 0.0709$	
Restelektronendichte (max. und min.)	288 und -260 e.nm <sup>-3</sup>	
CCDC-Nummer	274863	

9.1.2 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von  $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\beta\text{-MeNapGlu})]_2$  (9)

Summenformel	$\text{C}_{56}\text{H}_{66}\text{Cl}_2\text{O}_{12}\text{Ti}_2 \times 2(\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2)$	
Molmasse	1267.64	
Messtemperatur	153(2) K	
Wellenlänge	71.073 pm	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	$P2_12_12$	
Zelldimensionen	$a = 1484.15(9)$ pm	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 2532.03(16)$ pm	$\beta = 90^\circ$
	$c = 804.38(5)$ pm	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$3.0228(3)$ nm <sup>3</sup>	
Formeleinheiten pro Zelle Z	2	
Dichte (berechnet)	1.393 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	$0.588$ mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1320	
Flack	0.00(4)	
Kristallgröße	0.8 x 0.17 x 0.12 mm <sup>3</sup>	
Gemessener $\theta$ -Bereich	2.11 bis 27.50°	
Indexbereich	$-18 \leq h \leq 18, -32 \leq k \leq 32, -10 \leq l \leq 10$	
Anzahl gemessener Reflexe	36490	
Symmetrieunabhängige Reflexe	6875 [R(int) = 0.0846]	
Vollständigkeit bis $\theta = 27.50^\circ$	99.5%	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an $F^2$	
Daten / Unterdrückung / Parameter	6875 / 0 / 358	
Goodness of Fit an $F^2$	1.058	
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0625, wR2 = 0.1598	
R-Werte (insgesamt)	R1 = 0.0684, wR2 = 0.1651	
Restelektronendichte (max. und min.)	1089 und $-775$ e.nm <sup>-3</sup>	
CCDC-Nummer	275215	

### 9.1.3 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $[(\text{Cp}^*\text{Ti}-\mu-(\alpha\text{-MEBnGlu}))_2\mu\text{-O}]$ (11)

Summenformel	$\text{C}_{52}\text{H}_{70}\text{O}_{15}\text{Ti}_2$	
Molmasse	1030.88	
Messtemperatur	153(2) K	
Wellenlänge	71.073 pm	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	$P2_12_12_1$	
Zelldimensionen	$a = 997.61(11)$ pm	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 2159.9(2)$ pm	$\beta = 90^\circ$
	$c = 2421.4(3)$ pm	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$5.2176(10)$ nm <sup>3</sup>	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Dichte (berechnet)	$1.312$ Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	$0.372$ mm <sup>-1</sup>	
F(000)	2184	
Flack	0.022(14)	
Kristallgröße	0.34 x 0.31 x 0.19 mm <sup>3</sup>	
Gemessener $\theta$ -Bereich	1.89 bis 27.50°	
Indexbereich	$-12 \leq h \leq 12, -27 \leq k \leq 27, -31 \leq l \leq 31$	
Anzahl gemessener Reflexe	61738	
Symmetrieunabhängige Reflexe	11920 [R(int) = 0.0778]	
Vollständigkeit bis $\theta = 27.50^\circ$	99.9%	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an $F^2$	
Daten / Unterdrückung / Parameter	11920 / 0 / 634	
Goodness of Fit an $F^2$	0.881	
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0386, wR2 = 0.0658	
R-Werte (insgesamt)	R1 = 0.0612, wR2 = 0.0705	
Restelektronendichte (max. und min.)	369 und $-255$ e.nm <sup>-3</sup>	

9.1.4 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von  $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})\text{-}\mu\text{-(}\alpha\text{-MEBnGlu)}]_2$  (12)

Summenformel	$\text{C}_{52}\text{H}_{70}\text{Cl}_2\text{O}_{14}\text{Ti}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_8$	
Molmasse	1177.91	
Messtemperatur	153(2) K	
Wellenlänge	71.073 pm	
Kristallsystem	Trigonal	
Raumgruppe	$P3_21$	
Zelldimensionen	$a = 1169.45(6)$ pm	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 1169.45(6)$ pm	$\beta = 90^\circ$
	$c = 3943.3(3)$ pm	$\gamma = 120^\circ$
Volumen	4.6704(5) nm <sup>3</sup>	
Formeleinheiten pro Zelle Z	3	
Dichte (berechnet)	1.256 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.402 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1866	
Flack	0.01(3)	
Kristallgröße	0.43 x 0.34 x 0.31 mm <sup>3</sup>	
Gemessener $\theta$ -Bereich	2.54 bis 27.49°	
Indexbereich	-15 $\leq$ h $\leq$ 15, -15 $\leq$ k $\leq$ 15, -51 $\leq$ l $\leq$ 51	
Anzahl gemessener Reflexe	56110	
Symmetrieunabhängige Reflexe	7136 [R(int) = 0.0540]	
Vollständigkeit bis $\theta = 27.50^\circ$	99.8%	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F <sup>2</sup>	
Daten / Unterdrückung / Parameter	7136 / 3 / 399	
Goodness of Fit an F <sup>2</sup>	0.968	
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0475, wR2 = 0.1170	
R-Werte (insgesamt)	R1 = 0.0593, wR2 = 0.1228	
Restelektronendichte (max. und min.)	462 und -309 e.nm <sup>-3</sup>	

9.1.5 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [CpTiCl<sub>2</sub>( $\alpha$ -MeBzBnGlu)] (13)

Summenformel	C <sub>26</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Ti	
Molmasse	569.25	
Messtemperatur	153(2) K	
Wellenlänge	71.073 pm	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	
Zelldimensionen	a = 894.99(6) pm	$\alpha = 90^\circ$
	b = 1255.31(9) pm	$\beta = 90^\circ$
	c = 4641.4(3) pm	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	5.2146(6) nm <sup>3</sup>	
Formeleinheiten pro Zelle Z	8	
Dichte (berechnet)	1.450 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.577 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	2352	
Flack	0.010(17)	
Kristallgröße	0.48 x 0.17 x 0.10 mm <sup>3</sup>	
Gemessener $\theta$ -Bereich	1.75 bis 27.50°	
Indexbereich	-11 ≤ h ≤ 11, -16 ≤ k ≤ 16, -60 ≤ l ≤ 60	
Anzahl gemessener Reflexe	63223	
Symmetrieunabhängige Reflexe	11962 [R(int) = 0.0737]	
Vollständigkeit bis $\theta = 27.50^\circ$	99.9%	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F <sup>2</sup>	
Daten / Unterdrückung / Parameter	11962 / 0 / 651	
Goodness of Fit an F <sup>2</sup>	0.788	
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0424, wR2 = 0.0585	
R-Werte (insgesamt)	R1 = 0.0780, wR2 = 0.0640	
Restelektronendichte (max. und min.)	630 und -517 e.nm <sup>-3</sup>	

9.1.6 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von  $[(\text{CpTiCl}_2)_2-\mu-(\alpha\text{-MeBnAlI})]$  (14)

Summenformel	$\text{C}_{31}\text{H}_{34}\text{Cl}_4\text{O}_6\text{Ti}_2$	
Molmasse	740.18	
Messtemperatur	153(2) K	
Wellenlänge	71.073 pm	
Kristallsystem	Tetragonal	
Raumgruppe	$P4_3$	
Zelldimensionen	$a = 1005.12(3)$ pm	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 1005.12(3)$ pm	$\beta = 90^\circ$
	$c = 3329.82(12)$ pm	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$3.36401(19)$ nm <sup>3</sup>	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Dichte (berechnet)	1.461 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.833 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1520	
Flack	-0.004(14)	
Kristallgröße	0.72 x 0.43 x 0.34 mm <sup>3</sup>	
Gemessener $\theta$ -Bereich	2.03 bis 32.49°	
Indexbereich	-14 $\leq h \leq$ 14, -15 $\leq k \leq$ 15, -50 $\leq l \leq$ 50	
Anzahl gemessener Reflexe	91915	
Symmetrieunabhängige Reflexe	12180 [R(int) = 0.0715]	
Vollständigkeit bis $\theta = 32.49^\circ$	100.0%	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an $F^2$	
Daten / Unterdrückung / Parameter	12180 / 1 / 390	
Goodness of Fit an $F^2$	0.842	
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0386, wR2 = 0.0673	
R-Werte (insgesamt)	R1 = 0.0579, wR2 = 0.0704	
Restelektronendichte (max. und min.)	548 und -285 e.nm <sup>-3</sup>	
CCDC-Nummer	299835	

### **Erklärung über frühere Promotionsversuche**

Hiermit erkläre ich, Daniela Zeysing, dass vorher keine weiteren Promotionsversuche unternommen worden sind, oder an einer anderen Stelle vorgelegt wurden.

Hamburg, 22.05.08

### **Eidesstattliche Versicherung**

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass die vorliegende Dissertationsschrift selbstständig und allein von mir unter den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt wurde.

Hamburg, 22.05.08

## Curriculum Vitae

Daniela Zeysing, geb. Küntzer  
geboren am 01.12.1977 in Saarbrücken

### Berufliche Tätigkeiten

- 05/2004–04/2008      Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Universität Hamburg
- 11/2003–04/2004      Controlling im Chemikalienlager im Rahmen einer Studentischen Hilfskraft-Stelle
- 10/2001–10/2002      Bearbeitung eines Forschungsprojektes im Rahmen einer Studentischen Hilfskraft-Stelle

### Studium

- 05/2004–05/2008      Promotionsstudium im Arbeitskreis von Prof. Dr. Jürgen Heck, Universität Hamburg, Thema: „Synthese von Organotitan-Verbindungen mit Monosaccharid-Liganden und erste Untersuchungen zur Reaktivität“
- 10/2000–04/2004      Chemie/Diplom (Hauptstudium), Universität Hamburg, Abschluss: Diplom-Chemikerin, Thema: „Koordination von Kohlenhydraten an Titanatome in Organometallkomplexen“
- 09/1996–05/2000      Bachelor of Arts, University of Rochester, Rochester NY, USA  
Chemistry, with distinction; Economics, with high distinction

### Schule

- 09/1984–06/1996      Elementary School, Middle School, High School  
Geneva NY, USA, Abschluss: High School Diploma