

**Durch stereoselektive nucleophile Additionen
an koordiniertem Cyclooctatetraen
zu neuartigen, bicyclischen Verbindungen**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
des Departments Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Sonja Schörshusen

aus Bremen

UH



**Institut für Anorganische und Angewandte Chemie
Universität Hamburg 2007**



*„Minerva und Saturn als Beschützer der Wissenschaften und freien Künste
vor den Furien des Neids und der Unwissenheit“*

Joachim von Sandrart, 1644, Kunsthistorisches Museum Wien

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von Oktober 2002 bis Juni 2007 am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg.

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Jürgen Heck, gilt mein besonderer Dank für die Überlassung des interessanten Themas und die zahlreichen Anregungen und Diskussionen, die immer Spielraum für eigene Ideen ließen.

Bei meinen Kolleginnen und Kollegen im Arbeitskreis Daniela Küntzer, Jan Holtmann, Dr. Markus Dede, Christian Fowelin, Michael Schmidt, Sabrina Trtica, Nils Pagels, Sebastian Tschersich und Sandra Fölber bedanke ich mich für die sehr gelungene Zusammenarbeit und Unterstützung, sowie für die stete Hilfs- und Diskussionsbereitschaft. Allen Studenten und Auszubildenden, die mich in meiner Arbeit unterstützt haben, danke ich für ihren Einsatz: Elena Dimos, Franziska Krause, Florian Pertenbreiter, Viviane Rellensmann, Frank Schaeske, Sebastian Tschersich und Katharina Wallach.

Allen Mitarbeitern des Institutes danke ich für ihre freundliche Unterstützung und Zusammenarbeit. Hierbei sei allen Serviceabteilungen, insbesondere sowohl der NMR-Abteilung des Institutes für Anorganische und Angewandte Chemie unter der Leitung von Dr. E. T. K. Haupt und Sandra Fölber, als auch der Abteilung für Röntgenstrukturanalyse um Herrn Prof. Dr. J. Kopf und Isabelle Nevoigt gedankt. Für die Unterstützung bei Kristallproblemen danke ich Herrn Prof. Dr. U. Behrens. Für die Überprüfung eines möglichen Isomerengemisches danke ich Henning Jessen aus dem Arbeitskreis Prof. Dr. C. Meier. Zusätzlich danke ich Christian Fowelin für die DFT-Rechnung.

Auch der guten Seele des Arbeitskreises Katrin Brüggemann sei an dieser Stelle herzlichst gedankt.

Für die Korrekturlesungen bedanke ich mich bei Dr. Markus Dede, Daniela Küntzer und Christian Fowelin.

1. Gutachter: Prof. Dr. J. Heck
2. Gutachter: Prof. Dr. U. Behrens

Tag der Disputation: 21.09.2007

Für meine Freunde

Danke - für die schöne Zeit

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1 <i>Cyclo-C₈</i> -terpenoide Naturstoffe – Bedeutung und Anwendung	1
1.2 Organische Synthesen zur Darstellung von Achtringverbindungen	4
1.3 Aktivierung von Polyenen durch Koordination an Übergangsmetallkationen	6
2. Aufgabenstellung	9
3. Darstellung <i>cis</i>-disubstituierter Cycloocta-1,3-diene	12
3.1 Überblick zur Synthese <i>cis</i> -disubstituierter Cyclooctadiene	12
3.2 Darstellung <i>cis</i> -5,7-disubstituierter Cycloocta-1,3-diene	13
3.3 Erste nucleophile Addition an $[(\eta^5\text{-Cp})\text{M}(\eta^6\text{-C}_8\text{H}_8)]\text{PF}_6$ (M = Fe, Ru)	14
3.3.1 ¹ H-NMR-spektroskopische Untersuchungen	16
3.3.2 ¹³ C-NMR-spektroskopische Untersuchungen	19
3.3.3 Einkristall-Strukturanalysen	22
3.4 Reaktivierung der einfach nucleophil addierten Komplexe durch elektrophile Addition	25
3.4.1 ¹ H-NMR-spektroskopische Untersuchungen	27
3.4.2 ¹³ C-NMR-spektroskopische Untersuchungen	31
3.5 Zweite nucleophile Addition an $[(\eta^5\text{-Cp})\text{M}(\eta^6\text{-C}_8\text{H}_9\text{-Nu})]\text{BF}_4$ (M = Fe, Ru)	35
3.5.1 ¹ H-NMR-spektroskopische Untersuchungen	37
3.5.2 ¹³ C-NMR-spektroskopische Untersuchungen	41
3.5.3 Einkristall-Strukturanalyse	44
3.6 Ligandabspaltung	46
3.6.1 ¹ H-NMR-spektroskopische Untersuchungen	50
3.6.2 ¹³ C-NMR-spektroskopische Untersuchungen	53
3.6.3 Einkristall-Strukturanalyse	55
4. Olefin-Metathesen	57
4.1 Allgemeines zu Olefin-Metathesen	57
4.2 Anwendung	60
4.3 Olefin-Metathese an <i>cis</i> -5,7-disubstituierten Cycloocta-1,3-dienen	62
4.3.1 Olefin-Metathese an <i>cis</i> -5,7-disubstituierten Cycloocta-1,3-dienen mit einem Grubbs-Katalysator der ersten Generation	62

4.3.1.1 ¹ H-NMR-spektroskopische Untersuchungen	65
4.3.1.2 ¹³ C-NMR-spektroskopische Untersuchungen	77
4.3.1.3 Mechanismus der Ringöffnungs-Ringschluss-Metathese	79
4.3.2 Grubbs-Metathese an einem <i>cis</i> -5,7-disubstituierten Cycloocta-1,3-dien mit einem chiralen Grubbs-Katalysator der zweiten Generation	86
4.3.2.1 Darstellung eines chiralen Grubbs-Katalysator der zweiten Generation	86
4.3.2.2 Grubbs-Metathese am <i>cis</i> -5,7-disubstituierten Cycloocta-1,3-dien 5a mit einem chiralen Grubbs-Katalysator der zweiten Generation	87
5. Versuche zu Ringschlussreaktionen am koordinierten <i>cyclo</i> -C ₈ -Liganden	89
5.1 Olefin-Metathese am koordinierten Cyclooctadienyl-Liganden	89
5.2 Intramolekulare nucleophile Addition	96
5.3 Simmons-Smith-Cyclopropanierung	98
6. Basenvariationen	101
6.1 Guanidine als Superbasen	101
6.2 Synthesen an fester Phase	101
6.3 Guanidine in der organischen Synthese an fester Phase	103
6.4 Untersuchungen zur Ausbeuteoptimierung	104
6.5 Verwendung eines chiralen, pentaalkylierten Guanidins	108
6.5.1 Bisherige Forschungsergebnisse	108
6.5.1.1 <i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylguanidin	108
6.5.1.2 Chirale Induktion	109
6.5.2 Synthese von (4 <i>S</i> ,5 <i>S</i>)-1,3-Dimethyl-4,5-diphenyl-2-[(1 <i>S</i>)-1-phenylethyl- imino]-imidazolidin	111
6.5.2.1 Einkristall-Strukturanalyse	112
6.5.2.2 Erste nucleophile Addition mit (4 <i>S</i> ,5 <i>S</i>)-1,3-Dimethyl-4,5-diphenyl-2- [(1 <i>S</i>)-1-phenylethylimino]imidazolidin	113
7. Zusammenfassung und Summary	119
7.1 Zusammenfassung	119
7.2 Summary	122
8. Experimenteller Teil	125
8.1 Methoden zur Charakterisierung	125
8.2 Darstellung der einfach nucleophil addierten Komplexe 2a–h	128

8.3 Darstellung der protonierten Komplexe 3a–g	137
8.4 Darstellung der zweifach nucleophil addierten Komplexe 4a–i	145
8.5 Darstellung der <i>cis</i>-5,7-disubstituierten Cycloocta-1,3-diene 5a–f	156
8.6 Grubbs-Metathesen an <i>cis</i>-5,7-disubstituierten Cycloocta-1,3-dienen	163
8.7 Sicherheitsdaten verwendeter Chemikalien	166
9. Literaturverzeichnis	168
10. Anhang	175
10.1 Kristallographischer Anhang	175
10.2 Spektroskopischer Anhang	229

Abkürzungsverzeichnis

ADMET	Metathese-Polymerisation acyclischer Diene
BINAP	2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthalin
BOC	<i>tert</i> -Butoxycarbonyl
Bu	Butyl
chG	(4 <i>S</i> ,5 <i>S</i>)-1,3-Dimethyl-4,5-diphenyl-2-[(1 <i>S</i>)-1-phenylethylimino]imidazolidin
COD	1,5-Cyclooctadien
COT	1,3,5,7-Cyclooctatetraen
Cp	Cyclopentadienylanion
Cy	Cyclohexyl
d	Dublett
<i>de</i>	Diastereomerenüberschuss
DMM	Dimethylmalonat
DMSO	Dimethylsulfoxid
DVB	Divinylbenzol
EE	Ethylacetat
<i>ee</i>	Enantiomerenüberschuss
Et	Ethyl
FAB	Fast Atom Bombardement
G1	Bis(tricyclohexylphosphin)benzylidendichlororuthenium(II)
G2*	Tricyclohexylphosphin-(4 <i>R</i> ,5 <i>R</i> -diphenyl-1,3- <i>N,N'</i> -bis(2'-isopropylphenyl)-imidazol-2-yliden)benzylidendichlororuthenium(II)
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Connectivity
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
Hz	Hertz
IR	Infrarot
<i>J</i>	Kopplungskonstante
m	Multipllett
Me	Methyl
NHC	<i>N</i> -Heterocyclisches Carben
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NOESY	Nuclear Overhauser and Exchange Spectroscopy
Nu	Nucleophil
PE	Petrolether 50/70
Ph	Phenyl
pm	Picometer
IV	

ppm	parts per million
PS	Polystyrol
q	Quartett
RCM	Ringschluss-Metathese
R _f	Relative Wanderungsgeschwindigkeit
ROM	Ringöffnungs-Metathese
ROMP	Ringöffnende Metathese-Polymerisation
ROCM	Ringöffnende Kreuzmetathese
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
SPOS	Solid Phase Organic Synthesis
t	Triplett
t'	Pseudo-Triplett
TBD	1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
TMG	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylguanidin
TMS	Tetramethylsilan
δ	Chemische Verschiebung
φ	Diederwinkel

1. Einleitung

1.1 *Cyclo-C₈*-terpenoide Naturstoffe – Bedeutung und Anwendung

Cyclo-C₈-Verbindungen sind in der pharmazeutischen Chemie aufgrund ihrer einzigartigen Struktur und ihrer biologischen Aktivitäten von großem Interesse. Aus der Stoffklasse der Terpene konnten mehr als hundert entsprechende Verbindungen isoliert werden,^[1] in denen die Cyclooctane ein Teil der kondensierten oder verbrückten polycyclischen Systeme sind. Obwohl Cyclooctanoide weniger häufig als Verbindungen kleinerer Ringgrößen sind, kommen sie in der Natur besonders in höheren Pflanzen, marinen Organismen und Pilzen vor^[2] und sind oft das Ziel zahlreicher synthetischer Untersuchungen.^[3] Die Synthese von Verbindungen dieser Ringgröße wird durch die hohe Ringspannung und die transannulare Wechselwirkung erschwert. Die wichtigsten Familien dieser Cyclooctanoide sind in Abbildung 1 dargestellt.

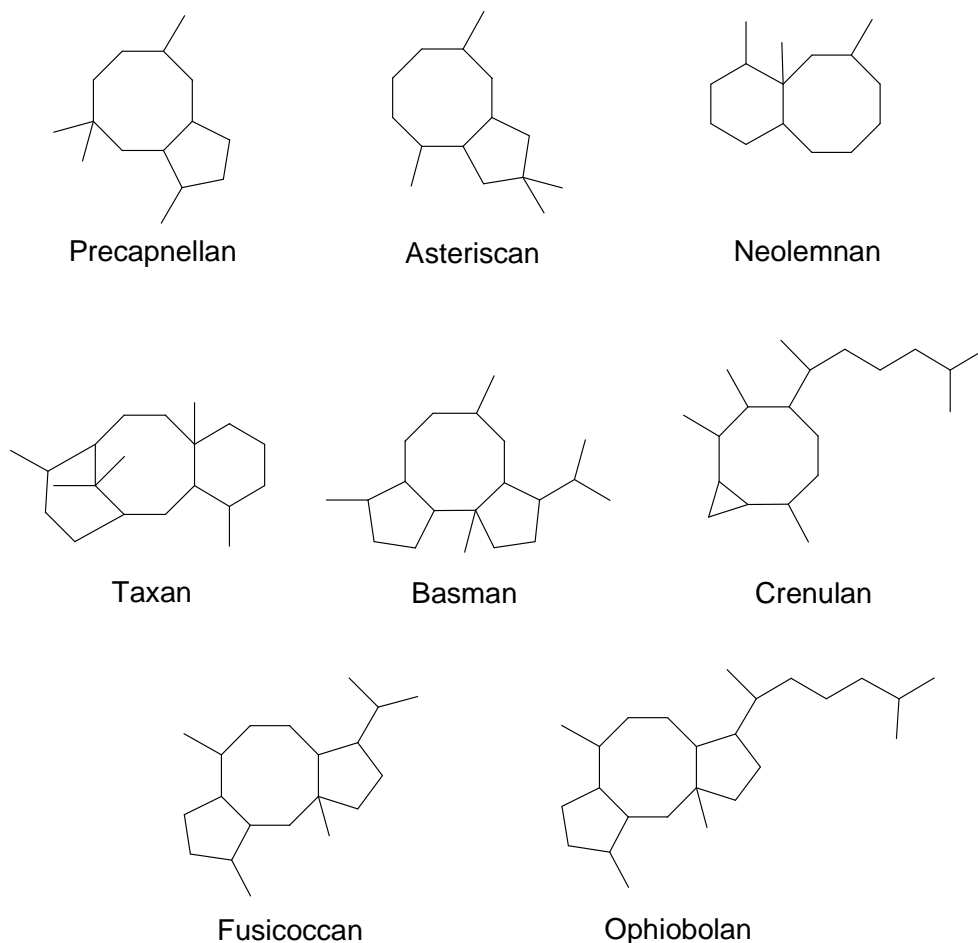


Abbildung 1: Familien cyclooctanoider Naturstoffe^[1]

Während nur wenige Naturstoffe aus den Familien der Asteriscane, Neolemnane oder der Basmane bekannt sind, sind besonders die Diterpenoide aus der Familie der Taxane weit verbreitet. Einer der wichtigsten *cyclo-C₈*-terpenoiden Naturstoffe, der bereits in der Medizin Anwendung findet, ist das Taxol[®] (Abbildung 2).

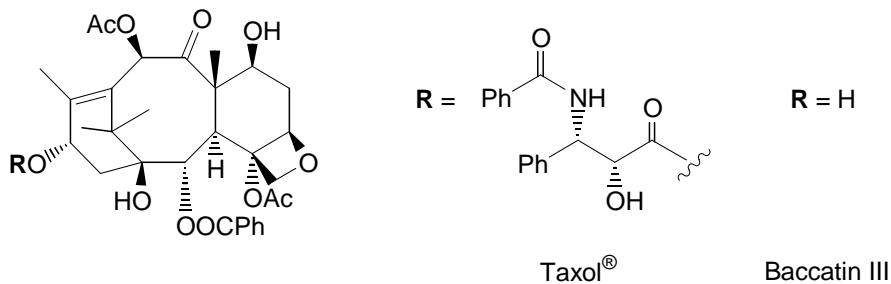


Abbildung 2: Strukturformel von Taxol[®] und Baccatin III^[4]

Ursprünglich aus der Rinde der Pazifischen Eibe (*Taxus brevifolia*)^[4] isoliert, wird Taxol[®] (als Wirkstoff Paclitaxel genannt) als hochwirksames Krebstherapeutikum gegen Eierstock-, Lungen- und metastatischen Brustkrebs eingesetzt.^[5] Wirkstoffe aus der Familie der Taxane sind selbst häufig dann noch wirksam, wenn sich gegen andere Zytostatika bereits eine Resistenz entwickelt hat. Die Bedeutung dieser Verbindung wird auch anhand neuerer Veröffentlichungen ersichtlich. So wurden umfassende Struktur-Wirkungs-Beziehungen durchgeführt und einige neue Taxol-Derivate befinden sich zur Zeit in der klinischen Testphase.^[6]

Ebenso weit verbreitet wie die Taxane sind die Diterpenoide aus der Familie der Fusicoccane. Der Pilz *Fusicoccum amygdali* überträgt das Terpenoid Fusicoccin (Abbildung 3) in befallenes Pflanzengewebe. Dies bewirkt in den betroffenen Zellen eine erhöhte Kaliumaufnahme und einen erhöhten Protonenaustritt, welcher außerhalb der Zelle zu einer Übersäuerung und zum Absterben des Gewebes führt.^[7]

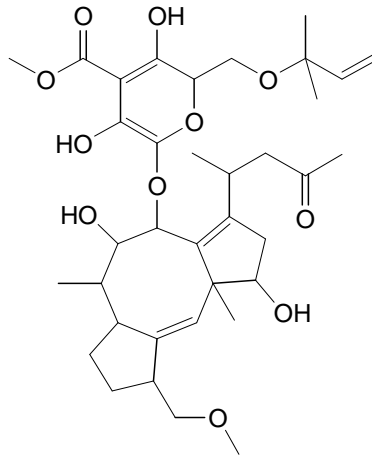


Abbildung 3: Fusicoccin^[7]

Bereits 1991 konnte von *Hensens et al.*^[8] aus dem Pilz *Aspergillus varicolor* ein Cyclooctanoid mit einem neuartigen Ringsystem extrahiert werden. Das Variocolin (Abbildung 4) bindet an einen spezifischen Rezeptor und kann so möglicherweise den HIV-1 Eintritt in die Zellen verhindern.^[9] Zusätzlich verfügt Variocolin über immunsuppressive Eigenschaften und ist dabei wegen der relativ einfachen Struktur im Vergleich zu den herkömmlichen Suppressiva (z.B. FK-506 und Cyclosporin) von besonderem Interesse.^[10]

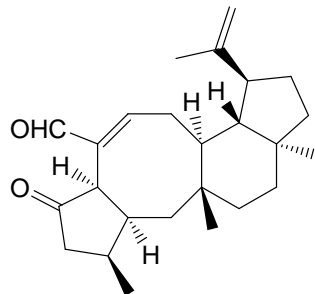


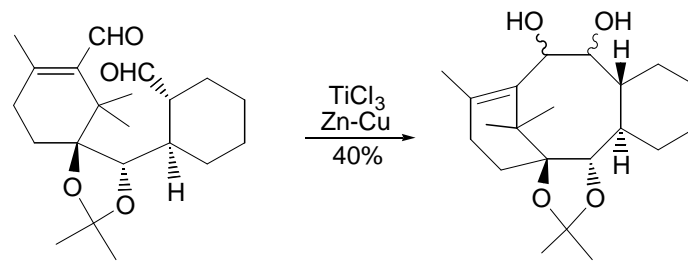
Abbildung 4: Variocolin^[8]

Die Synthese dieser Moleküle ist in Zeiten wachsenden Wirkstoff- und Medikamentenbedarfs von steigendem Interesse.

1.2 Organische Synthesen zur Darstellung von Achtringverbindungen

Kupplungsreaktionen

Eine Kupplungsreaktion, die Eingang in die Taxol-Totalsynthese gefunden hat, ist die McMurry-Kupplung. *Nicolaou* et al.^[11] konnten aus dem bicyclischen Dialdehyd mit niedervalentem Titan in starker Verdünnung das erwartete tricyclische Diol als Gemisch zweier Diastereomere und somit ein taxoides Grundgerüst synthetisieren (Schema 1).



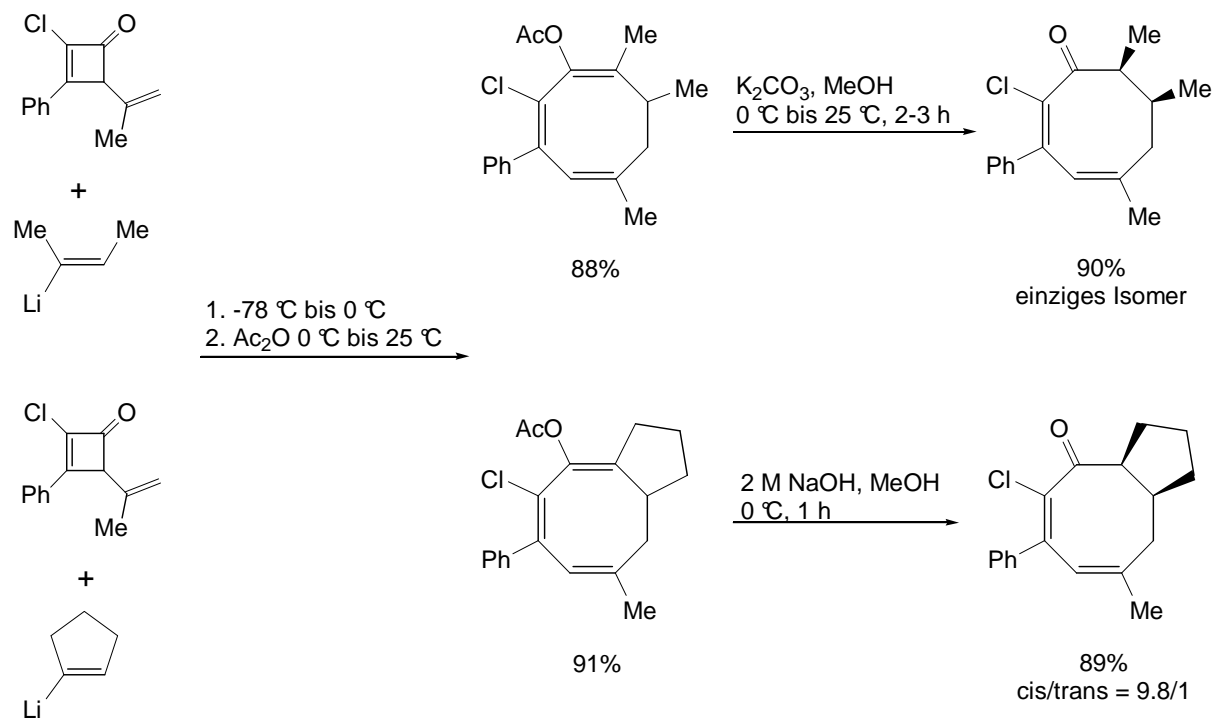
Schema 1: McMurry-Kupplung zum Aufbau des Taxol-Grundgerüsts^[11]

Cycloadditionen

Cycloadditionen bieten eine der vielseitigsten und wirksamsten Methoden in der Synthese von carbocyclischen Systemen. Für die schnelle und effiziente Synthese cyclooctanoider Verbindungen haben sich vor allem die [6 + 2]-, [4 + 2 + 2]-, [4 + 4]-, [4 + 2]- und die [2 + 2]-Cycloadditionen durchgesetzt.

[4 + 2 + 2]-Cycloaddition

Neuere Untersuchungen von *Suzuki* et al.^[12] ergaben, dass bei der Umsetzung verschiedener Alkenylcyclobutenone mit z.B. *cis*-2-Butenyllithium oder Cyclopentenyllithium unter Ringerweiterung die entsprechenden Cyclooctatriene entstehen (Schema 2).

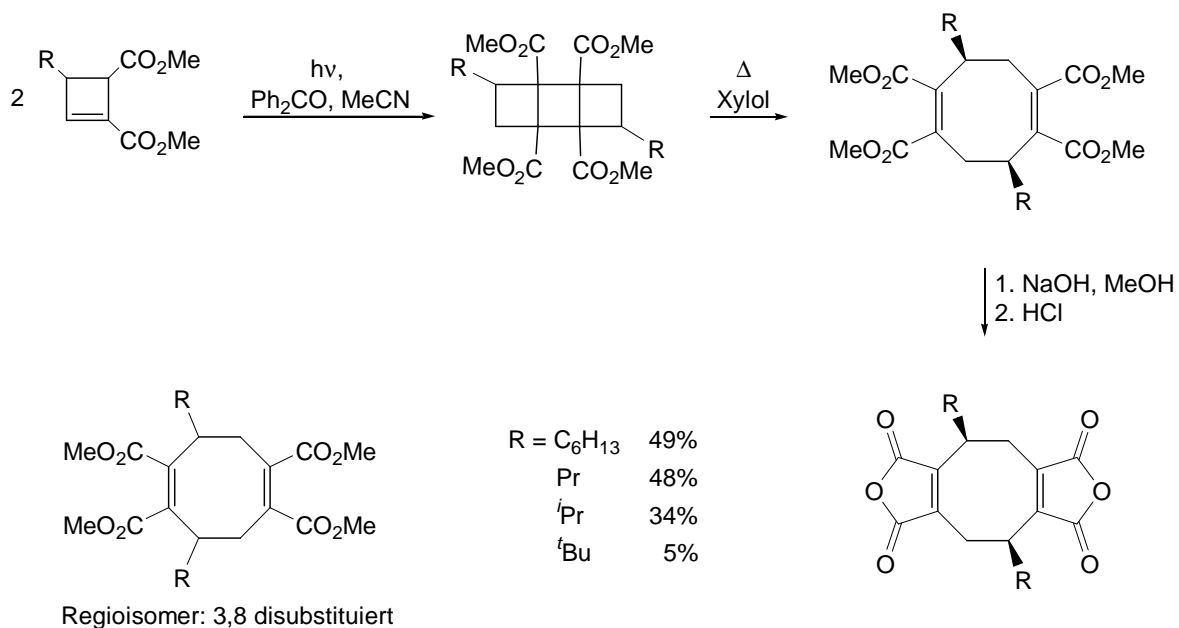


Schema 2: Darstellung 6,7-*cis*-difunktionalisierter Cyclooctadienone^[12]

Die anschließende Hydrolyse nach zwei unterschiedlichen Methoden ergab in guten bis sehr guten Ausbeuten verschiedene, teils bicyclische 6,7-*cis*-disubstituierte Cyclooctadienone.

[2 + 2]-Cycloaddition

Eine Vorläuferverbindung zu Zopfiellin^[13] (einem Fungizid^[14]) kann durch eine photochemische [2 + 2]-Cycloaddition dargestellt werden. *Hiyama* et al.^[15] zeigten, dass die photochemische Dimerisierung des 3-substituierten Cyclobuten-1,2-dicarboxylates ein Isomerengemisch aus Tricyclo[4.2.0.0]octanen ergibt, das durch anschließende thermische Isomerisierung in das thermodynamisch stabilere 3,7-*cis*-disubstituierte Cycloocta-1,5-dien-1,2,5,6-tetracarboxylat umgewandelt werden kann (Schema 3).



Schema 3: Darstellung der Vorläuferverbindung des Zopfiellin^[15]

Das theoretisch mögliche 3,8-disubstituierte Cyclooctadien wird nicht als Nebenprodukt erhalten. Jedoch ist diese Reaktionsfolge auf die Synthese symmetrischer Cyclooctanoide beschränkt.

1.3 Aktivierung von Polyenen durch Koordination an Übergangsmetallkationen

Die Anwendung von Übergangsmetallkomplexen in der organischen Synthese wurde in den letzten Jahrzehnten verstärkt untersucht.^[16] Nahezu jede funktionelle Gruppe ist in der Lage, an bestimmte Übergangsmetallatome zu koordinieren. Durch diese Koordination kann sich die Reaktivität der funktionellen Gruppe vollständig verändern, z.B. wird die Reaktivität konjugierter Diene durch Koordination an ein Tricarbonylisen-Fragment drastisch reduziert, so dass das Fe(CO)₃-Fragment sogar als Schutzgruppe verwendet werden kann.^[17] Aber auch umgekehrt können inerte organische π -Systeme durch Koordination an ein Übergangsmetallatom aktiviert werden.^[18] Die Nützlichkeit organometallchemischer Methoden in der Synthese komplizierter organischer Verbindungen konnte vor allem in der Funktionalisierung koordinierter Oligoolefine durch nucleophile Addition unter Beweis gestellt werden. Im einfachsten Fall erfolgt die nucleophile Addition chemo- und regioselektiv.^[19]

Ein aktuelles Beispiel nucleophiler Addition an ein Metallatom-koordiniertes Polyen ist in Abbildung 5 dargestellt. *Knölker* et al. gelang die Addition eines Arylaminos an einen kationischen Cyclohexadienyl-Eisen-Komplex,^[20] das Produkt ist Ausgangssubstanz zur Darstellung des biologisch aktiven Clausin H.^[21] In dieser Reaktion addiert das Nucleophil,

distal zum ersten Substituenten, regiospezifisch an das terminal koordinierte Kohlenstoffatom und stereospezifisch in *exo*-Position zum Eisenatom.

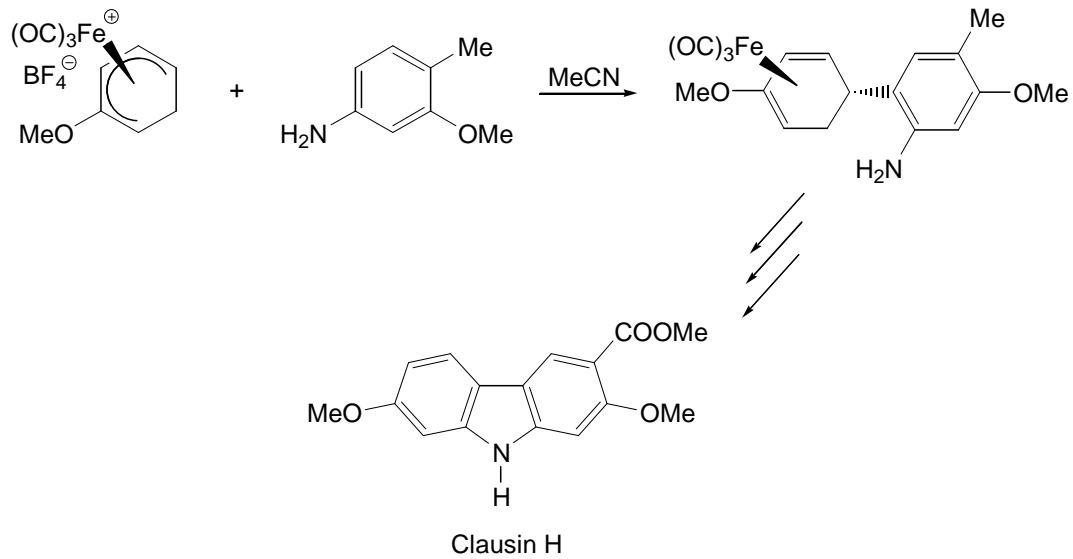


Abbildung 5: Nucleophile Addition zur Darstellung des Clausin H^[20]

Die erhöhte Reaktivität eines organischen π -Liganden gegenüber seinem unkoordinierten Zustand ist dem Elektronendichtetransfer des organischen π -Bindungssystems auf das Metallkation durch Komplexbildung zuzurechnen. Liegt ein π -Komplex vor, in dem ein oder mehrere ungesättigte organische Liganden an ein Übergangsmetallion koordiniert sind, lässt sich eine genaue Vorhersage bezüglich der Position des kinetisch kontrollierten Angriffs an den kationischen π -Sandwichkomplex durch die *Davies*-, *Green*- und *Mingos*-Regeln (*DGM*-Regeln) treffen (Abbildung 6).^[22]

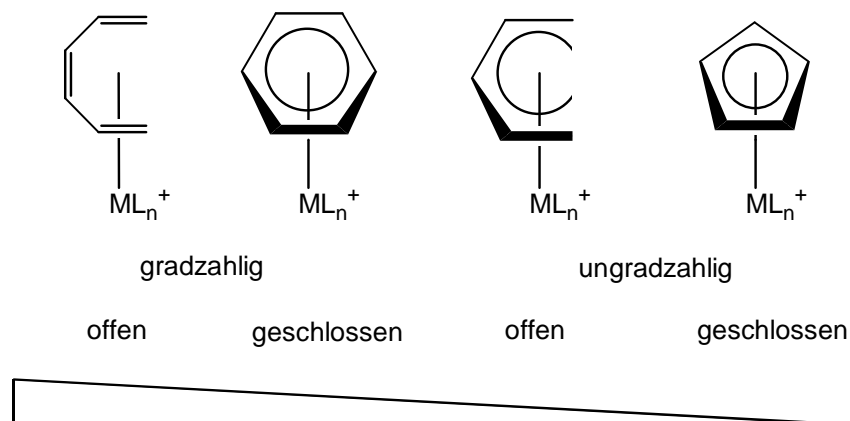


Abbildung 6: Reaktivitätsabstufung der kinetisch kontrollierten nucleophilen Addition an koordinierte Olefine nach den *DGM*-Regeln^[22]

- a) Der nucleophile Angriff erfolgt bevorzugt am geradzahlig koordinierten Polyen.
(*Chemoselektivität*)
- b) Der nucleophile Angriff an offenen koordinierten Polyenen oder -enilen ist gegenüber geschlossenen Liganden bevorzugt.
(*Chemoselektivität*)
- c) Für geradzahlige offene Polyene ist der Angriff am terminal koordinierten Kohlenstoffatom immer bevorzugt, dagegen erfolgt für ungeradzahlige Polyenyle der Angriff am terminalen Kohlenstoffatom nur, wenn ML_n^+ ein starker Elektronenakzeptor ist.
(*Regioselektivität*)
- d) Für die nucleophile Addition an komplexgebundene Polyolefine gilt außerdem, dass das Nucleophil aus sterischen Gründen immer in *exo*-Position relativ zum Metallatom addiert wird.
(*Stereoselektivität*)

Cyclooctatetraen (COT) wurde bisher zur Synthese von *cyclo*-C₈-Verbindungen aufgrund der geringen Stereoselektivität für die zur Verfügung stehenden Reaktionstypen (z.B. Diels-Alder-Reaktionen oder elektrophile Additionen) selten eingesetzt. Jedoch wird Cyclooctatetraen durch Komplexierung an kationische Übergangsmetallzentren für die nucleophile Addition aktiviert. Grundlegende Untersuchungen zur nucleophilen Addition an koordiniertes Cyclooctatetraen in $[(\eta^5\text{-Cp})M(\eta^6\text{-C}_8\text{H}_8)]\text{PF}_6$ (M = Fe, Ru) wurden bereits von *Maters*^[23], *Lange*^[24] und *Reimelt*^[25] durchgeführt. Sie haben gezeigt, dass auf diesem Weg die Synthese von *cyclo*-C₈-Verbindungen als Vorstufen zu hochgradig stereoselektiv funktionalisierten organischen Verbindungen möglich sein sollte.

2. Aufgabenstellung

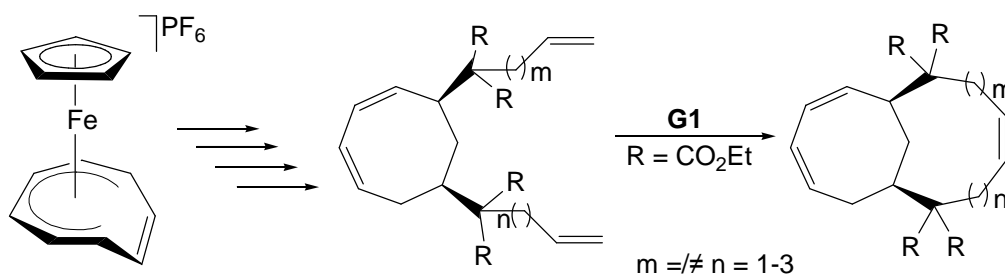
Aufbauend auf den Ergebnissen von *Reimelt*^[25] war das Ziel der vorliegenden Arbeit die Synthese bicyclischer Systeme mit einem Cyclooctadien-Grundgerüst als Ausgangsverbindungen für die Darstellung stereoselektiv funktionalisierter Cyclooctanoide. Durch die Metallkomplexierung des Cyclooctatetraens wird eine stereo- wie regioselektive Derivatisierung durch iterative nucleophile und elektrophile Addition ermöglicht.^[24b] Vor und nach der Abspaltung des koordinierten *cyclo*-C₈-Liganden sollte untersucht werden, ob durch verschiedene Metathesereaktionen ein Aufbau bicyclischer Verbindungen erreicht werden kann.

In dieser Arbeit sollte zusätzlich der Einfluss verschiedener Basen im Hinblick auf eine Vereinfachung des Syntheseweges und auf eine Ausbeuteoptimierung untersucht werden. Weiterhin sollte durch Verwendung chiraler Basen die Möglichkeit einer chiralen Induktion bei der ersten nucleophilen Addition geprüft werden.

Die experimentellen Arbeiten dieser Dissertation werden in unterschiedliche Abschnitte eingeteilt:

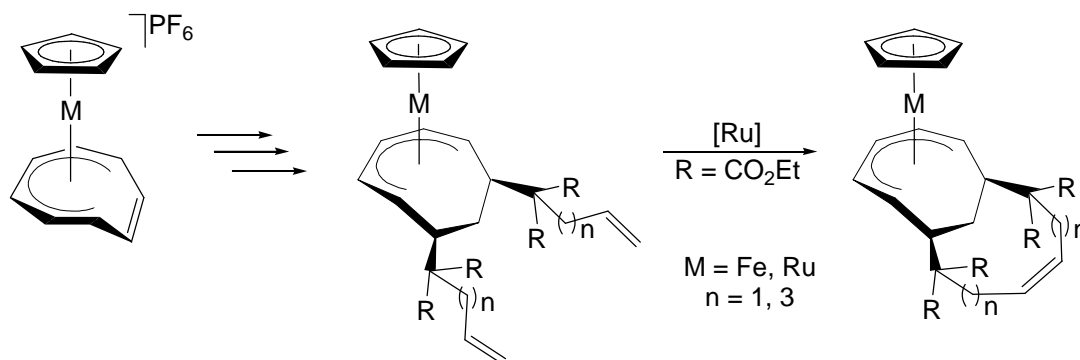
Intramolekulare Ringschlussreaktionen:

Ausgehend vom eisenkomplexierten Cyclooctatetraen sollten mit unterschiedlichen Nucleophilen symmetrisch und unsymmetrisch stereoselektiv derivatisierte *cis*-5,7-disubstituierte Cycloocta-1,3-diene dargestellt werden, deren Substituenten terminale C,C-Doppelbindungen enthalten. Diese sollten einer Ringschluss-Metathese mit dem Grubbs-Katalysator der ersten Generation (Bis(tricyclohexylphosphin)benzylidendichlororuthenium(II) (**G1**)) unterzogen werden (Kapitel 4).



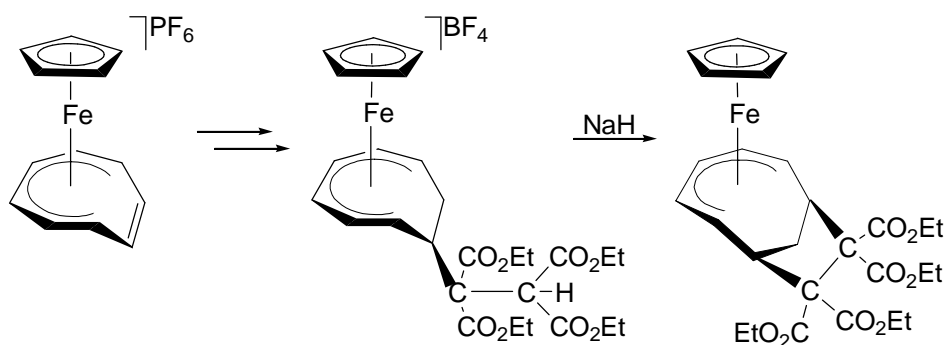
Schema 4: Mögliche Umsetzungen *cis*-5,7-disubstituierter Cycloocta-1,3-diene mit einem Grubbs-Katalysator der ersten Generation

Auf ähnliche Weise sollte der 6,8-disubstituierte Cyclooctadienyl-Ligand in den Ruthenium- und Eisenkomplexen mit einem Grubbs-Katalysator erster oder zweiter Generation umgesetzt werden, um eine metathetische Ringschlussreaktion am komplexgebundenem *cyclo*-C₈-Liganden zu erzielen (Kapitel 5.1).



Schema 5: Mögliche Umsetzungen metallkoordinierter 6,8-disubstituierter *cyclo*-C₈-Liganden

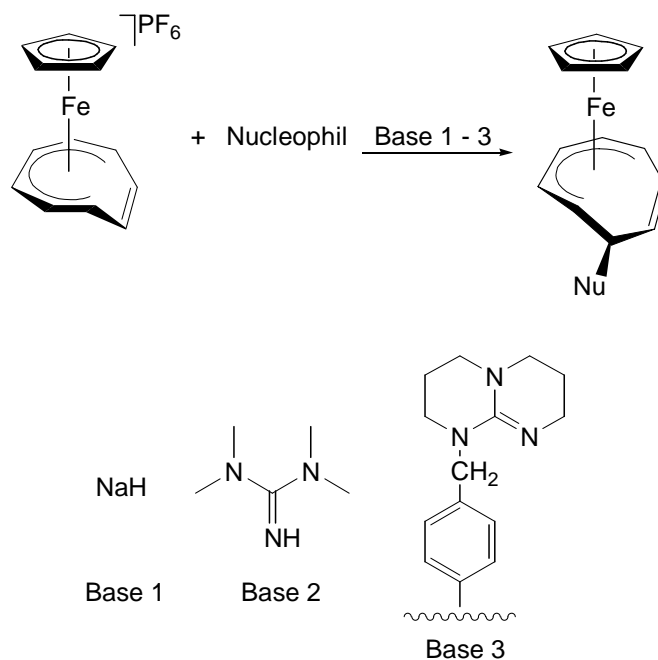
Unter Verwendung eines bifunktionalen Nucleophils sollte nach der Reaktivierung durch die Protonierung die Möglichkeit eines intramolekularen Ringschlusses am koordinierten *cyclo*-C₈-Liganden untersucht werden (Kapitel 5.2).



Schema 6: Intramolekularer Ringschluss mittels eines bifunktionalen Nucleophils

Basen:

Es sollten unterschiedliche Basen für die Deprotonierung C-H-acider Verbindungen verwandt werden, um deren Einfluss auf die Produktverteilung bei der nucleophilen Addition zu untersuchen. Bei den drei Basen handelte es sich um Natriumhydrid, *N,N,N',N'*-Tetramethylguanidin und polymergebundenes 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en (Kapitel 6).



Schema 7: Erste nucleophile Addition unter Verwendung verschiedener Basen

Chirales Guanidin:

Untersuchungen von *Reimelt* hatten gezeigt, dass *N,N,N',N'*-Tetramethylguanidin als nicht-nucleophile Base die Addition von Nucleophilen ermöglicht. In dieser Arbeit war ein Teilaspekt den Einfluss der chiralen Base (4*S*,5*S*)-1,3-Dimethyl-4,5-diphenyl-2-[(1*S*)-1-phenylethylimino]imidazolidin auf den Diastereomeren- bzw. Enantiomerenüberschuss bei der ersten nucleophilen Addition einer C-H-aciden Verbindung zu untersuchen (Kapitel 7).

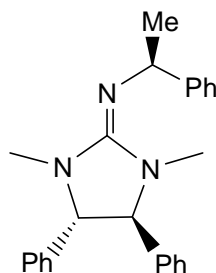


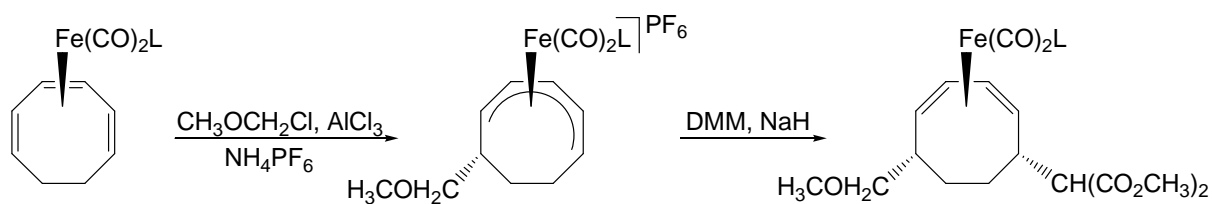
Abbildung 7: (4*S*,5*S*)-1,3-Dimethyl-4,5-diphenyl-2-[(1*S*)-1-phenylethylimino]imidazolidin

3. Darstellung *cis*-disubstituierter Cycloocta-1,3-diene

3.1 Überblick zur Synthese *cis*-disubstituierter Cyclooctadiene

Bei der Derivatisierung des nicht koordinierten Cyclooctatetraens (z.B. durch reduktive Alkylierung,^[26] Cycloadditionen^[27] oder elektrophile Addition^[28]) ist nur eine sehr geringe Stereo- und Regioselektivität zu beobachten. Durch die Bromierung des reinen Cyclooctatetraens entsteht das 5,7-disubstituierte Dibromcycloocta-1,3-dien nur als Nebenprodukt. Erst durch die direkte Umsetzung mit Bromwasserstoff kommt es zur Bildung des 5,7-Dibromcyclooctadiens als Hauptprodukt.^[29] Rein organische Synthesen zur Darstellung *cis*-5,7-disubstituierter Cycloocta-1,3-diene sind nicht bekannt.

Auf metallorganischem Weg ist die Darstellung *cis*-disubstituierter Polyene möglich. Besonders umfangreiche Untersuchungen zur Funktionalisierung koordinierter Cyclohexadiene,^[30] Cycloheptatriene^[31] und Cyclooctadiene^[32] wurden von *Pearson* et al. vorgenommen. Die stereokontrollierte Funktionalisierung carbocyclischer Dien-Eisen-,^[32] -Chrom-^[33] oder -Molybdän-Komplexe^[34] durch einfache oder wiederholte nucleophile Addition führt zur Darstellung *cis*-disubstituierter Dien-Metall-Komplexe, aus denen durch oxidative Entfernung des Metallfragmentes der organische Ligand freigesetzt werden kann. Ein Beispiel zur Darstellung eines *cis*-5,8-disubstituierten Cycloocta-1,3-dienes ist in Schema 8 wiedergegeben.^[35] Die erste Addition erfolgt durch elektrophile Alkylierung nach Friedel-Craft. Der dabei entstehende kationische Komplex kann durch eine anschließende nucleophile Addition zum gewünschten *cis*-5,8-disubstituierten Cycloocta-1,3-dien umgesetzt werden. Eine Abspaltung des organischen Liganden erfolgt in diesem Fall nicht.

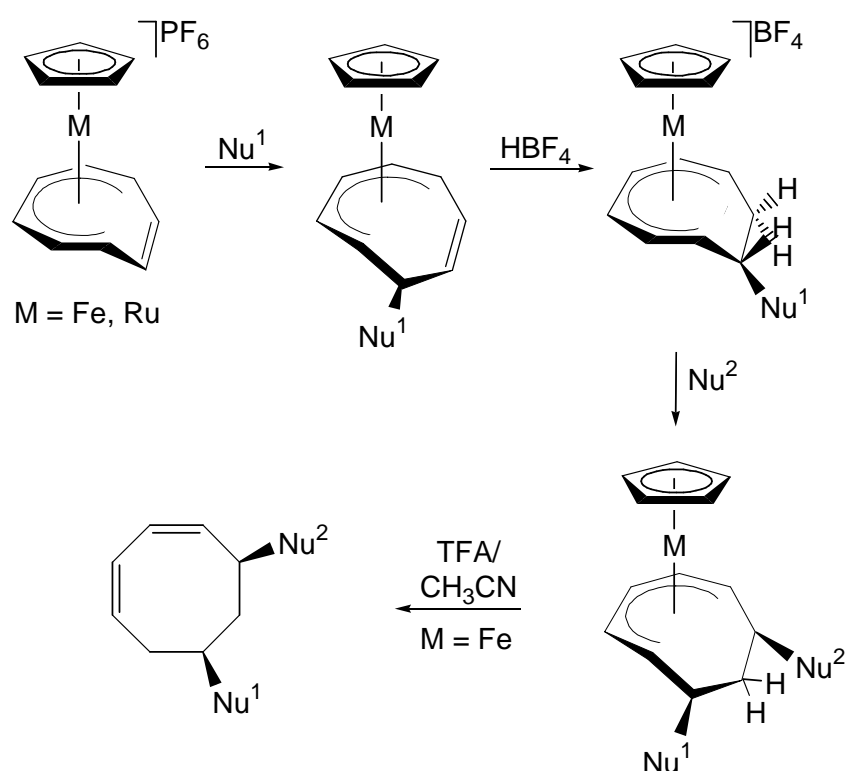


Schema 8: Darstellung eines koordinierten *cis*-5,8-disubstituierten Cycloocta-1,3-diens^[35]

Eine Vielzahl unterschiedlicher Nucleophile (z.B. Dimethylmalonat, Thiophenoxid oder Alkoxide) kann so stereoselektiv auf der vom Metall abgewandten Seite an die Dienyl-Metall-Komplexe addiert werden.

3.2 Darstellung *cis*-5,7-disubstituierter Cycloocta-1,3-diene

Die stereoselektive Derivatisierung von metallkoordiniertem Cyclooctatetraen durch nucleophile Addition ist dank grundlegender Untersuchungen von *Maters*,^[23] *Lange*^[24] und *Reimelt*^[25] ein gut erforschtes Arbeitsgebiet. Durch die Übertragung von Elektronendichte des Kohlenwasserstoffgerüsts zum positiv geladenen Metallzentrum wird eine hohe Reaktivität des koordinierten *cyclo*-C₈-Liganden gegenüber Nucleophilen erreicht. Diese lassen sich infolge dessen höchst stereo- und regioselektiv addieren. Als besonders geeignet zur Darstellung *cis*-5,7-disubstituierter Cycloocta-1,3-diene hat sich die in Schema 9 dargestellte Reaktionssequenz erwiesen.



Schema 9: Synthese *cis*-5,7-disubstituierter Cycloocta-1,3-diene

3.3 Erste nucleophile Addition an $[(\eta^5\text{-Cp})\text{M}(\eta^6\text{-C}_8\text{H}_8)]\text{PF}_6$ (M = Fe, Ru)

Für die Ausgangsverbindungen $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Fe}(\eta^6\text{-C}_8\text{H}_8)]\text{PF}_6$ (**1a**) und $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_8\text{H}_8)]\text{PF}_6$ (**1b**) erfolgt die erste nucleophile Addition gemäß der *DGM*-Regeln stereoselektiv in *exo*-Position bezüglich des Metallzentrums und chemoselektiv an den Cyclooctatetraenring (Abbildung 8).

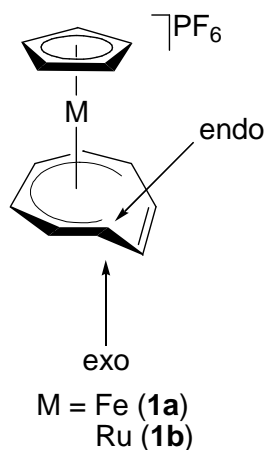


Abbildung 8: Nucleophile Addition an $[(\eta^5\text{-Cp})\text{M}(\eta^6\text{-C}_8\text{H}_8)]\text{PF}_6$

Aufgrund der Spiegelebene durch die Komplexe **1a** und **1b** besitzt der Cyclooctatetraenring zwei enantiotope Seiten, so dass die nucleophile Addition an die terminal koordinierten Kohlenstoffatome zu einem Racemat führt (Abbildung 9). Bei Verwendung von Nucleophilen mit asymmetrisch substituiertem Kohlenstoffatom entsteht ein Produktgemisch aus zwei Diastereomeren, die aus je einem Enantiomerenpaar bestehen.

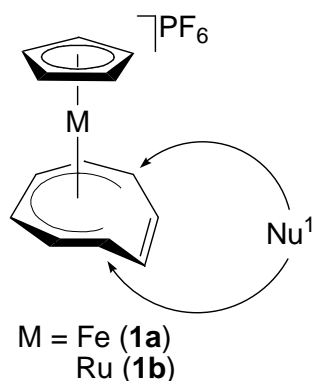
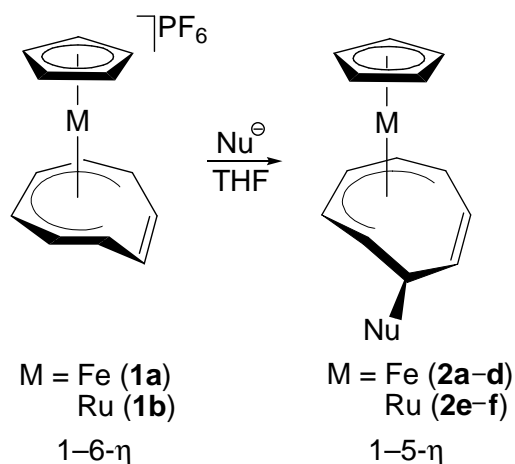


Abbildung 9: Mögliche nucleophile Addition an zwei enantiotope Kohlenstoffatome

Die erste nucleophile Addition erfolgt nach einer abgeänderten Variante der Vorschrift von *Reimelt*.^[25] Dazu wird entweder $[(\eta^5\text{-Cp})\text{M}(\eta^6\text{-C}_8\text{H}_8)]\text{PF}_6$ (M = Fe (**1a**), Ru (**1b**)) in THF mit dem Natriumsalz des Nucleophils bei Raumtemperatur umgesetzt und die Reaktionsmischung anschließend bei Raumtemperatur über Nacht gerührt (Schema 10). Oder die Abspaltung des aciden Protons zur direkten Darstellung des Nucleophils findet wie in Kapitel 6.4 beschrieben durch Einsatz verschiedener Basen in Anwesenheit von $[(\eta^5\text{-Cp})\text{M}(\eta^6\text{-C}_8\text{H}_8)]\text{PF}_6$ (M = Fe (**1a**), Ru (**1b**)) bei Raumtemperatur in Dichlormethan statt.



Schema 10: Erste nucleophile Addition an metallkoordiniertes Cyclooctatetraen

Bei den in der vorliegenden Arbeit verwendeten Nucleophilen handelt es sich um C-H-acide Malonsäurediethylester mit verschiedenen Substituenten am Kohlenstoffatom C-2. Als Seitenketten werden u.a. im Hinblick auf die geplanten Ringschluss-Metathesen Alkene mit unterschiedlicher Kettenlänge (Propenyl bis Pentenyl) verwendet.

Die erste nucleophile Addition an die Komplexe $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Fe}(\eta^6\text{-C}_8\text{H}_8)]\text{PF}_6$ (**1a**) und $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_8\text{H}_8)]\text{PF}_6$ (**1b**) führt ausschließlich zu dem in Schema 10 dargestellten Strukturisomer, dem 1–5- η -Haptomer. Dies entspricht dem nach den *DGM*-Regeln vorhergesagten, kinetisch kontrollierten Produkt. Alle Additionen ergeben in guten bis sehr guten Ausbeuten (85–96%) die neutralen Komplexe **2a–f** (Tabelle 1). Auffällig ist, dass die Umsetzungen mit dem Rutheniumkomplex **1b** weniger gute Ausbeuten als mit dem Eisenkomplex **1a** liefern. Dies kann als Folge der erhöhten Elektronendichte der Rutheniumkomplexe gegenüber den entsprechenden Eisenverbindungen angesehen werden.^[36]

Tabelle 1: Übersicht der ersten nucleophilen Additionen an die Edukte 1a und 1b

Produkt	Edukt	Nu ¹	Base	Ausbeute [%]
2a	1a	C(CO ₂ Et) ₂ CH ₂ CHCH ₂	NaH	90
2b	1a	C(CO ₂ Et) ₂ (CH ₂) ₂ CHCH ₂	NaH	92
2c	1a	C(CO ₂ Et) ₂ (CH ₂) ₃ CHCH ₂	NaH	85
2d	1a	(EtO ₂ C) ₂ CCH(CO ₂ Et) ₂	NaH	96
2e	1b	C(CO ₂ Et) ₂ CH ₂ CHCH ₂	NaH	68
2f	1b	C(CO ₂ Et) ₂ (CH ₂) ₃ CHCH ₂	NaH	68

3.3.1 ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen

Aufgrund der C₇-Molekülsymmetrie können für alle Neutralkomplexe acht verschiedene Signale für den C₈-Liganden beobachtet werden. Die genaue Zuordnung der Signale wird mit Hilfe eines ¹H-¹H-COSY-NMR-Spektrums vorgenommen. Durch Umsetzung von **1a** mit dem 2-Propenylpropandisäurediethylester-Anion wird der reine Komplex **2a** dargestellt, das entsprechende ¹H-NMR-Spektrum ist in Abbildung 10 dargestellt.

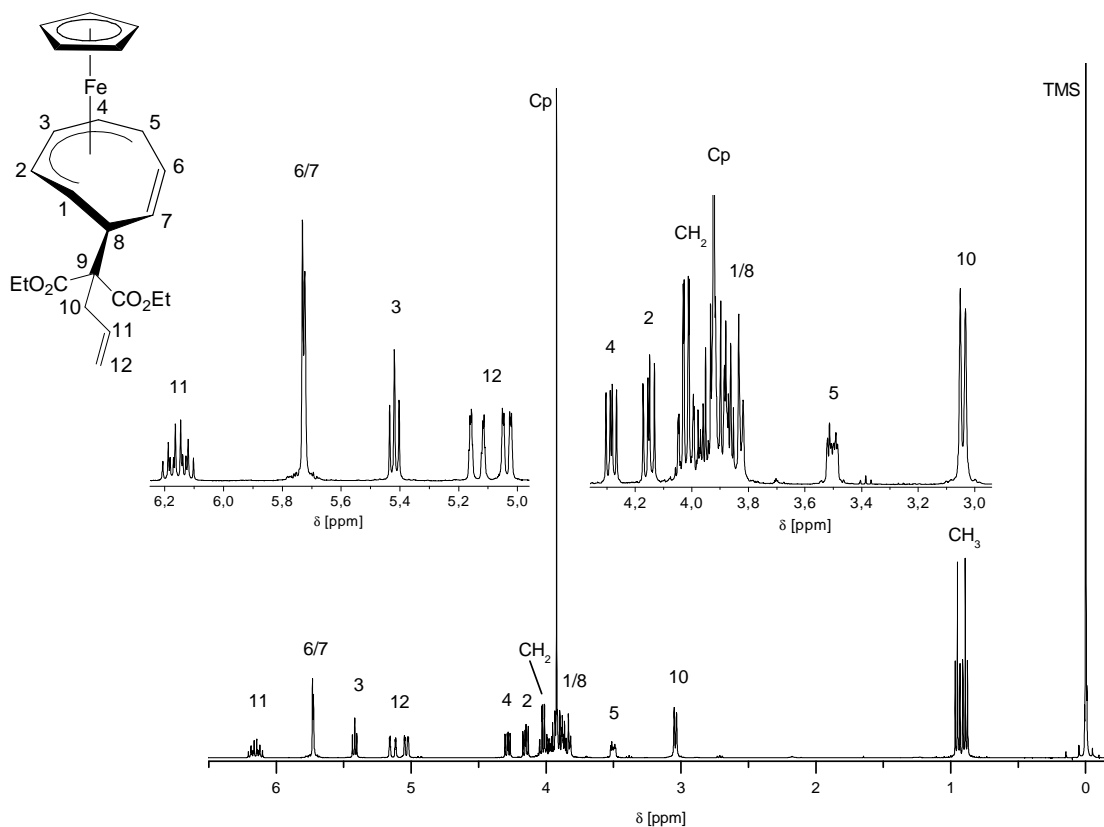


Abbildung 10: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung 2a (C₆D₆, 400 MHz)

Bei genauerer Betrachtung wird ersichtlich, dass bei allen folgenden ^1H -NMR-Spektren Spinsysteme höherer Ordnung vorliegen. Die Lage der Resonanzsignale ist nachfolgend mit den entsprechenden Schwerpunkten und die Frequenzen der Kopplungen nach Regeln 1. Ordnung ausgewertet.

Da die Verbindungen **2a–c** strukturell nahezu identisch sind, kann stellvertretend **2a** diskutiert werden. Der genaue Vergleich aller Verbindungen ist in Tabelle 2 dargestellt.

Das Cyclopentadienyl-Signal der Verbindung **2a** liegt bei 3.92 ppm und ist im Vergleich zum kationischen Edukt um 1.5 ppm hochfeldverschoben. Die Protonen der nicht koordinierten Doppelbindung 6-H und 7-H erscheinen nach dem Multiplett des Protons 11-H bei 6.16 ppm am weitesten tieffeldverschoben bei 5.73 ppm. Das durch den Elektronenzug des Metallatoms am stärksten entschirmte Proton 3-H des C_8 -Liganden liefert ein Pseudo-Triplett bei 5.42 ppm, gefolgt vom terminalen Proton der freien Doppelbindung des Nucleophils 12-H, das als Multiplett bei 5.09 ppm wie erwartet weiter hochfeldverschoben ist als 11-H.^[37] Die koordinierten Protonen 4-H und 2-H treten jeweils als doppeltes Dublett bei 4.28 bzw. 4.15 ppm auf. Ein breites Multiplett erscheint zwischen 4.02 und 3.81 ppm, in dem das wiederholte Quartett der CH_2 -Gruppen, sowie die Signale der Protonen 1-H bei 3.95 und 8-H bei 3.86 ppm und das Signal des Cyclopentadienyl-Liganden bei 3.92 ppm zu erkennen sind. Auffällig ist, dass das Proton 5-H des terminal koordinierten Kohlenstoffatoms C-5 im Vergleich zu den übrigen koordinierten Protonen 1-H bis 4-H sehr weit hochfeldverschoben ist. Es erscheint aufgrund der benachbarten Doppelbindung als Multiplett bei 3.50 ppm.

Die Umsetzung von $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_8\text{H}_8)]\text{PF}_6$ (**1b**) mit dem 2-Propenylpropandisäure-diethylester-Anion ergibt ausschließlich das in Schema 10 dargestellte Strukturisomer. Es entspricht dem 1–5 η -Haptomer und steht im Einklang mit den von *Reimelt* gemachten Beobachtungen, dass für die nucleophile Addition an **1b** mit größeren Nucleophilen als dem Dimethylmalonat-Anion nur das gezeigte Haptizitätsisomer gebildet wird.^[24b]

Ein wesentlicher Unterschied im Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von **2a** und **2e** ist, dass fast alle Signale durch den Einsatz von Ruthenium als Zentralatom tieffeldverschoben werden. Am stärksten ist dieser Effekt für das Cyclopentadienyl-Signal zu beobachten. Das Signal ist um mehr als 0.5 ppm im Vergleich zu **2a** tieffeldverschoben. Die Signale des C_8 -Liganden sind in der Verbindung **2e** um bis zu 0.3 ppm tieffeldverschoben. Nur das Signal des Protons 8-H weist eine starke Hochfeldverschiebung um 0.14 ppm auf und erscheint nun direkt neben 5-H. Die Protonen 2-H und 4-H zeigen im Komplex **2e** dieselbe Verschiebung. Die Signale der Protonen des addierten Nucleophils sind durch die räumliche Entfernung zum Metallzentrum nicht signifikant verschoben, weisen aber dieselben Kopplungskonstanten wie im Komplex **2a** auf.

Tabelle 2: Vergleich der ¹H-NMR-Daten der Verbindungen 2a–f [ppm] (C₆D₆, 400 MHz)

	Cp	1-H	2-H	3-H	4-H	5-H	6-H	7-H	8-H	10-H	11-H	12-H	13-H	14-H	CH ₂	CH ₃
2a	3.92	3.95	4.15	5.42	4.28	3.50	5.73	5.73	3.86	3.04	6.16	5.09	-	-	4.02	0.95, 0.89
2b	3.91	3.93	4.15	5.42	4.29	3.49	5.69	5.69	3.86	2.41	2.34	5.89	5.06	-	4.01	0.94, 0.90
2c	3.93	3.96	4.19	5.44	4.30	3.50	5.71	5.71	3.87	2.31	1.65	2.18	5.81	5.01	4.03	0.96, 0.91
2d	4.01	4.35	4.17	5.39	4.28	3.45	5.71	5.55	4.28	4.94	-	-	-	-	3.98	1.04, 1.00, 0.91
2e	4.48	3.94	4.42	5.55	4.42	3.68	5.85	5.85	3.72	3.09	6.19	5.08	-	-	4.01	0.94
2f	4.50	3.95	4.46	5.59	4.46	3.68	5.81	5.81	3.74	2.34	1.67	2.08	5.81	4.99	3.99	0.96

3.3.2 ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen

Ebenso wie im ^1H -NMR-Spektrum können im ^{13}C -NMR-Spektrum dem C_8 -Ring acht verschiedene Signale zugeordnet werden. Die Auswertung der ^{13}C -NMR-Daten erfolgt über das ^1H -NMR-Spektrum mit Hilfe eines HSQC-NMR-Spektrums. Stellvertretend wird auch an dieser Stelle das ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **2a** diskutiert.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **2a** (Abbildung 11) weist die zu sehr tiefem Feld verschobenen Signale der Carbonyl-Kohlenstoffatome bei 171.1 und 170.2 ppm auf. Das Signal des Kohlenstoffatoms C-11 der Doppelbindung des Nucleophils liegt aufgrund der entschirmenden Wirkung der Doppelbindung^[37] stark tieffeldverschoben bei 135.3 ppm.

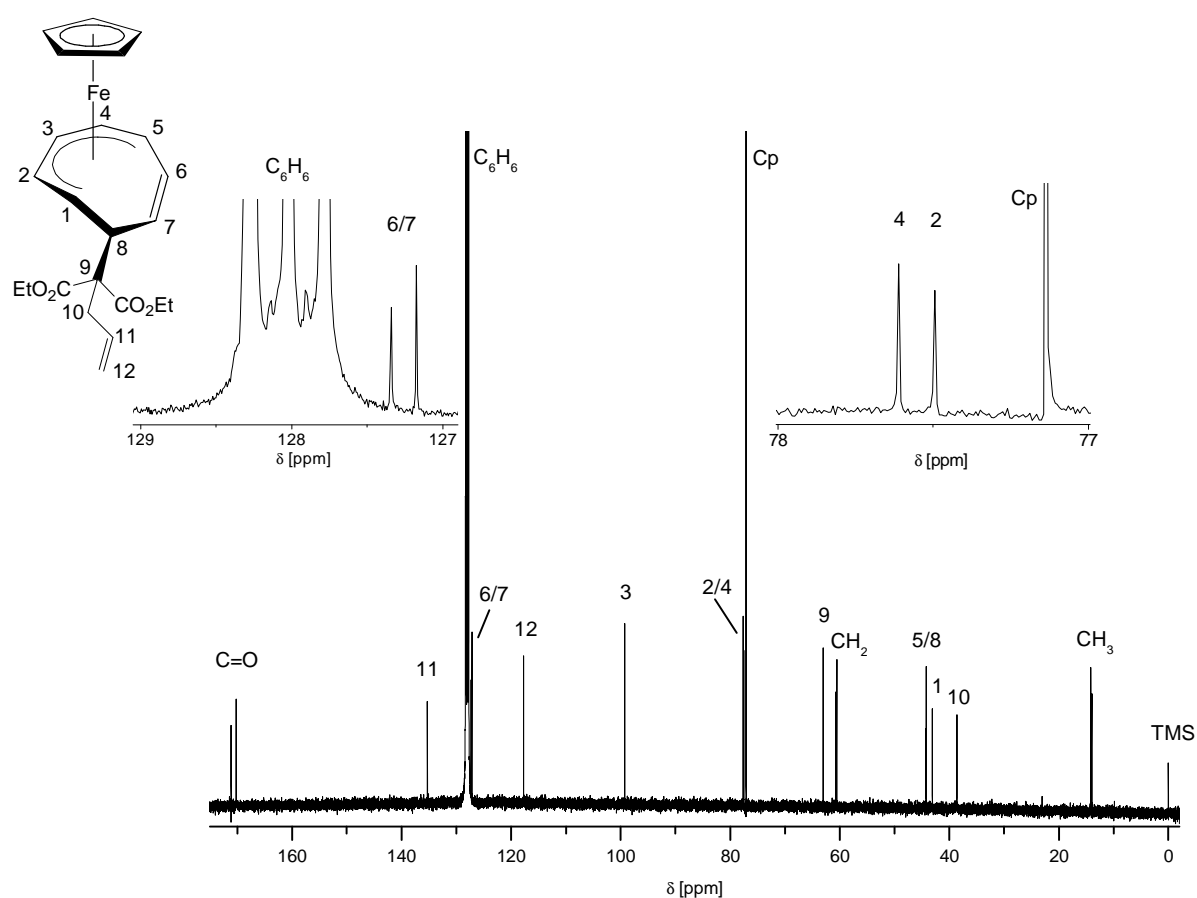


Abbildung 11: ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **2a** (C_6D_6 , 100 MHz)

Die Signale der beiden Kohlenstoffatome der nicht koordinierten Doppelbindung des Achtringes C-6 und C-7 liegen rechts des Lösungsmittel-Signals bei 127.3 und 127.2 ppm. Das Signal des terminalen Kohlenstoffatoms C-12 der Doppelbindung erscheint bei 117.7 ppm. Das bei 99.3 ppm erscheinende Signal des C-3 ist das am weitesten tieffeldverschobene Signal im Vergleich zu den anderen Metall-koordinierten Kohlenstoffatomen und steht somit im Einklang mit den Verschiebungen anderer Übergangsmetall-

Cyclopentadienyl-Komplexe.^[38] Die typische Abfolge zeigt, dass die Signale der terminal koordinierten Kohlenstoffatome C-1 und C-5 mit 43.1 bzw. 44.3 ppm am weitesten hochfeldverschoben liegen, während die der Kohlenstoffatome C-2 und C-4 mit 77.5 bzw. 77.6 ppm direkt neben dem Cyclopentadienyl-Signal auftreten. Das Signal des Cyclopentadienyl-Liganden ist mit 77.1 ppm im Vergleich zum ionischen Ausgangskomplex **1a** um mehr als 6 ppm hochfeldverschoben.

Aus dem Vergleich der ¹³C-NMR-Spektren des Komplexes **2a** mit dem analogen Ruthenium-Komplex **2e** geht hervor, dass, wie schon im ¹H-NMR-Spektrum beobachtet, die Signale der Kohlenstoffatome des Nucleophils C-9 bis CH₃ keine veränderten Verschiebungen aufweisen. Das Signal des Cyclopentadienyl-Liganden ist im Komplex **2e** mit 79.7 ppm um 2 ppm weiter tieffeldverschoben als im analogen Eisen-Komplex **2a**. Die Signale der koordinierten Kohlenstoffatome C-2 bis C-5 weisen zu erwartende Verschiebungen auf und sind im Vergleich zu **2a** nur wenig verschoben, C-3 ist unverändert mit 99.3 ppm am weitesten hochfeldverschoben. Auch die Signale der nicht koordinierten Doppelbindung weisen mit 128.1 und 127.2 ppm für C-6 und C-7 keine signifikanten Veränderungen auf. Lediglich die Signale des C-1 und des C-8 sind um bis zu 5 ppm hochfeldverschoben. Ein Vergleich der ¹³C-NMR-Daten der Verbindungen **2a–f** ist in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3: Vergleich der ^{13}C -NMR-Daten der Verbindungen 2a–f [ppm] (C_6D_6 , 100 MHz)

	Cp	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11	C-12	C-13	C-14	C=O	CH ₂	CH ₃
2a	77.1	43.1	77.5	99.3	77.6	44.3	127.3	127.3	44.3	63.0	38.7	135.3	117.7	-	-	171.1, 170.2	60.8, 60.6	14.2, 14.0
2b	77.1	45.0	77.7	99.2	77.6	44.1	127.4	127.1	43.4	62.7	33.6	30.3	138.9	114.9	-	171.6, 170.4	60.9, 60.5	14.1, 14.0
2c	77.1	43.5	77.7	99.2	77.6	44.1	127.3	127.3	44.8	62.9	33.6	25.0	34.7	138.7	115.0	171.7, 170.6	60.7, 60.5	14.2, 14.0
2d	77.3	43.4	77.2	99.4	77.6	44.1	128.7	126.2	44.7	64.7	55.5	-	-	-	-	169.8, 169.6, 168.4, 168.1	61.6, 61.4, 61.2, 61.1	14.0, 13.9, 13.8
2e	79.7	38.6	76.6	99.3	76.1	43.9	128.1	127.2	40.3	62.9	38.7	135.3	117.8	-	-	171.2, 170.3	60.8, 60.7	14.3, 14.2
2f	79.7	38.9	76.8	99.2	76.0	44.4	128.3	127.1	40.1	62.8	33.6	25.1	34.7	138.7	115.0	171.7, 170.7	60.7, 60.6	14.2, 14.1

3.3.3 Einkristall-Strukturanalysen

Aus dem Produktkristallat von **2a** und **2b** konnte jeweils ein Einkristall ausreichender Qualität isoliert und röntgenographisch untersucht werden. Die Verbindung **2a** (Abbildung 12) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$.

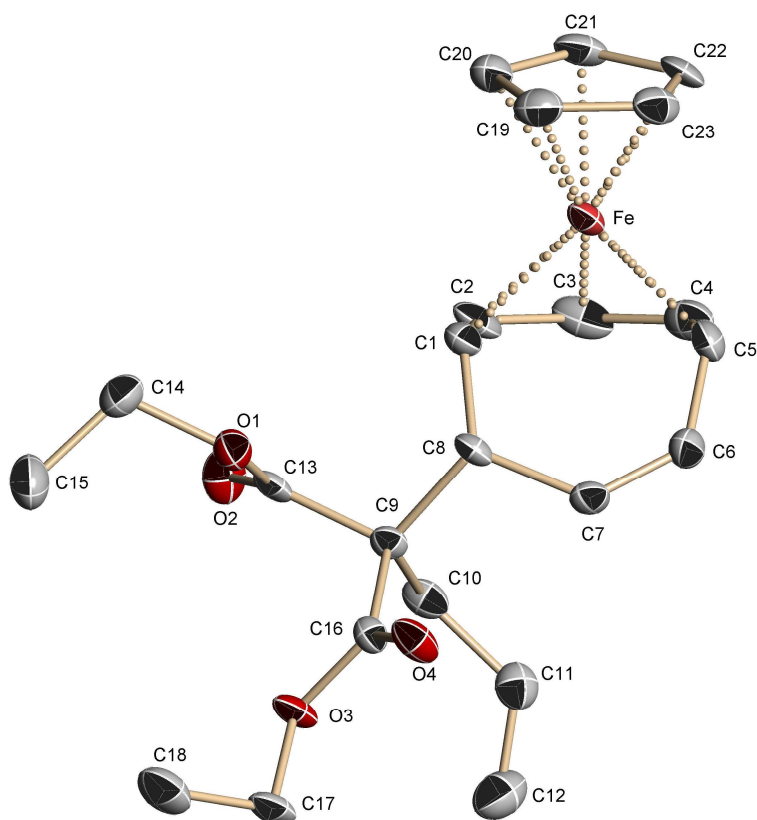


Abbildung 12: Festkörperstruktur des Komplexes **2a**

Die Verbindung **2b** (Abbildung 13) kristallisiert dagegen, infolge einer zusätzlichen CH_2 -Gruppe im Nucleophil, in der triklinen Raumgruppe $P-1$.

Wie bereits in Abbildung 9 dargestellt ist, kann die nucleophile Addition aufgrund der Spiegelebene durch den Komplex **1a** an zwei enantiotopen Seiten erfolgen, so dass bei der Addition an die terminalen Kohlenstoffatome ein Racemat entsteht. Bei der abgebildeten Festkörperstruktur von **2a** handelt es sich um das *R*-Enantiomer, während es sich bei der abgebildeten Struktur von **2b** um das *S*-Enantiomer handelt.

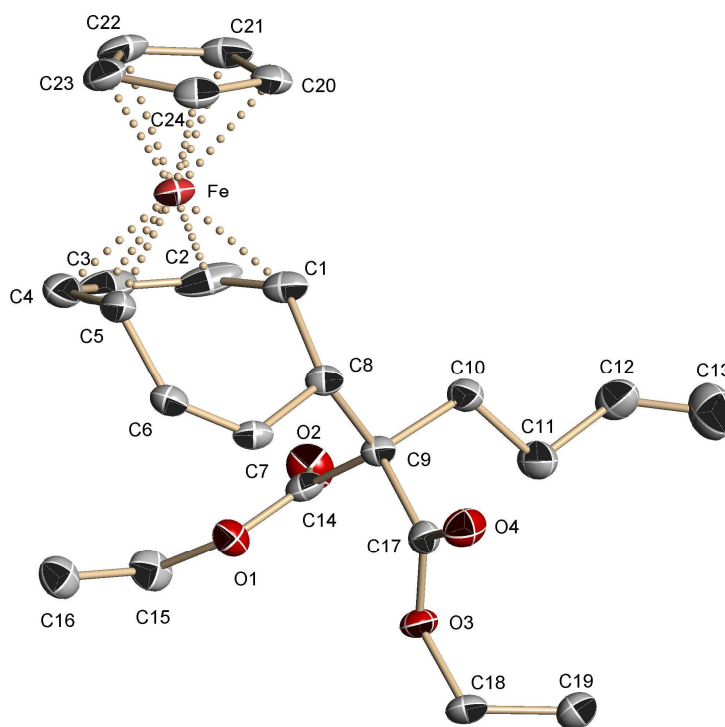


Abbildung 13: Festkörperstruktur des Komplexes 2b

Beide Festkörperstrukturen zeigen deutlich den pentahapto gebundenen *cyclo*-C₈-Liganden. Wie nach den *DGM*-Regeln vorhergesagt, wurde das Nucleophil an das terminal koordinierte Kohlenstoffatom des kationischen Komplexes addiert, wobei sich die Haptizität des *cyclo*-C₈-Liganden von hexahapto zu pentahapto ändert. Alle fünf koordinierten Kohlenstoffatome des Cyclooctatrienyl-Liganden (C1 bis C5) der Verbindungen **2a** und **2b** liegen nahezu in einer Ebene (Tabelle 4).

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen [pm] für 2a und 2b

	2a	2b
Fe–C1	207.9(4)	205.0(2)
Fe–C2	201.4(4)	201.5(2)
Fe–C3	205.6(4)	204.4(2)
Fe–C4	200.5(4)	200.2(2)
Fe–C5	207.5(4)	206.4(2)

Anhand beider Festkörperstrukturen ist auch ersichtlich, dass das Nucleophil *exo*-ständig zum Metallzentrum steht (Abbildung 14).

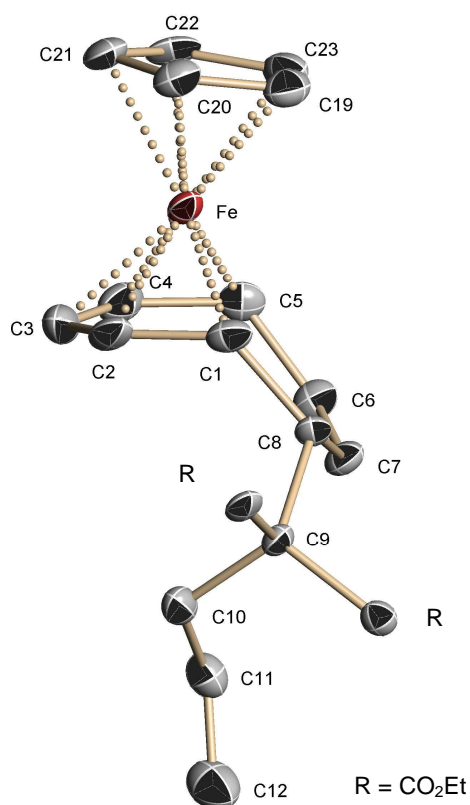


Abbildung 14: Seitliche Projektion der Molekülstruktur von 2a zur Verdeutlichung der *exo*-ständigen Addition

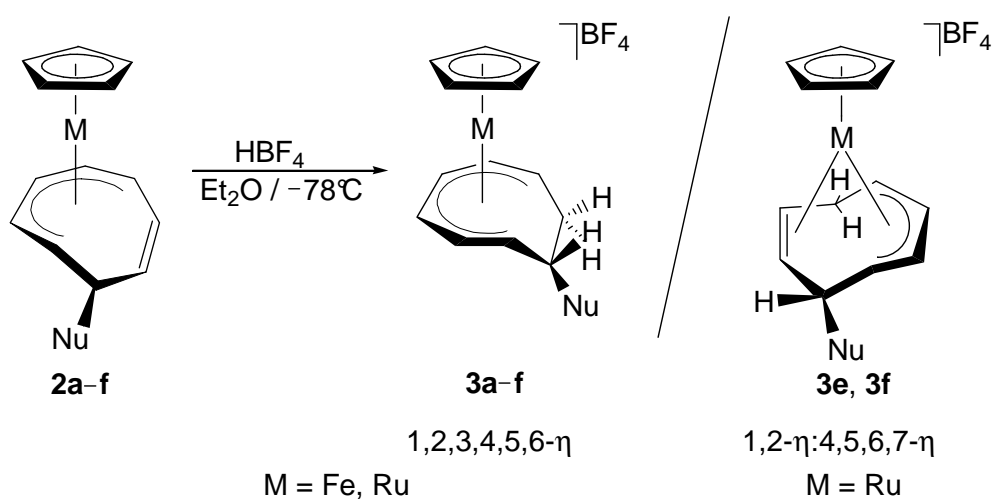
Weiterhin kann mit Hilfe der Festkörperstrukturen festgestellt werden, dass sowohl die nicht koordinierte Doppelbindung des *cyclo*-C₈-Liganden zwischen C6 und C7, als auch die terminale Doppelbindung des jeweiligen Nucleophils erhalten bleiben. Die Bindungslängen liegen im Bereich der zu erwartenden Kohlenstoffatom-Doppelbindungen^[39] (Tabelle 5).

Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen [pm] für 2a und 2b

	2a		2b
C6–C7	133.4(5)	C6–C7	131.0(3)
C11–C12	130.6(4)	C12–C13	129.1(3)

3.4 Reaktivierung der einfach nucleophil addierten Komplexe durch elektrophile Addition

Bei der nucleophilen Addition an die Edukte $[(\eta^5\text{-Cp})\text{M}(\eta^6\text{-C}_8\text{H}_8)]\text{PF}_6$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$) entsteht eine neutrale Verbindung $(\eta^5\text{-Cp})\text{M}(\eta^5\text{-C}_8\text{H}_8\text{Nu}^1)$ ($\text{M} = \text{Fe}$ (**2a–d**), Ru (**2e–f**)). Da in der Regel erst kationische Komplexe genügend reaktiv für nucleophile Additionen sind, muss nach der ersten nucleophilen Addition der Neutralkomplex für eine zweite nucleophile Addition reaktiviert werden. Als erfolgreiche Methode wurde bereits die Protonierung mit der starken Säure Tetrafluoroborsäure von *Reimelt* angewandt.^[25] Bei dieser elektrophilen Addition ist festzustellen, dass die Tetrafluoroborsäure keine Nebenreaktionen mit dem Substituenten eingeht. Dieses allgemeine Verfahren findet besonders bei neutralen π -Komplexen mit nicht koordinierten Doppelbindungen im π -Liganden Verwendung.^[40] Für die Protonierung wird der Neutralkomplex in Diethylether gelöst und bei -78°C mit Tetrafluoroborsäure umgesetzt (Schema 11). Beim anschließenden langsamen Erwärmen scheidet sich das Produkt als rotes bis braunes Öl oder als Feststoff ab. Nach Auswaschen der nicht abreagierten Tetrafluoroborsäure mit Diethylether wird das Produkt im Hochvakuum getrocknet.



Schema 11: Reaktivierung der einfach nucleophil addierten Komplexe durch Protonierung

Bei der Protonierung der Neutralkomplexe $(\eta^5\text{-Cp})\text{M}(\eta^5\text{-C}_8\text{H}_8\text{Nu}^1)$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$) **2a–f** mit HBF_4 bilden sich in guten bis sehr guten Ausbeuten (84–99%) die kationischen Komplexe **3a–f** (Tabelle 6). Auffällig ist, dass auch hier die Umsetzung der Rutheniumkomplexe um 10–15% geringere Ausbeuten liefert.

Tabelle 6: Übersicht der protonierten Komplexe 3a–f

Produkt	Edukt	Nu ¹	Ausbeute [%]
3a	2a	C(CO ₂ Et) ₂ CH ₂ CHCH ₂	99
3b	2b	C(CO ₂ Et) ₂ (CH ₂) ₂ CHCH ₂	99
3c	2c	C(CO ₂ Et) ₂ (CH ₂) ₃ CHCH ₂	97
3d	2d	(EtO ₂ C) ₂ CCH(CO ₂ Et) ₂	97
3e	2e	C(CO ₂ Et) ₂ CH ₂ CHCH ₂	84
3f	2f	C(CO ₂ Et) ₂ (CH ₂) ₃ CHCH ₂	87

Die Haptizität des *cyclo*-C₈-Liganden ändert sich entsprechend der 18-Valenzelektronen-Regel^[41] unter Verlust der nicht koordinierten Doppelbindung zwischen C-6 und C-7 von pentahapto im Neutralkomplex zu hexahapto im protonierten Komplex.^[42] Die protonierten Eisenkomplexe **3a–d** liegen ausschließlich in der Form des 1–6-η-Haptomers vor (Schema 11). Bei der Protonierung der Rutheniumkomplexe **2e** und **2f** kommt es zu einer Haptomerenbildung, es entsteht neben dem 1–6-η-Strukturisomer ein weiteres Produkt, das 1,2-η:4,5,6,7-η-Haptomer, ohne dass im Neutralkomplex die Bildung von unterschiedlichen Haptomeren zu beobachten war. Ergebnisse aus früheren Untersuchungen weisen für die Protonierung der Rutheniumkomplexe mit kleinen Nucleophilen, wie z.B. Dimethylmalonat die Bildung eines Haptomerengemisches auf.^[24b, 25] Jedoch konnte bei der Protonierung bislang noch nicht die Bildung eines Haptomerengemisches direkt aus dem reinen (η⁵-Cp)Ru(1-5-η⁵-C₈H₈Nu¹) beobachtet werden. Eine langsame Umlagerung des Produktes während oder nach der Protonierung über einen dechelatisierten 16VE-Komplex ist möglich. Eine solche intramolekulare Umlagerung wurde bereits für η⁵-Cyclooctatrienyl-Eisen-Komplexe beobachtet.^[23b] Alternativ dazu könnte die Protonierung direkt zu unterschiedlichen Produkten führen, wenn als erstes Protonierungsprodukt ein Ru-H-Komplex^[24b] angenommen wird, der schon bei den entsprechenden Eisenkomplexen beobachtet werden konnte und als erster Schritt in Protonierungen von Sandwichkomplexen formuliert wird.^[25]

3.4.1 $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **3a** (Abbildung 15) erkennt man bei -1.78 ppm ein auffällig weit hochfeldverschobenes Resonanzsignal. Das Signal lässt sich dem 7_{exo} -Proton der endocyclischen Methylengruppe zuordnen.

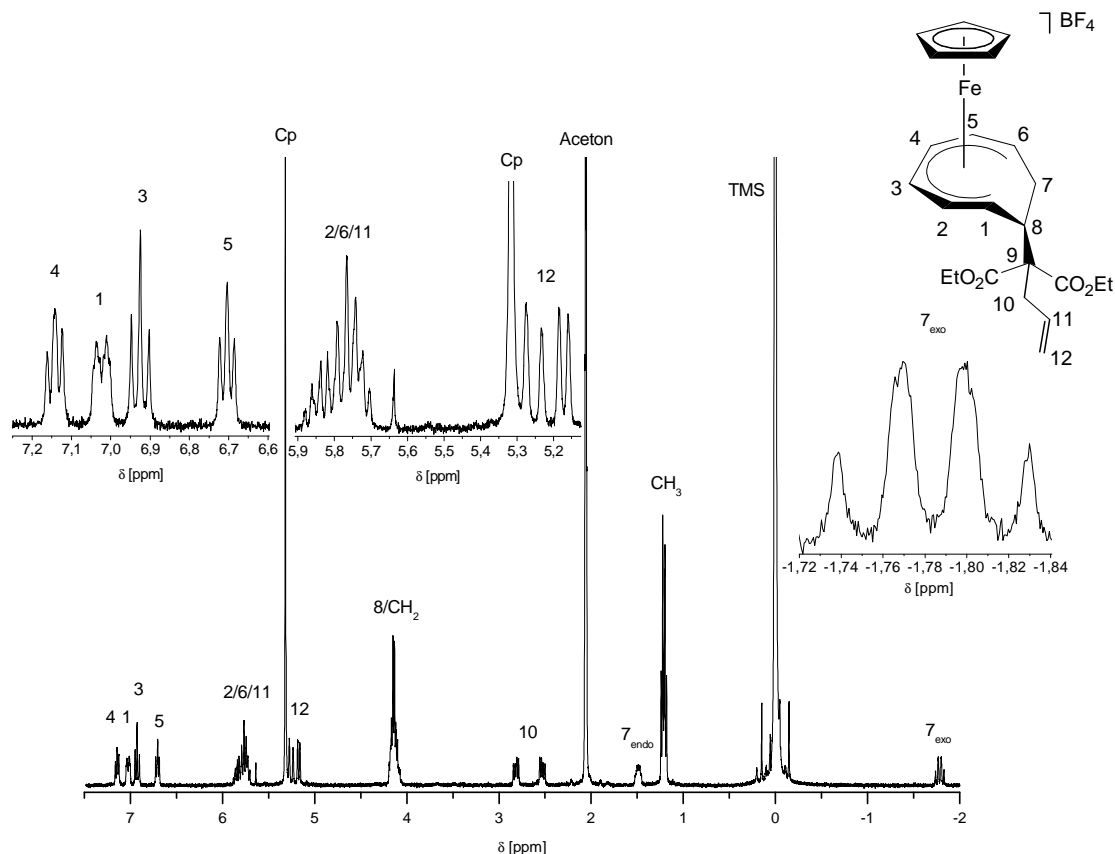


Abbildung 15: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **3a** ($\text{CD}_3\text{C}(\text{O})\text{CD}_3$, 400 MHz)

Unter Berücksichtigung eines für Sandwichkomplexe charakteristischen Anisotropiekegels^[43] kann angenommen werden, dass sich das 7_{exo} -Proton durch die Abwinkelung des nicht komplexierten Teiles des Cyclooctatrien-Ringes im abschirmenden Bereich des Anisotropiekegels befindet, während das Multiplett des 7_{endo} -Protons mit vergleichbaren chemischen Umgebung eine Tieffeldverschiebung zu 1.48 ppm aufweist und sich vermutlich im entschirmenden Bereich des Kegels befindet (Abbildung 16).

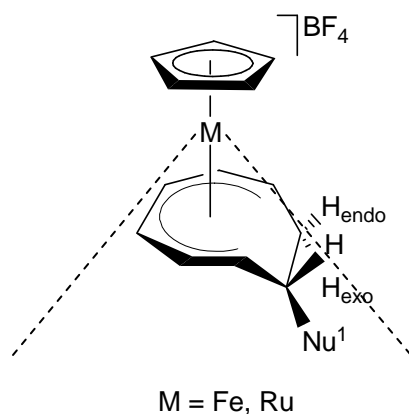


Abbildung 16: Anisotropiekegel der Verbindungen 3a–f

Das Cyclopentadienyl-Signal ist im kationischen Komplex **3a** mit 5.32 ppm im Vergleich zum Neutralkomplex **2a** um 1.4 ppm tieffeldverschoben und liegt damit wieder im Bereich des ionischen Komplexes **1a**. Die Protonen der koordinierten Kohlenstoffatome des *cyclo*-C₈-Liganden zeigen eine typische Abfolge. Am weitesten tieffeldverschoben ist das Signal des 4-H mit einer dd-ähnlichen Aufspaltung bei 7.14 ppm, gefolgt von einem Multiplett des 1-H bei 7.02 ppm. Das charakteristische Pseudo-Triplett des Protons 3-H bei 6.92 ppm liegt neben dem dd-ähnlichen Signal des 5-H bei 6.70 ppm. Die Protonen 2-H, 6-H und 11-H erscheinen als breites, überlagertes Multiplett zwischen 5.88 und 5.70 ppm. Weiterhin charakteristisch ist das Signal der prochiralen Methylengruppe C-10, das zu einem Multiplett zwischen 2.85 und 2.49 ppm aufspaltet.

Anders als die Eisenkomplexe bilden die Rutheniumkomplexe **2e** und **2f** bei der Protonierung ein Haptomeregemisch (Tabelle 7). In der kationischen Verbindung **3e** treten die beiden Haptomere (Haptomer A zu B) im Verhältnis 1 zu 0.17 auf. Es kommt zu einer weitgehenden Überlagerung der Signale, so dass eine komplette Zuordnung aller Protonen des Haptomers B mit Hilfe des ¹H-¹H-COSY-NMR-Spektrum erschwert wird.

Im Haptomer A erfolgt die Bindung des Cyclooctatrienyl-Ringes analog zu den Eisen-Komplexen über die Kohlenstoffatome C-1 bis C-6. Im Haptomer B liegt keine durchgängige Koordination an das Rutheniumatom vor sondern eine an C-3 unterbrochene 1,2-η:4–7-η-Koordination.

Ein Vergleich der ¹H-NMR-Spektren der Verbindung **3a** mit dem analogen Haptomer A der Ruthenium-Verbindung **3e** (Abbildung 17) zeigt, dass wie für die einfach nucleophil addierten Komplexe das Resonanzsignal des Cyclopentadienyl-Liganden durch den Austausch des Eisen- gegen das Rutheniumatom tieffeldverschoben wird. Waren die meisten Resonanzsignale des *cyclo*-C₈-Liganden der Verbindung **2e** im Vergleich zu **2a** tieffeldverschoben, sind sie im Komplex **3e** um bis zu 0.8 ppm weiter hochfeldverschoben als im Komplex **3a**. Nur das Signal des Protons 3-H erscheint unverändert bei 6.9 ppm. Die Signale

der durch den Anisotropiekegel beeinflussten Protonen 7_{exo} - und 7_{endo} -H liegen durch den Wechsel des Zentralatoms zu Ruthenium um bis zu 1 ppm weiter tieffeldverschoben als im analogen Eisenkomplex, wobei die Tieffeldverschiebung beim Proton 7_{exo} -H mit -0.88 ppm deutlich stärker ausgeprägt ist, als die Tieffeldverschiebung des Protons 7_{endo} -H mit -0.27 ppm.

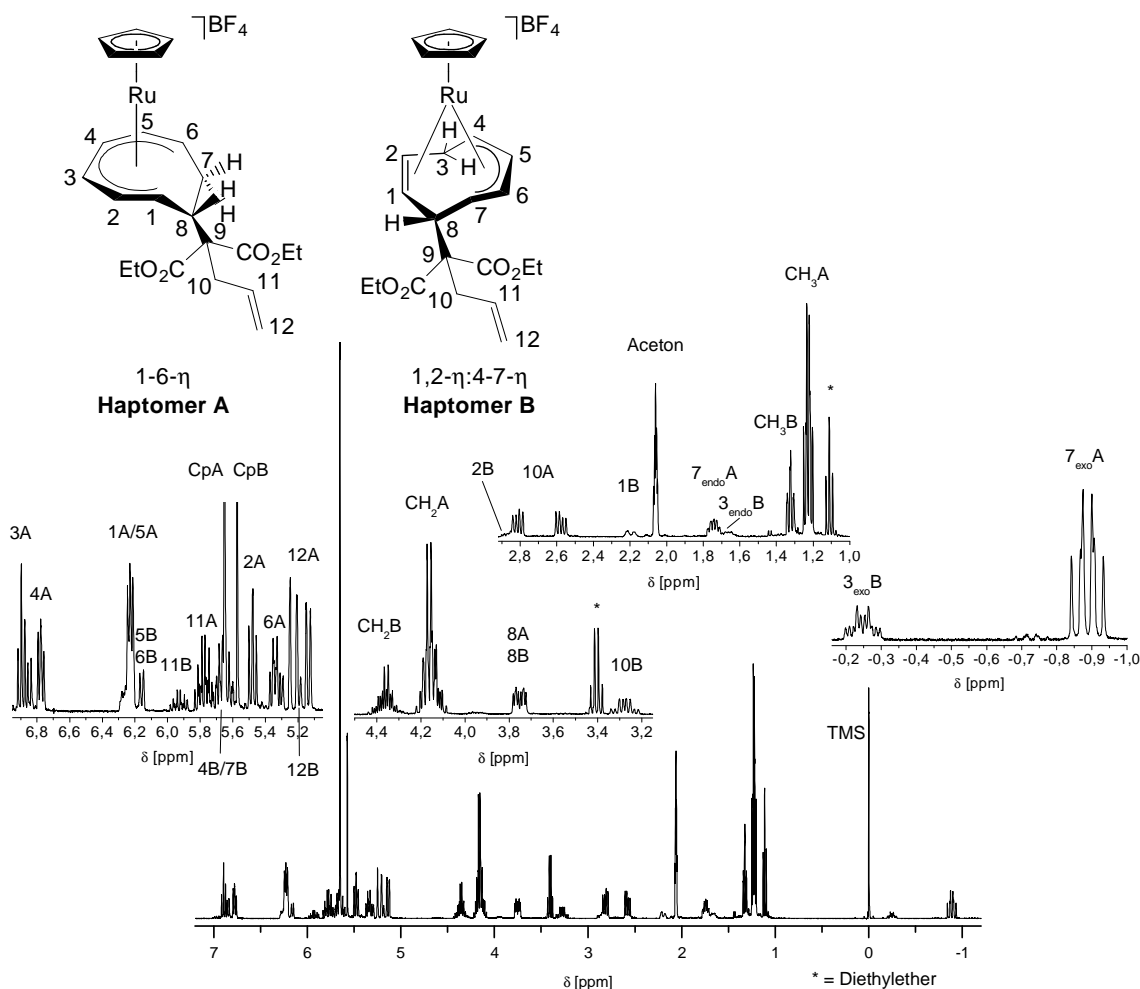


Abbildung 17: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **3e** ($\text{CD}_3\text{C}(\text{O})\text{CD}_3$, 400 MHz)

Untersuchungen zur Änderung des Anisotropiekegels und der damit verbundenen Änderung der chemischen Verschiebung ($\Delta\delta$) der *exo*- und *endo*-ständigen Protonen beim Übergang von 3d- zu 4d-Elementen sind nur wenig literaturbekannt. Der einzige bisher in der Literatur bekannte Wechsel eines 3d- zu einem 4d-Element, Chrom- zum analogen Molybdänkomplex, führt sowohl bei dem *exo*- als auch dem *endo*-ständigen Proton zu einer Hochfeldverschiebung.^[43a] Die Protonen des addierten Nucleophils werden erwartungsgemäß in ihrer Verschiebung weder durch die Protonierung noch durch den Wechsel des Metallzentrums beeinflusst. Ein Vergleich aller $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen **3a-f** ist in Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 7: Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen 3a–f [ppm] ($\text{CD}_3\text{C}(\text{O})\text{CD}_3$, 400 MHz)

	Cp	1-H	2-H	3-H	4-H	5-H	6-H	7-H	8-H	10-H	11-H	12-H	13-H	14-H	CH ₂	CH ₃
3a	5.32	7.02	5.79	6.92	7.14	6.70	5.79	$7_{\text{exo-H}} -1.78$ $7_{\text{endo-H}} 1.48$	4.09	2.67	5.79	5.21	-	-	4.14	1.21
3b	5.32	7.01	5.76	6.92	7.14	6.70	5.76	$7_{\text{exo-H}} -1.78$ $7_{\text{endo-H}} 1.44$	4.26	1.97	1.97	5.83	5.02	-	4.14	1.22
3c	5.30	7.00	5.74	6.91	7.13	6.69	5.74	$7_{\text{exo-H}} -1.81$ $7_{\text{endo-H}} 1.43$	4.24	2.06	1.43	1.75	5.81	4.99	4.13	1.21
3d	5.33	7.10	5.78	6.96	7.17	6.74	5.67	$7_{\text{exo-H}} -1.50$ $7_{\text{endo-H}} 1.32$	4.27	3.76	-	-	-	-	4.20	1.26
3eA	5.65	6.23	5.48	6.90	6.78	6.23	5.34	$7_{\text{exo-H}} -0.88$ $7_{\text{endo-H}} 1.75$	3.75	2.67	5.77	5.18	-	-	4.15	1.23
3eB	5.58	2.20	2.87	$3_{\text{exo-H}} -0.24$ $3_{\text{endo-H}} 1.66$	5.69	6.16	6.16	5.69	3.74	3.28	5.93	5.06	-	-	4.35	1.33
3fA	5.66	6.22	5.72	6.90	6.77	6.22	5.37	$7_{\text{exo-H}} -0.89$ $7_{\text{endo-H}} 1.71$	3.83	2.53	1.62	2.16	5.77	5.01	4.15	1.23
3fB	5.56	2.14	2.84	$3_{\text{exo-H}} -0.16$ $3_{\text{endo-H}} 1.71$	5.71	6.22	6.22	5.71	3.83	2.23	1.58	2.01	5.72	5.03	4.36	1.32

3.4.2 ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen

Die Auswertung der einzelnen Signale erfolgt über das ^1H -NMR-Spektrum mit Hilfe eines HSQC-NMR-Spektrums. In den ^{13}C -NMR-Spektren der Verbindungen **3a–f** ist eine allgemeine Verschiebung der Signale aller an das Metallzentrum koordinierter Kohlenstoffatome, mit Ausnahme des neu koordinierten C-6, zu tieferem Feld zu beobachten (Tabelle 8).

Tabelle 8: Vergleich ausgewählter ^{13}C -NMR-Signale [ppm] von **2a (C_6D_6 , 100 MHz) und **3a** ($\text{CD}_3\text{C}(\text{O})\text{CD}_3$, 100 MHz)**

	Cp	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
2a	77.1	43.1	77.5	99.3	77.6	44.3	127.3
3a	83.1	93.4	90.4	105.0	97.8	95.0	86.4

Im ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **3a** (Abbildung 18) erscheinen die Carbonyl-Kohlenstoffatome bei 169.9 und 169.8 ppm. Die terminale Doppelbindung des Nucleophils wird, wie auch im ^{13}C -NMR-Spektrum angezeigt, nicht mit der Tetrafluoroborsäure umgesetzt. Das Signal des Kohlenstoffatoms C-11 der Doppelbindung des Nucleophils erscheint weiterhin bei 133.3 ppm und das terminale Kohlenstoffatom C-12 bei 119.8 ppm. Die Signale der beiden Kohlenstoffatome des Achtringes C-6 und C-7 weisen durch die Protonierung eine chemische Verschiebung von 86.5 ppm bzw. 26.0 ppm auf.

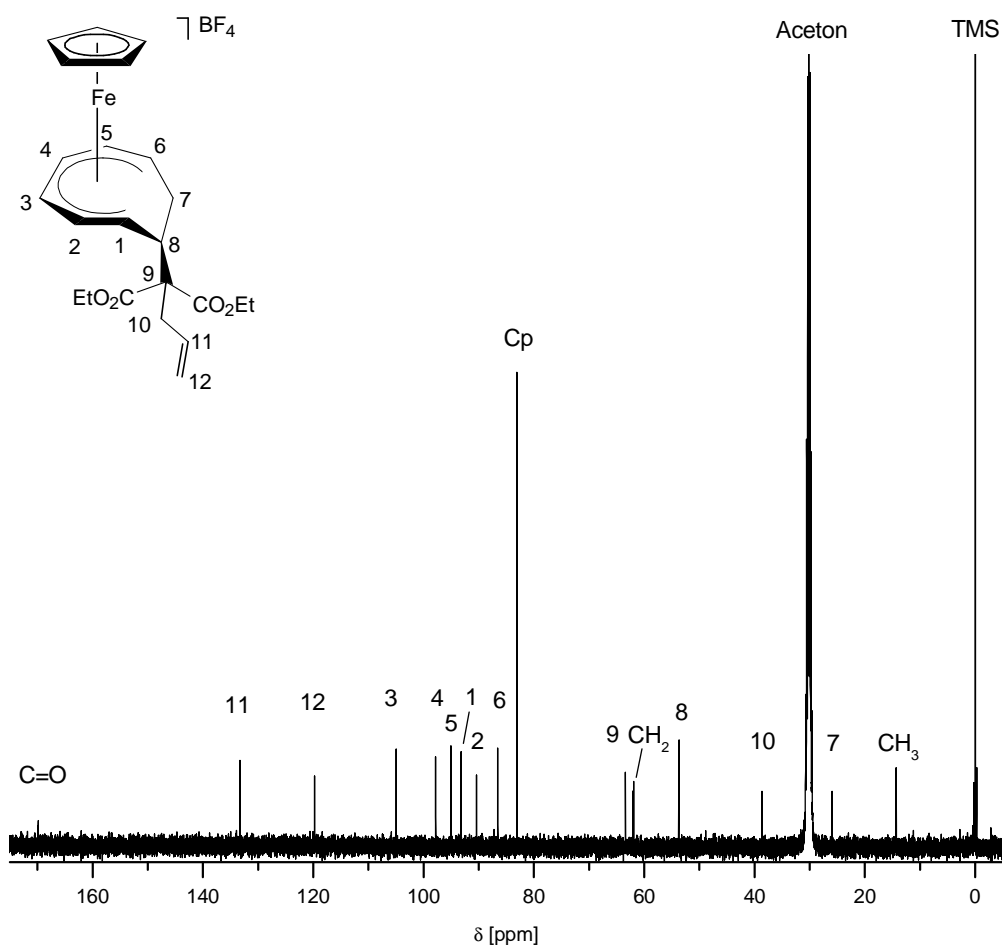


Abbildung 18: ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **3a** ($\text{CD}_3\text{C}(\text{O})\text{CD}_3$, 100 MHz)

Die Signale der metallgebundenen Kohlenstoffatome C-1 bis C-6 des Cyclooctatrien-Liganden liegen mit Verschiebungen zwischen 105.0 und 86.5 ppm aufgrund der positiven Ladung deutlich stärker tieffeldverschoben als im Neutralkomplex.

Weiterhin ist, wie zu erwarten, eine generelle Verschiebung des Cyclopentadienyl-Signals zu tieferem Feld beim Übergang vom neutralen zum kationischen Komplex zu erkennen. In der Neutralverbindung **2a** liegt das Cyclopentadienyl-Signal bei 77.1 ppm, während es im analogen kationischen Komplex **3a** bei 83.1 ppm auftritt.

Durch die Entstehung der Bindungshaptomere A und B weist das ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **3e** (Abbildung 19) einen doppelten Satz an Resonanzsignalen auf. Jedoch können aufgrund der geringen Menge des Haptomers B und der daraus resultierenden geringen Intensität des Signalsatzes nicht alle Kohlenstoffatome des Haptomers B im ^{13}C -NMR-Spektrum zugeordnet werden. Daher ist ein genauer Vergleich der beiden Haptomere nicht möglich.

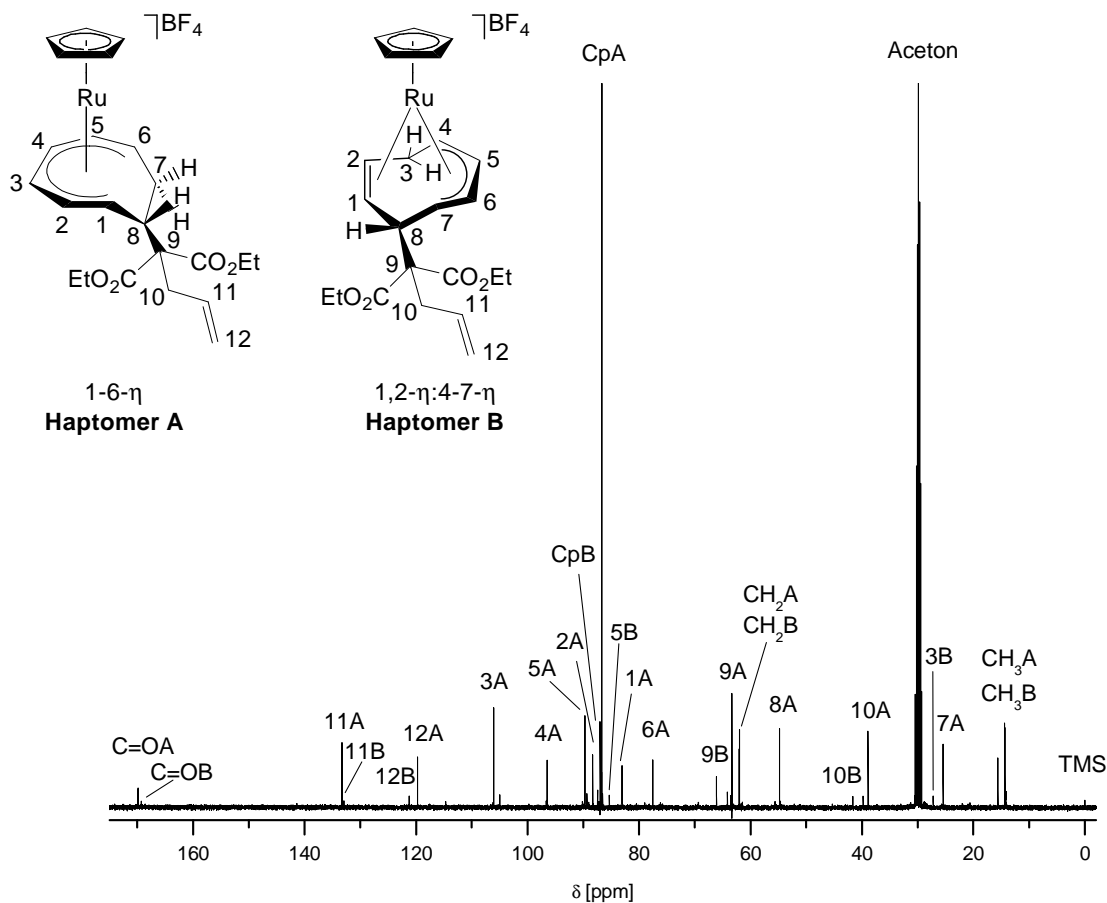


Abbildung 19: ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **3e** ($\text{CD}_3\text{C}(\text{O})\text{CD}_3$, 100 MHz)

Ein Vergleich des Komplexes **3a** mit dem Haptomer A der Verbindung **3e** zeigt, dass in der Verbindung **3e** das Cyclopentadienyl-Signal, wie bei den neutralen Komplexen, um 4 ppm weiter tieffeldverschoben ist. Die Signale der koordinierten Kohlenstoffatome des *cyclo*- C_8 -Liganden (C-1 bis C-6) erscheinen dagegen um bis zu 10 ppm hochfeldverschoben. Eine Ausnahme bildet dabei jedoch das Resonanzsignal des C-3, da es ebenso wie die Lage der Resonanzsignale des Nucleophils unverändert bleibt.

Ein Vergleich der ^{13}C -NMR-Daten der Verbindungen **3a-d**, **3eA** und **3fA** ist in Tabelle 9 dargestellt.

Tabelle 9: Vergleich der ^{13}C -NMR-Daten der Verbindungen 3a–d, 3eA und 3fA [ppm] ($\text{CD}_3\text{C}(\text{O})\text{CD}_3$, 100 MHz)

	Cp	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11	C-12	C-13	C-14	C=O	CH ₂	CH ₃
3a	83.1	93.2	90.4	105.0	97.8	95.1	86.5	26.0	53.7	63.4	38.7	133.3	119.8	-	-	169.9, 169.8	62.0, 61.9	14.4, 14.3
3b	83.1	93.4	90.4	104.9	97.8	95.0	86.4	26.0	54.0	63.4	33.8	33.8	138.4	115.6	-	170.2	62.0, 61.9	14.3
3c	83.1	93.8	90.4	104.9	97.8	95.0	86.4	26.0	53.9	63.7	33.9	24.2	34.4	139.0	115.5	170.4, 170.3	61.9, 61.8	14.4, 14.3
3d	83.3	92.9	90.3	105.0	98.1	95.1	85.0	26.3	54.0	63.7	56.6	-	-	-	-	168.2, 167.5, 167.3	62.7, 62.5, 62.5, 62.4	14.3, 14.2, 14.1, 14.1
3eA	86.7	83.0	88.3	106.1	96.5	89.7	77.5	25.4	54.8	63.3	38.9	133.3	119.7	-	-	170.0, 169.9	62.0, 62.0	14.3, 14.2
3fA	87.0	85.1	88.2	106.0	96.5	89.7	77.5	25.5	55.0	63.9	39.5	18.1	36.9	130.8	115.5	170.3, 170.3	61.9, 61.8	14.3, 14.2

3.5 Zweite nucleophile Addition an $[(\eta^5\text{-Cp})\text{M}(\eta^6\text{-C}_8\text{H}_9\text{-Nu})]\text{BF}_4$ (M = Fe, Ru)

Bei der zweiten nucleophilen Addition entsteht die neutrale Verbindung $(\eta^5\text{-Cp})\text{M}(\eta^5\text{-C}_8\text{H}_9\text{Nu}^1\text{Nu}^2)$ (M = Fe, Ru). Das zweite Nucleophil kann entsprechend der DGM-Regeln prinzipiell an eines der beiden terminal koordinierten Kohlenstoffatome C-1 oder C-6 des Cyclooctatrien-Liganden addieren (Abbildung 20).

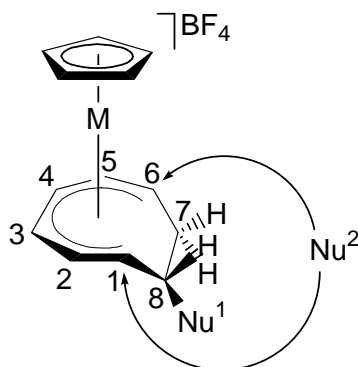
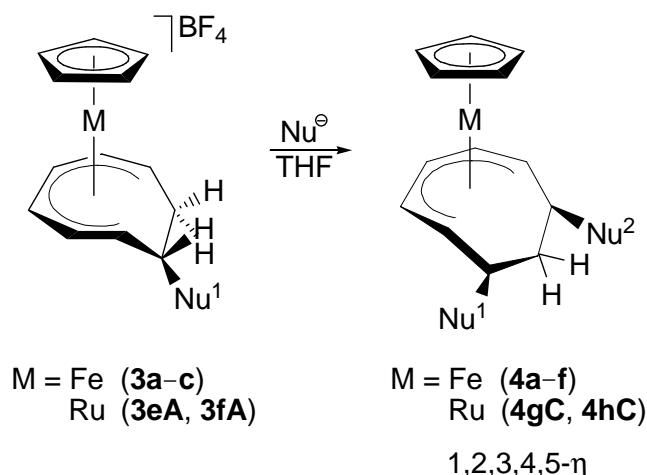


Abbildung 20: Mögliche Positionen für die zweite nucleophile Addition

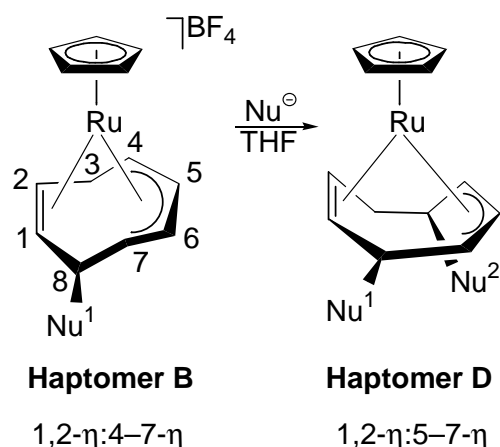
Beobachtet wird allerdings die Addition des zweiten Nucleophils ausschließlich distal zum ersten Nucleophil. Ursache dafür werden vermutlich sterische Gründe sein. Unter Bildung des 6,8-disubstituierten 1,2,3,4,5- η -Cyclooctadienyl-Komplexes wird die Haptizität von hexahapto im kationischen Komplex auf pentahapto im Neutralkomplex reduziert. Die Reaktionsbedingungen entsprechen denen der ersten nucleophilen Addition (Schema 12).



Schema 12: Synthese der zweifach nucleophil addierten Metall-Komplexe

Wie bei der Protonierung der ersten Neutralverbindungen **2e** und **2f**, wird auch bei der zweiten Addition an die entsprechenden Ruthenium-Komplexe die Bildung eines

Haptomerengemisches beobachtet. Das Haptomer C, das 1-5- η -Strukturisomer der Ruthenium-Komplexe, leitet sich von der Struktur der analogen Eisen-Verbindungen ab (Schema 12). Aus dem Haptomer B der Verbindungen **3e** und **3f** entsteht durch Addition des zweiten Nucleophils an das Kohlenstoffatom C-4 das Haptomer D, das 1,2- η :5-7- η -Strukturisomer (Schema 13). Eine Addition des Nucleophils an die ebenfalls mögliche Position C-7 wird wiederum nicht beobachtet.



Schema 13: Bindungsisomere der Verbindungen 4g und 4h

Die erneute nucleophile Addition an die Komplexe **3a–c**, **3e** und **3f** ergibt in guten bis sehr guten Ausbeuten (60–91%) die neutralen Komplexe **4a–h** (Tabelle 10).

Tabelle 10: Übersicht der zweifach nucleophil addierten Komplexe 4a–h

Produkt	Edukt	Nu ¹	Nu ²	Ausbeute [%]
4a	3a	C(CO ₂ Et) ₂ CH ₂ CHCH ₂	C(CO ₂ Et) ₂ CH ₂ CHCH ₂	90
4b	3a	C(CO ₂ Et) ₂ CH ₂ CHCH ₂	C(CO ₂ Et) ₂ (CH ₂) ₂ CHCH ₂	84
4c	3a	C(CO ₂ Et) ₂ CH ₂ CHCH ₂	C(CO ₂ Et) ₂ (CH ₂) ₃ CHCH ₂	84
4d	3b	C(CO ₂ Et) ₂ (CH ₂) ₂ CHCH ₂	C(CO ₂ Et) ₂ (CH ₂) ₂ CHCH ₂	60
4e	3b	C(CO ₂ Et) ₂ (CH ₂) ₂ CHCH ₂	C(CO ₂ Et) ₂ (CH ₂) ₃ CHCH ₂	91
4f	3c	C(CO ₂ Et) ₂ (CH ₂) ₃ CHCH ₂	C(CO ₂ Et) ₂ (CH ₂) ₃ CHCH ₂	88
4g	3e	C(CO ₂ Et) ₂ CH ₂ CHCH ₂	C(CO ₂ Et) ₂ CH ₂ CHCH ₂	64
4h	3f	C(CO ₂ Et) ₂ (CH ₂) ₃ CHCH ₂	C(CO ₂ Et) ₂ (CH ₂) ₃ CHCH ₂	81

3.5.1 $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen

Mit der zweiten nucleophilen Addition entsteht für die Eisen-Komplexe **3a–c** das in Schema 12 dargestellte Strukturisomer. Da die verwendeten Nucleophile vergleichsweise ähnlich sind, soll stellvertretend für alle Eisen-Komplexe die Verbindung **4a** diskutiert werden. Die genaue Zuordnung der Signale wurde mit Hilfe eines $^1\text{H-}^1\text{H-COSY-NMR}$ -Spektrums vorgenommen. Zur Darstellung des Komplexes **4a** wurde für beide Additionen das gleiche Nucleophil ($\text{Nu}^1 = \text{Nu}^2 = \text{C}(\text{CO}_2\text{Et})_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2$) verwendet. Aufgrund der dadurch entstehenden C_s -Symmetrie weist das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **4a** (Abbildung 21) nur eine geringe Anzahl an Resonanzsignalen auf.

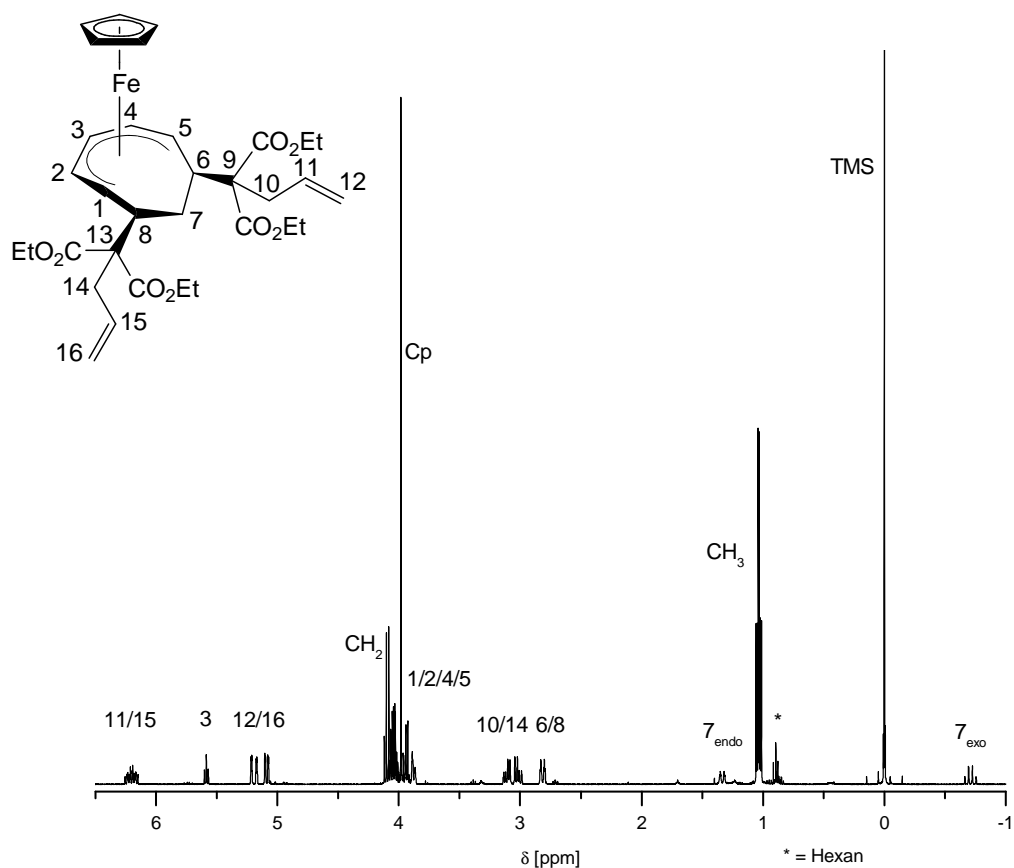


Abbildung 21: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **4a** (C_6D_6 , 400 MHz)

Alle Protonen, die durch Spiegelung ineinander überführt werden können, liefern ein Resonanzsignal mit dem doppelten Integral. Die beiden identischen Nucleophile weisen für die terminalen Protonen 12-H bzw. 16-H ein Multipllett bei 5.14 ppm auf. Die Protonen 11-H und 15-H liegen als charakteristisches Multipllett um 6.20 ppm. Die prochiralen Protonen 10-H und 14-H spalten zu einem Multipllett bei 3.06 ppm auf. Das durch den Elektronenzug des Metallatoms am stärksten entschirmte Proton 3-H liefert weiterhin, am weitesten tieffeldverschoben, ein Pseudo-Tripllett bei 5.59 ppm. Die Protonen 1-H und 5-H sowie 2-H und 4-H

erscheinen als Multiplett zwischen 4.06 und 3.86 ppm. Die spiegelsymmetrischen Protonen 6-H und 8-H liefern ein Dublett bei 2.82 ppm. Wie im Komplex **3a** liegt das 7_{exo} -Proton im Anisotropiekegel und damit am weitesten hochfeldverschoben bei -0.71 ppm. Das entsprechende 7_{endo} -Proton erscheint als Multiplett bei 1.33 ppm.

Das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **4g** (Abbildung 22) ähnelt dem des Komplexes **4a**. Lediglich durch das Vorliegen des zusätzlichen Haptomers, das in der Verbindung **4g** zu 17% auftritt, sind weitere intensitätsschwache Signale des Bindungshaptomeres D auszumachen. Ein Vergleich der ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **4g** und **4a** zeigt erneut den Einfluss des Zentralatoms auf die chemische Verschiebung. Der Schwerpunkt des Multipletts der Protonen 1-H, 2-H, 4-H und 5-H ist mit 4.08 ppm im Vergleich zu Komplex **4a** um fast 0.9 ppm hochfeldverschoben. Deutlich weniger macht sich der Austausch des Zentralatoms bei dem Signal des Protons 3-H bemerkbar.

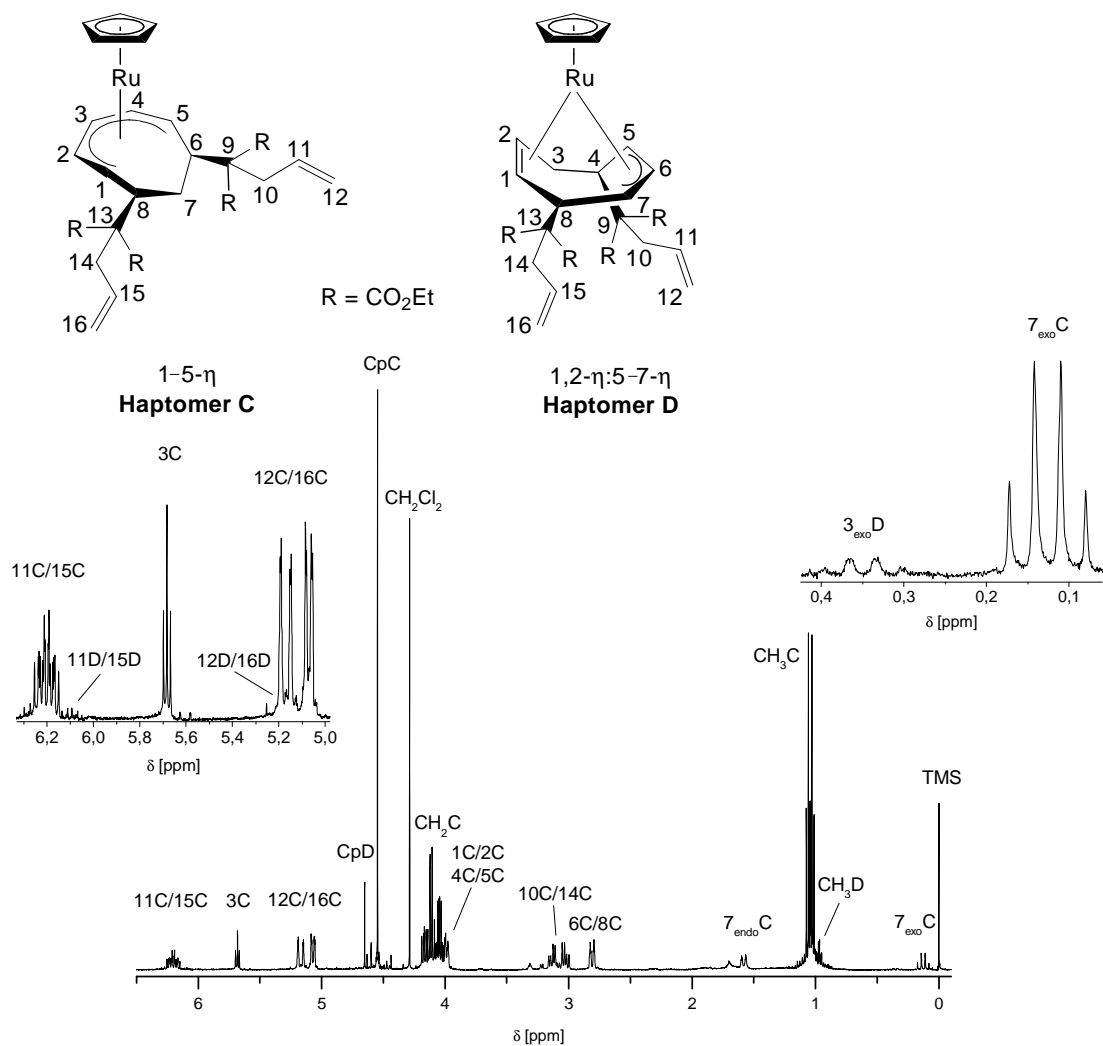


Abbildung 22: ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **4g** (C_6D_6 , 400 MHz)

Im Gegensatz zu den anderen Protonen, die über das Kohlenstoffatom an das Metallatom koordiniert sind, weist das Signal des Protons 3-H bei 5.68 ppm eine Tieffeldverschiebung von weniger als 0.1 ppm auf. Das Cyclopentadienyl-Singulett wird durch die Koordination an das Rutheniumatom mit 4.55 ppm um fast 0.6 ppm tieffeldverschoben. Durch die fehlende Koordination der Kohlenstoffatome C-6 und C-8 entstehen keine wesentlichen Unterschiede in der Verschiebung der Signale der Protonen 6-H und 8-H, die im Ruthenium-Komplex ähnlich denen im Eisen-Komplex bei 2.83 ppm erscheinen. Ebenso gibt es keine außergewöhnlichen Unterschiede in der chemischen Verschiebung der Signale der addierten Nucleophile. Einzig bemerkenswert sind wiederum die Resonanzsignale der Protonen 7_{endo} -H und 7_{exo} -H. Durch den veränderten Anisotropiekegel liegen die Signale der Protonen statt bei 1.33 und -0.71 ppm im Eisen-Komplex bei 1.58 bzw. 0.13 ppm im entsprechenden Ruthenium-Komplex.

Ein Vergleich der ^1H -NMR-Daten der Verbindungen **4a–h** ist in Tabelle 11 dargestellt.

Tabelle 11: Vergleich ausgewählter ¹H-NMR-Daten der Verbindungen 4a–h [ppm] (C₆D₆, 400 MHz)

	Cp	1-H	2-H	3-H	4-H	5-H	6-H	7-H	8-H	=CH– (1)	=CH ₂ (1)	=CH– (2)	=CH ₂ (2)
4a	3.98	4.96	4.96	5.59	4.96	4.96	2.82	7 _{exo} -H –0.71 7 _{endo} -H 1.33	2.82	6.20	5.14	6.20	5.14
4b	3.97	3.85	3.94	5.58	3.94	3.85	2.82	7 _{exo} -H –0.71 7 _{endo} -H 1.30	2.82	6.20	5.11	5.92	5.11
4c	3.99	3.91	3.91	5.59	3.91	3.91	2.82	7 _{exo} -H –0.73 7 _{endo} -H 1.31	2.82	6.20	5.09	5.86	5.09
4d	3.96	3.93	3.93	5.58	3.93	3.93	2.82	7 _{exo} -H –0.72 7 _{endo} -H 1.27	2.82	5.92	5.11	5.92	5.11
4e	3.98	3.96	3.96	5.59	3.96	3.96	2.83	7 _{exo} -H –0.74 7 _{endo} -H 1.28	2.83	5.89	5.10	5.89	5.10
4f	4.00	3.95	3.95	5.60	3.95	3.95	2.83	7 _{exo} -H –0.76 7 _{endo} -H 1.26	2.83	5.76	5.01	5.76	5.01
4gC	4.55	4.08	4.08	5.68	4.08	4.08	2.81	7 _{exo} -H 0.13 7 _{endo} -H 1.58	2.81	6.20	5.12	6.20	5.12
4gD	4.65	5.45	5.45	3 _{exo} -H 0.35 3 _{endo} -H 1.58	2.78	3.71	4.49	3.71	2.32	6.27	5.11	6.10	5.11
4hC	4.59	4.10	4.10	5.61	4.10	4.10	2.74	7 _{exo} -H 0.02 7 _{endo} -H 1.44	2.74	5.74	4.94	5.74	4.94
4hD	4.47	5.45	5.45	3 _{exo} -H 0.27 3 _{endo} -H 1.44	2.69	3.87	4.45	3.65	2.28	5.74	4.94	5.74	4.94

3.5.2 ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen

Das ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **4a** (Abbildung 23) weist analog zum ^1H -NMR-Spektrum aufgrund der molekularen C_3 -Symmetrie des Komplexes für die Kohlenstoffatome der beiden Nucleophile ($\text{Nu}^1 = \text{Nu}^2 = \text{C}(\text{CO}_2\text{Et})_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2$) und des *cyclo*- C_8 -Liganden nur einen halben Signal-Satz auf (Abbildung 23). Die Auswertung der einzelnen Resonanzsignale erfolgt über das ^1H -NMR-Spektrum mit Hilfe eines HSQC-NMR-Spektrums.

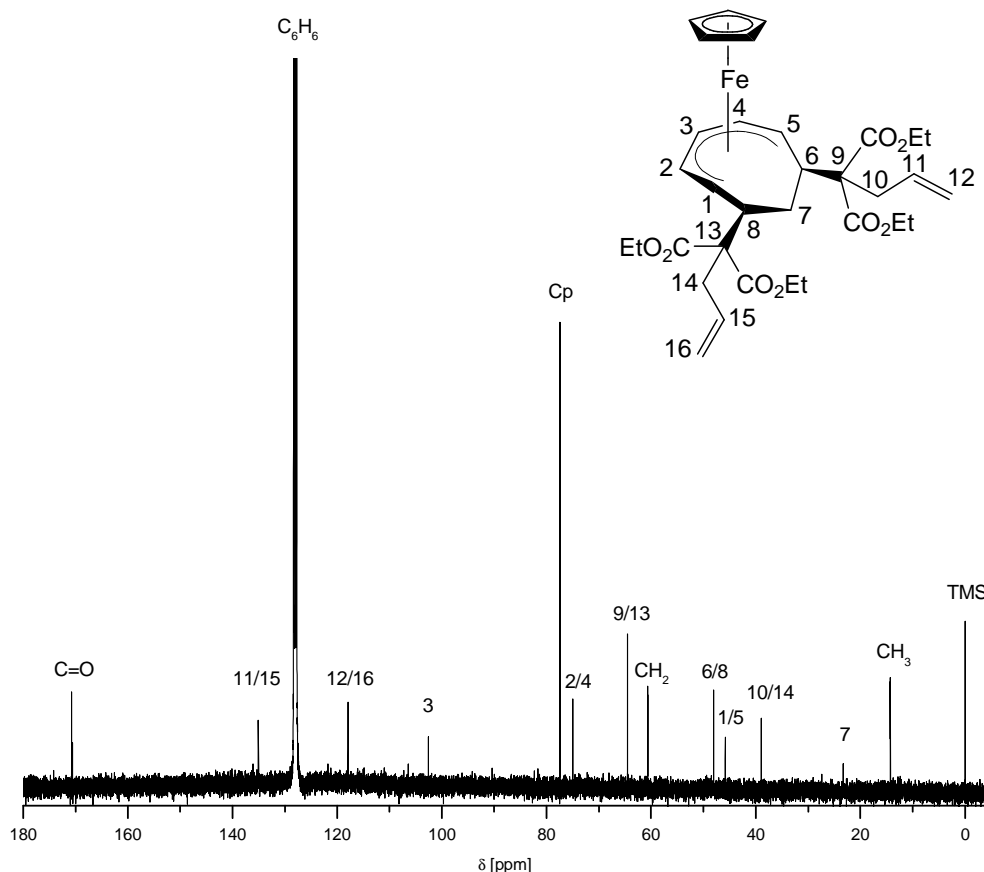


Abbildung 23: ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **4a** (C_6D_6 , 100 MHz)

Die Signale der Carbonyl-Kohlenstoffatome der Nucleophile erscheinen tieffeldverschoben bei 170.6 und 170.8 ppm, die der Kohlenstoffatome der Doppelbindung befinden sich weiterhin bei 135.1 ppm für C-11 und C-15 bzw. 117.9 ppm für C-12 und C-16. Die quartären Kohlenstoffatome C-9 und C-13 liefern ein Signal bei 64.5 ppm und die der Methylengruppen C-10 und C-14 bei 39.0 ppm. Auch der Cyclooctadienyl-Ligand weist nur eine geringe Anzahl an Resonanzsignalen auf. Das Resonanzsignal der spiegelsymmetrischen Kohlenstoffatome C-1 und C-5 liegt bei 45.8 ppm, für C-2 und C-4 bei 75.0 ppm und das Signal des Kohlenstoffatoms C-3 bei 102.6 ppm, das damit am weitesten tieffeldverschoben ist.

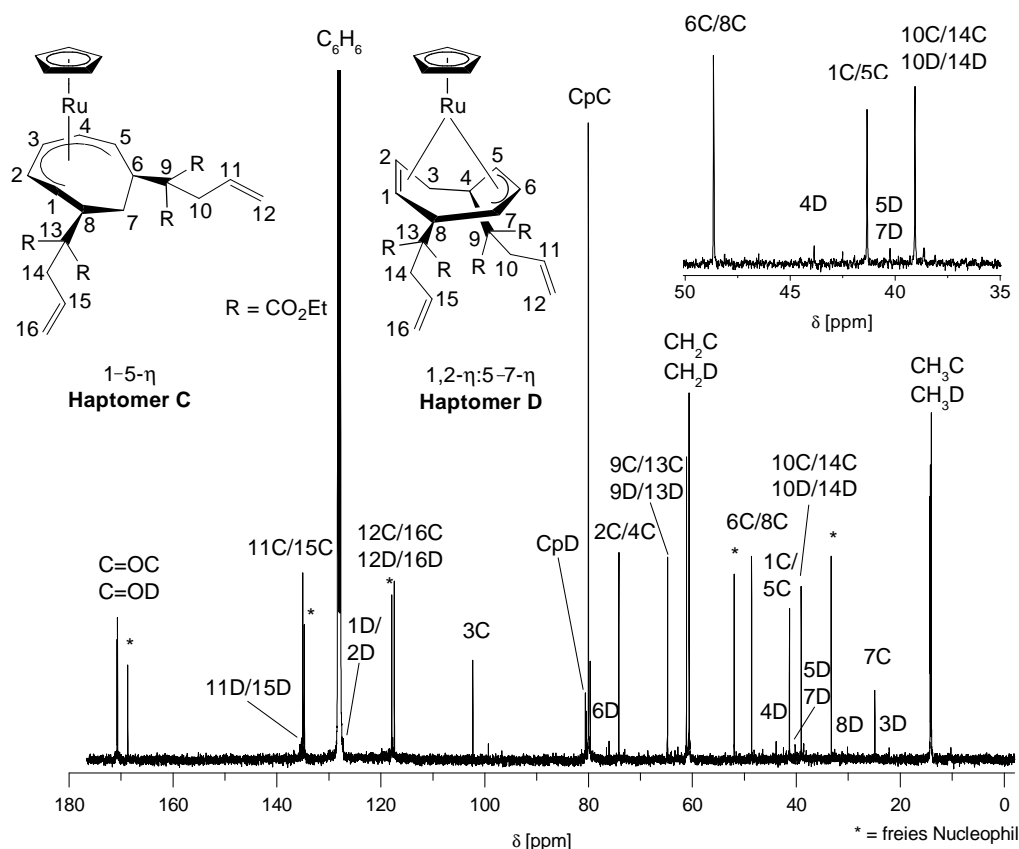


Abbildung 24: ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **4g** (C_6D_6 , 100 MHz)

Ein Vergleich des ^{13}C -NMR-Spektrums des Eisen-Komplexes **4a** mit dem des analogen Ruthenium-Komplexes **4g** (Abbildung 24) zeigt erneut eine Tieffeldverschiebung des Resonanzsignals des Cyclopentadienyl-Liganden von über 2.5 ppm zu 80 ppm. Die Signale des ebenfalls koordinierten *cyclo*- C_8 -Liganden weisen die gewohnten chemischen Verschiebungen auf und sind im Vergleich zum Eisen-Komplex nur leicht hochfeldverschoben (C-2 bis C-4) oder leicht tieffeldverschoben (C-6 bis C-8). Auffällig stark hochfeldverschoben sind Signale der terminal koordinierten Kohlenstoffatome C-1 und C-5. Durch den Wechsel des Zentralatoms zu Ruthenium erfahren diese Signale eine Hochfeldverschiebung um 4.5 ppm und erscheinen bei 41 ppm. Die Signale der addierten Nucleophile treten im aliphatischen und olefinischen Bereich unverändert auf. Bei den Resonanzsignalen des freien Nucleophils im ^{13}C -NMR-Spektrum (Abbildung 24) handelt es sich um überschüssiges Nucleophil, das nach der Reaktion nicht ausreichend abgetrennt wurde. Ein Vergleich aller ^{13}C -NMR-Daten der Verbindungen **4a–h** ist in Tabelle 12 dargestellt.

Tabelle 12: Vergleich der ^{13}C -NMR-Daten der Verbindungen 4a–h [ppm] (C_6D_6 , 100 MHz)

	Cp	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C _q (1)	=CH– (1)	=CH ₂ (1)	C _q (2)	=CH– (2)	=CH ₂ (2)
4a	77.4	45.8	75.0	102.6	75.0	45.8	48.0	23.3	48.0	64.5	135.1	117.9	64.5	135.1	117.9
4b	77.4	45.6	74.9	102.6	74.9	46.3	48.2	23.2	48.0	64.5	135.0	118.0	64.2	138.8	115.0
4c	77.4	45.6	74.9	102.6	75.0	46.6	48.0	23.1	48.0	64.5	135.0	118.0	64.4	138.7	115.0
4d	77.4	46.1	74.9	102.6	74.9	46.1	48.3	23.0	48.3	64.2	138.8	115.0	64.2	138.8	115.0
4e	77.4	46.1	74.9	102.5	74.9	46.3	48.2	23.0	48.1	64.4	138.8	115.0	64.2	138.7	115.0
4f	77.4	46.3	74.9	102.5	74.9	46.3	48.1	22.9	48.1	64.4	138.5	115.1	64.4	138.5	115.1
4gC	80.0	41.3	74.2	102.3	74.2	41.3	48.6	24.9	48.6	64.8	135.0	117.9	64.8	135.0	117.9
4gD	80.5	127.2	127.2	22.1	46.5	41.9	73.0	40.2	31.8	64.8	135.3	117.7	64.8	135.3	117.7
4hC	80.6	39.7	74.1	102.2	74.1	39.7	48.8	24.8	48.8	64.7	138.7	115.1	64.7	138.7	115.1
4hD	80.0	131.4	125.4	22.7	46.8	41.9	73.1	41.7	34.0	64.5	138.7	115.0	64.5	138.7	115.1

3.5.3 Einkristall-Strukturanalyse

Aus dem Produktkristallisat von **4a** konnte ein Einkristall ausreichender Qualität isoliert und röntgenographisch untersucht werden. Die Verbindung **4a** (Abbildung 25) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$.

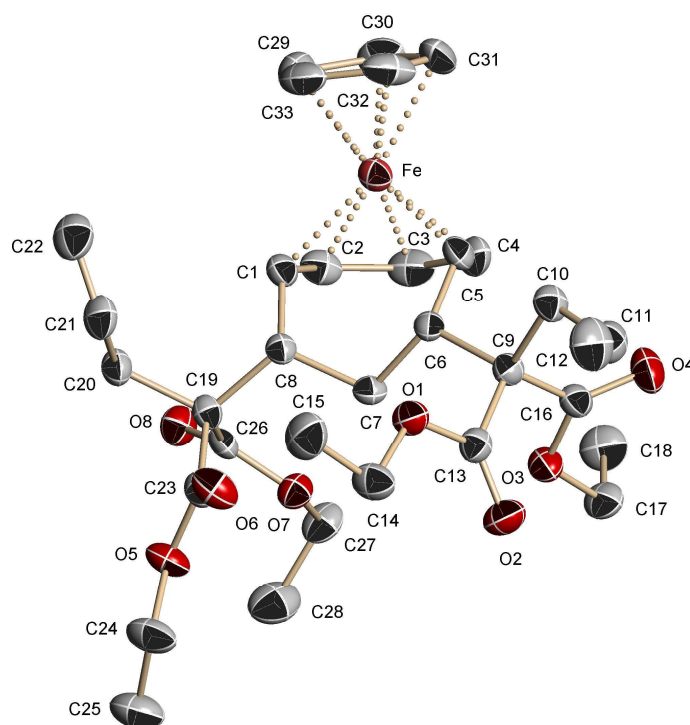


Abbildung 25: Festkörperstruktur von **4a**

Die Festkörperstruktur von **4a** belegt, dass, wie nach den *DGM*-Regeln vorhergesagt, das Nucleophil am terminal koordinierten Kohlenstoffatom C-6 addiert wurde. Ebenfalls wird ersichtlich, dass das Nucleophil ausschließlich distal zum ersten Nucleophil unter Bildung des 6,8-disubstituierten 1,2,3,4,5- η -Cyclooctadienyl-Komplexes addiert wurde, wobei sich die Haptizität des *cyclo*-C₈-Liganden von hexahapto zu pentahapto verringert. Alle fünf metallgebundenen Kohlenstoffatome des Cyclooctatrienyl-Liganden (C1 bis C5) der Verbindung **4a** liegen nahezu in einer Ebene (Tabelle 13).

Tabelle 13: Ausgewählte Bindungslängen [pm] für 4a

4a	
Fe–C1	205.5(2)
Fe–C2	200.0(3)
Fe–C3	203.9(3)
Fe–C4	200.6(3)
Fe–C5	204.4(3)

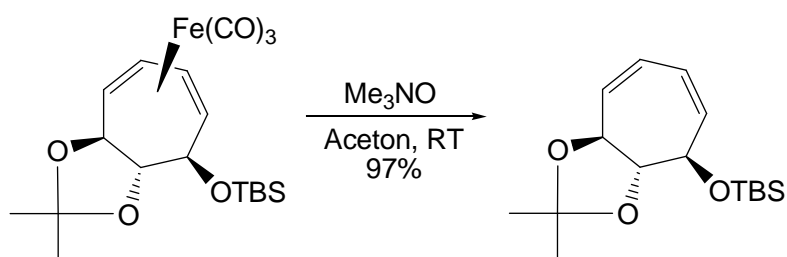
Weiterhin kann mit Hilfe der Festkörperstruktur nachgewiesen werden, dass die terminalen Doppelbindungen der beiden Nucleophile erhalten bleiben. Die Bindungslängen liegen im Bereich der durchschnittlichen C-C-Doppelbindung^[39] (Tabelle 14).

Tabelle 14: Ausgewählte Bindungslängen [pm] für 2a, 2b und 4a

2a		2b		4a	
C6–C7	133.4(5)	C6–C7	131.0(3)	C6–C7	151.8(3)
C11–C12	130.6(4)	C12–C13	129.1(3)	C11–C12	131.0(3)
				C21–C22	131.3(3)

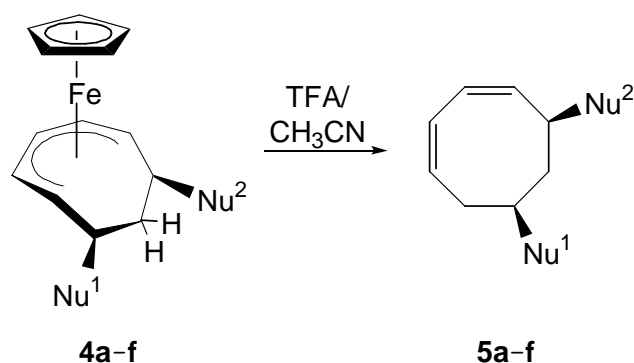
3.6 Ligandenspaltung

Die Organometallchemie bietet durch die Koordination von Cycloolefinen an Übergangsmetalle und die anschließende nucleophile Addition einen Zugang zu einer stereoselektiven Derivatisierung dieser Olefine. Umfangreiche Untersuchungen zur Ligandenspaltung wurden von *Pearson* et al. durchgeführt. Zum Beispiel gelingt die Abspaltung eines Eisencarbonyl-Fragmentes unter Freisetzung eines dreifach substituierten Cycloheptadiens mit Trimethylamin-*N*-oxid in Aceton bei Raumtemperatur in sehr guter Ausbeute (Schema 14).^[44]



Schema 14: Ligandenspaltung mit Trimethylamin-*N*-oxid^[44]

Neben den Demetallierungsreaktionen durch oxidative Spaltung mit Trimethylamin-*N*-oxid,^[44, 45] Iod^[20] oder durch Photolyse in Acetonitril,^[46] kann die Abspaltung auch durch Protolyse mit Trifluoressigsäure erfolgen.^[47] Auf diesem Wege können die unterschiedlichsten Cycloolefine durch Abspaltung von Eisen- oder Chromcarbonyl-Fragmenten^[33] freigesetzt werden. Untersuchungen zur Abspaltung 6,8-difunktionalisierter Cyclooctadienylkomplexe wurden bereits von *Lange*^[24c] und *Reimelt*^[25] durchgeführt. Die Dekomplexierung des *cyclo*-C₈-Liganden erfolgt mittels Trifluoressigsäure in Anwesenheit eines koordinierenden Lösungsmittels wie Acetonitril. Reaktionsmechanistische Untersuchungen von *Reimelt* ergaben, dass bei der Protolyse zunächst ein Hydrido-Metall-Komplex gebildet wird, der bei Zugabe des koordinierenden Lösungsmittels Acetonitril über die Stufe eines 16 Valenz-Elektronen-Komplexes den Liganden abspaltet und Acetonitril als neuen Liganden koordiniert.^[25] Die Abspaltung des Liganden aus den Eisen-Verbindungen verläuft ohne Probleme (Schema 15).



Schema 15: Abspaltung der *cis*-disubstituierten Cyclooctadiene

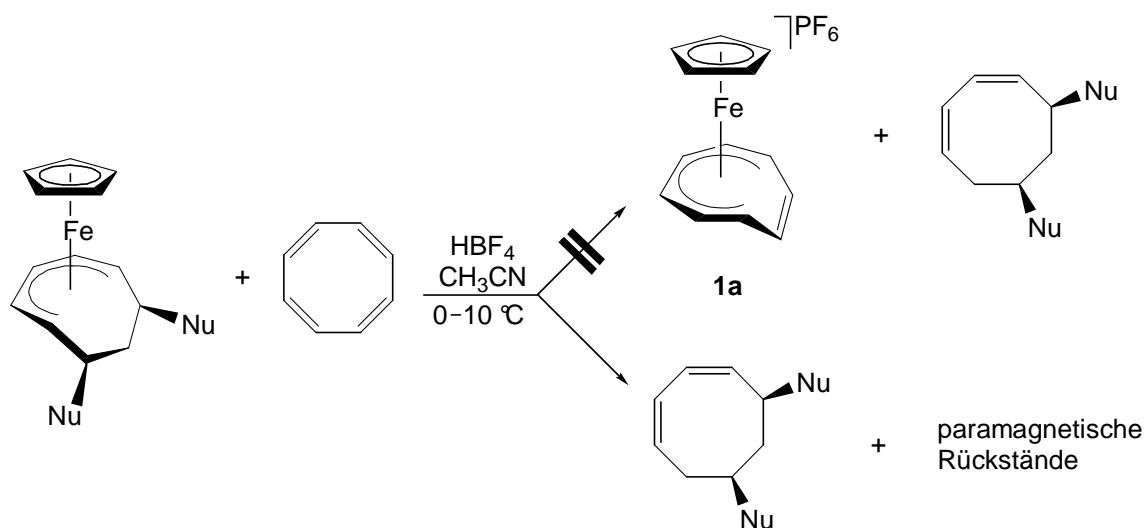
In der vorliegenden Arbeit wurden die Komplexe **4a–f** eingesetzt, von denen alle die gewünschten Abspaltungsprodukte **5a–f** in unterschiedlichen Ausbeuten (41–76%) lieferten (Tabelle 15). Zu einer Lösung von **4a–f** in Acetonitril werden 10 Äquivalente Trifluoressigsäure gegeben und für 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Sofort bei Zugabe der Säure färbt sich die orangene Lösung tief dunkelrot und hellt sich binnen weiterer 30 Minuten zu hell-orange auf. Zur Aufarbeitung wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt. Die starke Dunkelrotfärbung der Reaktionslösung in Anwesenheit von Acetonitril lässt sich auf die Bildung des Tris(acetonitril)komplex-Kations zurückführen.^[48]

Tabelle 15: Übersicht der dargestellten Verbindungen 5a–f

Produkt	Edukt	Nu ¹	Nu ²	Ausbeute [%]
5a	4a	C(CO ₂ Et) ₂ CH ₂ CHCH ₂	C(CO ₂ Et) ₂ CH ₂ CHCH ₂	76
5b	4b	C(CO ₂ Et) ₂ CH ₂ CHCH ₂	C(CO ₂ Et) ₂ (CH ₂) ₂ CHCH ₂	50
5c	4c	C(CO ₂ Et) ₂ CH ₂ CHCH ₂	C(CO ₂ Et) ₂ (CH ₂) ₃ CHCH ₂	69
5d	4d	C(CO ₂ Et) ₂ (CH ₂) ₂ CHCH ₂	C(CO ₂ Et) ₂ (CH ₂) ₂ CHCH ₂	69
5e	4e	C(CO ₂ Et) ₂ (CH ₂) ₂ CHCH ₂	C(CO ₂ Et) ₂ (CH ₂) ₃ CHCH ₂	54
5f	4f	C(CO ₂ Et) ₂ (CH ₂) ₃ CHCH ₂	C(CO ₂ Et) ₂ (CH ₂) ₃ CHCH ₂	41

Es ist anzunehmen, dass die Triebkraft der Demetallierung eine schnelle Zersetzung des Tris(acetonitril)eisenkomplex-Kations bei Raumtemperatur ist.^[49] Dies entspricht den Ergebnissen von *Knölker* et al., die bei tieferen Temperaturen während photolytischer Ligandabspaltungen an Eisencarbonyl-Komplexen eine Rückkomplexierung des abgespaltenen Liganden gegen das koordinierte Acetonitril beobachten konnten.^[48]

In der vorliegenden Arbeit wurde zur Untersuchung dieses Liganden-Austauschverhaltens ein 6,8-difunktionalisierter Cyclooctadienyleisenkomplex in Gegenwart von Cyclooctatetraen abgespalten. Sollte es in Anwesenheit des koordinierenden Lösungsmittels zu einem Austausch zwischen Acetonitril, Cyclooctatetraen und dem *cyclo*-C₈-Liganden kommen, müßte nach der Rückkomplexierung der Ausgangskomplex **1a** nachweisbar sein. Aus diesem Grund wurde ein 6,8-difunktionalisierter Cyclooctadienyleisenkomplex mit Tetrafluoroborsäure als Protonendonator, freiem Cyclooctatetraen und Acetonitril als koordinierendem Lösungsmittel für mehrere Stunden bei 0 °C bis –10 °C gerührt (Schema 16). Eine anschließende Extraktion ergab jedoch unkoordiniertes *cis*-5,7-disubstituiertes Cycloocta-1,3-dien und paramagnetische Rückstände, aus denen weder durch Extraktion noch durch Kristallisationsversuche **1a** gewonnen werden konnte.



Schema 16: Ligandabspaltung in Gegenwart von Cyclooctatetraen

Weiterhin können laut bisheriger Forschungsergebnisse bei der Abspaltung eines gemischt substituierten Cyclooctadiens zwei verschiedene Isomere auftreten (Abbildung 26).^[25]

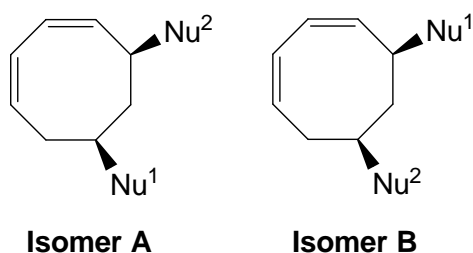


Abbildung 26: Isomerengemisch abgespaltenen Cyclooctadiene^[25]

Dies konnte in der vorliegenden Arbeit nicht beobachtet werden. Vielmehr kommt es bei der Umsetzung mit Trifluoressigsäure in einem geringen Maß zur Abspaltung der addierten Nucleophile. Dies führt zu einer verminderten Ausbeute der gewünschten Produkte **5a–f** (Tabelle 15). Im Fall des abgespaltenen Produktes **5f** übersteigt die Ausbeute des zurück gewonnenen Nucleophils mit 43% sogar die Ausbeute des gewünschten Cyclooctadiens mit 41%. Die abgespaltenen Nucleophile können nach der säulenchromatographischen Reinigung zurückerhalten und mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie identifiziert werden.

Die Synthese *cis*-5,7-disubstituierter Cycloocta-1,3-diene erfolgt also nicht nur stereoselektiv bezüglich der *cis*-Stellung beider Substituenten zueinander, sondern auch regioselektiv bei Verwendung sterisch unterschiedlich anspruchsvoller Nucleophile. Es wird bei den Synthesen ausschließlich das Produkt gebildet, das den größeren Substituenten in Nachbarposition zur Doppelbindung trägt.

3.6.1 $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen

Die Zuordnung der $^1\text{H-NMR}$ -Signale der abgespaltenen Cyclooctadienderivate **5a–f** erfolgt mittels $^1\text{H-}^1\text{H-COSY-NMR}$ -Spektren. Da die Cyclooctadienderivate **5a–f** sich lediglich in der Anzahl der CH_2 -Gruppen unterscheiden, kann hier stellvertretend das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **5a** diskutiert werden. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **5a** (Abbildung 27) liefern die olefinischen Protonen 1-H bis 4-H Resonanzsignale im Bereich von 6.1 bis 5.8 ppm. Die Signale der äußeren Protonen der ringinternen Doppelbindungen 1-H und 4-H liegen erwartungsgemäß weiter tieffeldverschoben.

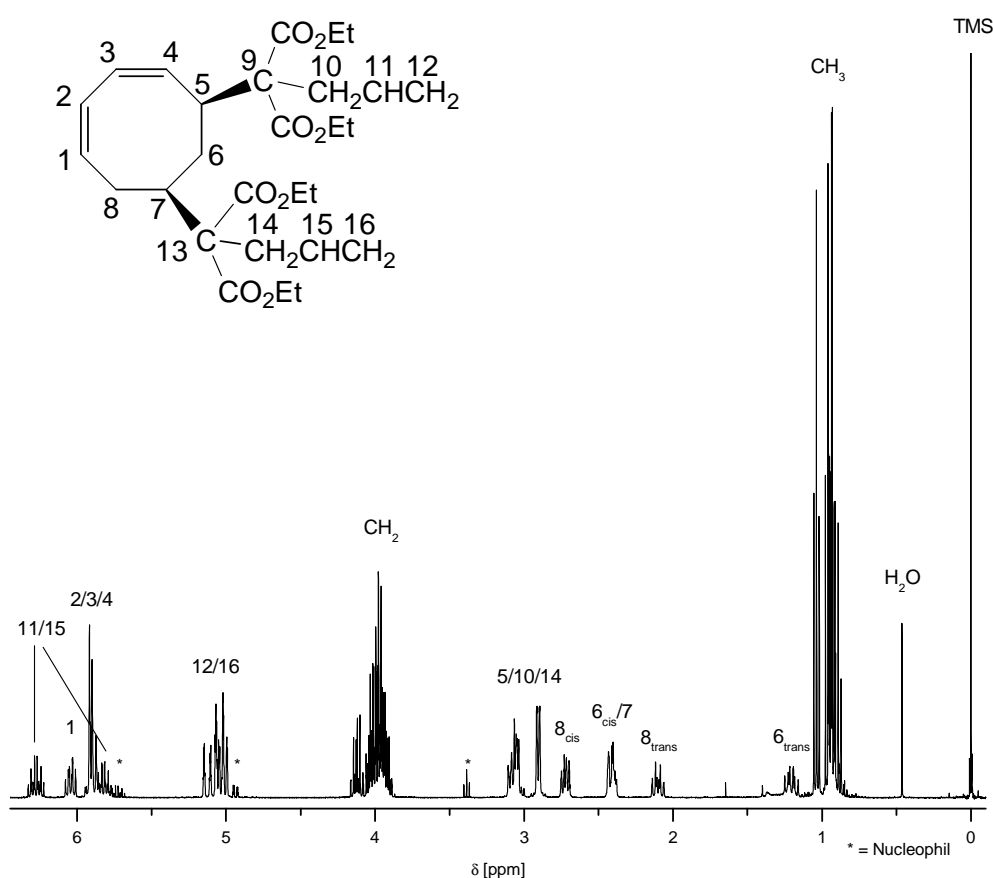


Abbildung 27: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **5a** (C_6D_6 , 400 MHz)

Auffallend sind die stark unterschiedlichen Verschiebungen der Signale der Protonen $6_{\text{cis-H}}$ bei 2.41 ppm und $6_{\text{trans-H}}$ bei 1.20 ppm sowie $8_{\text{cis-H}}$ bei 2.72 ppm und $8_{\text{trans-H}}$ bei 2.10 ppm. Die Signale der zum Nucleophil *cis*-ständigen Protonen weisen vermutlich durch die entschirmende Wirkung der Estergruppen eine stärkere Tieffeldverschiebung als die der *trans*-ständigen Protonen auf. Bei den Protonen am Kohlenstoffatom C-8 kommt der negativ induktive Effekt der benachbarten Doppelbindung hinzu. Die Protonen der addierten

Nucleophile weisen Signale auf, die im Vergleich zum koordinierten *cyclo*-C₈-Liganden keine wesentlichen Veränderungen erfahren.

Ein Vergleich der ¹H-NMR-Daten der dargestellten Verbindungen **5a–f** befindet sich in Tabelle 16.

Tabelle 16: Vergleich ausgewählter $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Cyclooctadiene 5a–f [ppm] (C_6D_6 , 400 MHz)

	1-H	2-H	3-H	4-H	5-H	6 _{cis} -H	6 _{trans} -H	7-H	8 _{cis} -H	8 _{trans} -H	=CH- (1)	=CH ₂ (1)	=CH- (2)	=CH ₂ (2)
5a	6.05	5.91	5.91	5.91	3.00	2.41	1.20	2.41	2.72	2.10	5.83	5.08	6.28	5.08
5b	6.07	5.88	5.88	5.88	3.09	2.40	1.17	2.40	2.77	2.04	5.75	5.14	6.27	4.98
5c	6.08	5.89	5.89	5.89	3.10	2.41	1.17	2.41	2.75	2.08	5.81	5.04	6.28	5.04
5d	6.10	5.93	5.93	5.93	3.11	2.41	1.15	2.41	2.78	2.06	5.75	5.07	5.88	5.07
5e	6.11	5.93	5.93	5.93	3.11	2.41	1.13	2.41	2.79	2.06	5.73	5.07	5.86	5.07
5f	6.12	5.96	5.96	5.96	3.12	2.41	1.13	2.41	2.81	2.09	5.79	5.02	5.79	5.02

3.6.2 ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen

Die Auswertung der ^{13}C -NMR-Daten der Verbindungen **5a–f** erfolgt über das entsprechende ^1H -NMR-Spektrum mit Hilfe von HSQC-NMR-Spektren. Das ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **5a** (Abbildung 28) zeigt aufgrund fehlender C_s -Symmetrie für jedes Kohlenstoffatom ein Resonanzsignal. Die Signale der olefinischen Kohlenstoffatome des C_8 -Ringes befinden sich im Bereich von 133 bis 127 ppm, wobei die Signale der inneren Kohlenstoffatome der beiden Doppelbindungen C-2 und C-3 erwartungsgemäß weiter hochfeldverschoben erscheinen. Die aliphatischen Kohlenstoffatome des C_8 -Ringes weisen Signale zwischen 42 und 30 ppm auf.

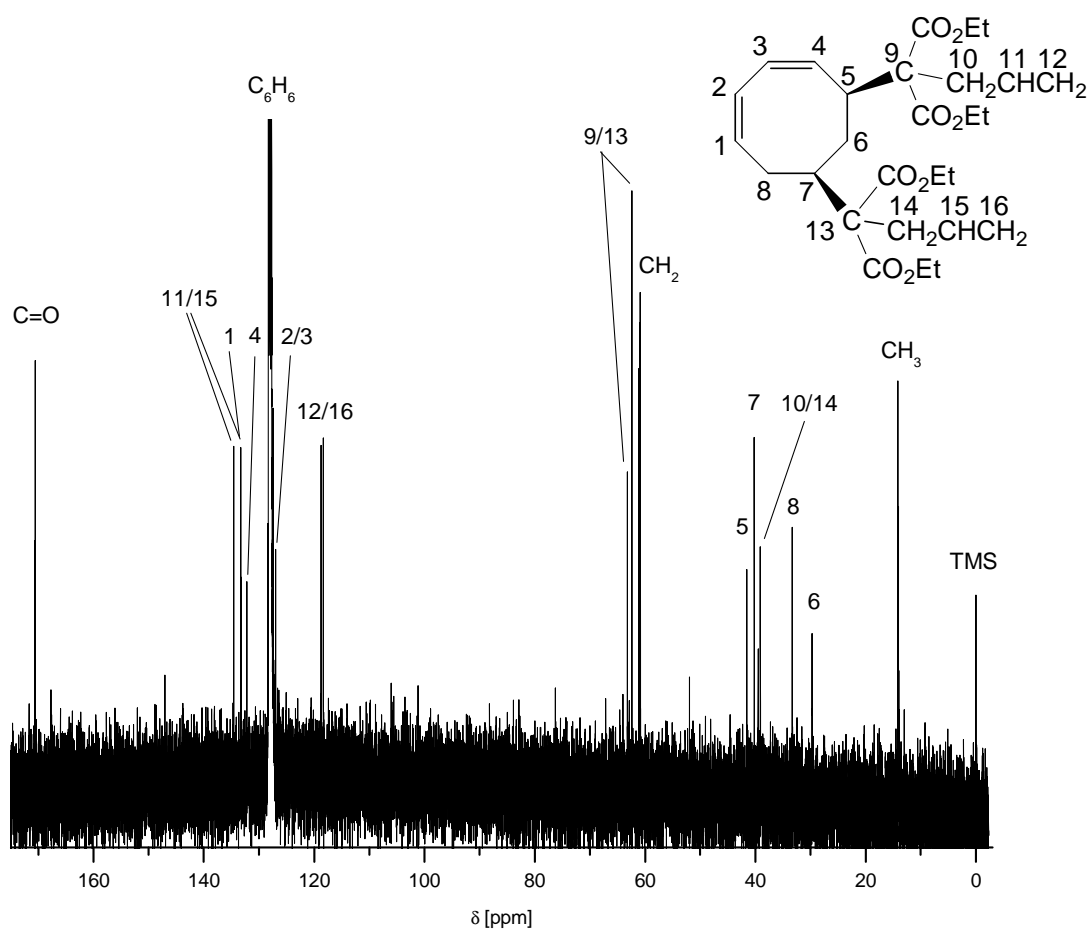


Abbildung 28: ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **5a** (C_6D_6 , 100 MHz)

Die Signale der addierten Nucleophile am C_8 -Ring liegen im Vergleich zum komplexierten Liganden leicht hochfeldverschoben, mit Ausnahme der terminalen Kohlenstoffatome C-12 und C-16, die eine Tieffeldverschiebung um 1 ppm aufweisen.

Ein Vergleich aller ^{13}C -NMR-Daten der dargestellten Verbindungen **5a–f** befindet sich in Tabelle 17.

Tabelle 17: Vergleich ausgewählter ^{13}C -NMR-Daten der Cyclooctadiene 5a–f [ppm] (C_6D_6 , 100 MHz)

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C _q (1)	=CH– (1)	=CH ₂ (1)	C _q (2)	=CH– (2)	=CH ₂ (2)
5a	133.3	127.2	127.2	132.2	41.6	29.7	40.2	33.3	62.8	134.0	118.6	62.8	134.0	118.6
5b	134.5	133.3	133.3	133.5	41.3	29.7	39.5	33.9	62.2	138.1	118.9	62.2	138.6	118.9
5c	134.5	133.2	133.2	133.5	41.4	29.4	39.5	33.9	62.4	138.4	115.0	62.6	138.6	115.0
5d	133.7	127.1	127.1	132.1	41.3	29.4	39.5	33.5	62.1	138.4	115.0	62.1	138.4	115.0
5e	133.7	132.2	132.2	133.7	41.3	29.3	39.5	33.5	62.6	138.4	115.0	62.4	138.6	115.0
5f	133.7	127.0	127.0	132.3	41.3	29.4	39.5	33.5	62.4	138.6	115.0	62.4	138.6	115.0

3.6.3 Einkristall-Strukturanalyse

Nach der säulenchromatographischen Reinigung von **5d** konnte ein Einkristall ausreichender Qualität isoliert und röntgenographisch untersucht werden. Die Verbindung **5d** (Abbildung 29) kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P-1$.

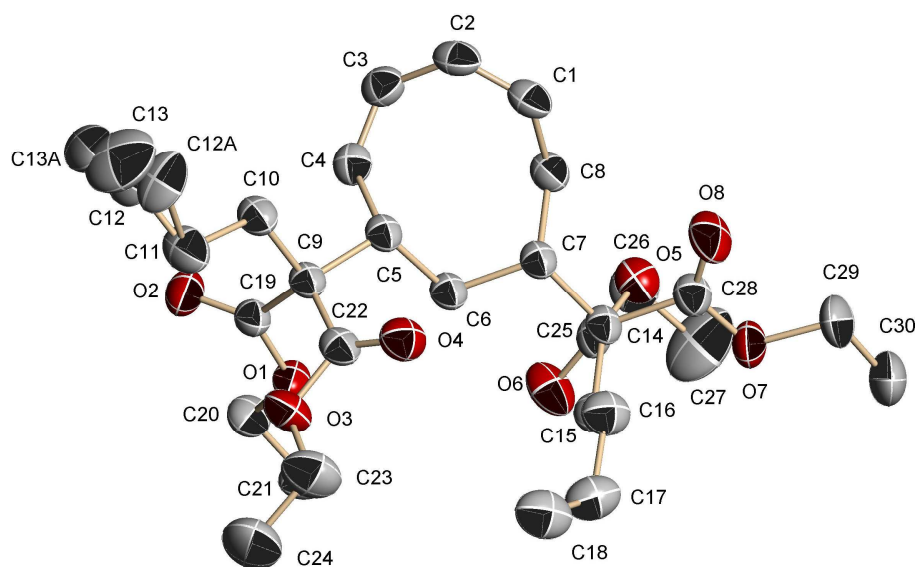


Abbildung 29: Festkörperstruktur von **5d**

Die Festkörperstruktur von **5d** weist eine Fehlordnung der terminalen Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffatomen C12 und C13 auf.^[i] Die Doppelbindung wurde in zwei Lagen verfeinert. Eine Tieftemperaturmessung, die die Fehlordnung vielleicht aufgrund der geringeren Beweglichkeit zurückgedrängt hätte, war nur bedingt möglich, da die Kristalle bei Temperaturen unter -60 °C zerbrachen.

Ein Ausschnitt aus der Festkörperstruktur belegt, dass die *cis*-ständige Anordnung der Nucleophile nach der Abspaltung des *cyclo*-C₈-Liganden vom Eisenatom bestehen bleibt (Abbildung 30).

[i] Der Bindungsabstand zwischen den Kohlenstoffatomen C12 und C13 musste aufgrund der Fehlordnung fixiert werden und kann somit nicht diskutiert werden.

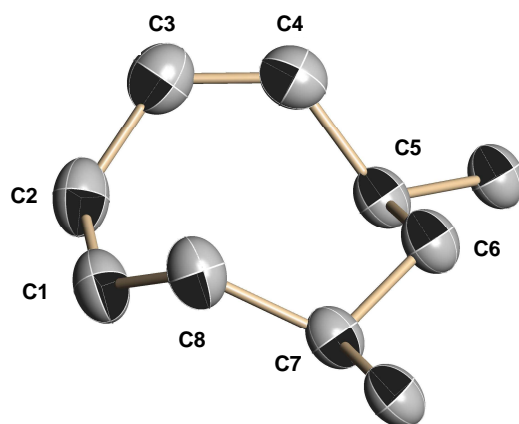


Abbildung 30: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von 5d

Die *cis*-ständigen Nucleophile führen im Zusammenhang mit den zwei endocyclischen Doppelbindungen zu einer starken Faltung des Achtrings. Es kann anhand der Festkörperstruktur nachgewiesen werden, dass die Bindungslängen der endocyclischen Doppelbindungen im Bereich einer durchschnittlichen C-C-Doppelbindung^[39] liegen (Tabelle 18).

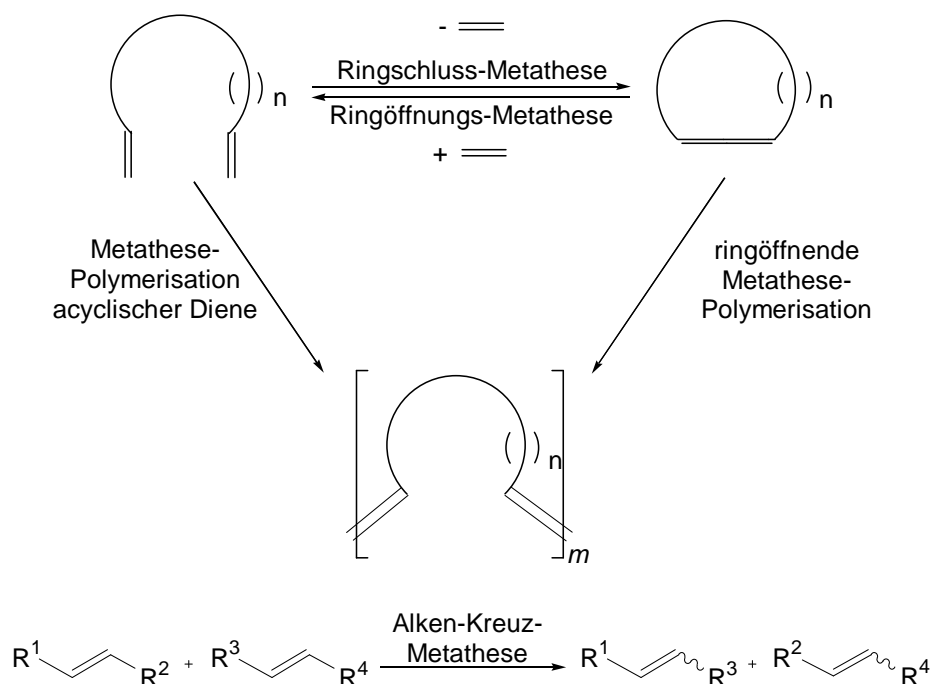
Tabelle 18: Ausgewählte Doppelbindungslängen [pm] für 2a, 2b, 4a und 5d

2a		2b		4a		5d	
C6–C7	133.4(5)	C6–C7	131.0(3)	C11–C12	131.0(3)	C1–C2	133.7(2)
C11–C12	130.6(4)	C12–C13	129.1(3)	C21–C22	131.3(3)	C3–C4	134.2(2)
						C17–C18	131.1(2)

4. Olefin-Metathesen

4.1 Allgemeines zu Olefin-Metathesen

Die Verknüpfung zweier Kohlenstoffatome gehört zu den wichtigsten Synthesen in der Darstellung organischer Verbindungen. Die Diels-Alder-^[50] und die Wittig-Reaktion^[51] sowie die Umsetzungen mit Grignard-Reagenzien^[52] sind drei der bekanntesten Reaktionen. In den letzten Jahrzehnten sind zwei weitere Reaktionstypen zu diesen Verknüpfungsprozessen hinzugekommen: die metallkatalysierten Kreuzkupplungen^[53] und die als Metathesereaktionen bezeichneten Prozesse,^[54] die 2005 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet wurden.^[55] Die Alken-Metathese hat in all ihren unterschiedlichen Erscheinungsformen (Schema 17) die organische Synthesechemie im letzten Jahrzehnt mehr beeinflusst als jede andere Methode.^[56] Diese Reaktionen sind erstaunlich vielseitig, da die gleichen Katalysatorsysteme^[ii] je nach Substrat oder Bedingung unterschiedliche Reaktionen unterstützen können.^[57]



Schema 17: Die wichtigsten Alken-Metathesereaktionen^[57]

[ii] Besser ist die Bezeichnung Initiatorsysteme oder Initiatoren. Es handelt sich nicht um Katalysatoren im klassischen Sinn, da sie nach der Reaktion nicht unverändert zurückgewonnen werden können. Es wird aber im Folgenden weiter der Begriff „Katalysator“ verwendet, da diese Bezeichnung sich auch in der gängigen Literatur durchgesetzt hat.

Die Ringschluss-Metathese (RCM = Ring-Closing Metathesis) als eine Form der Olefinmetathese überführt acyclische Diene unter Abspaltung leicht flüchtiger Olefine in Carbo- oder Heterocyclen.^[58] Bei der Ringöffnungs-Metathese (ROM = Ring-Opening Metathesis) wird eine Doppelbindung eines olefinischen Substrates gespalten, die treibende Kraft ist hierbei die Öffnung gespannter Ringsysteme. Diese Reaktion kann in Anwesenheit weiterer olefinischer Reaktionspartner zu einer Kreuzmetathese führen (ROCM = Ring-Opening Cross-Metathesis).^[59] Die zwei Polymerisationsreaktionen, die ringöffnende Metathese-Polymerisation (ROMP = Ring-Opening Metathesis Polymerisation)^[60] und die Metathese-Polymerisation acyclischer Diene (ADMET = Acyclic Diene Metathesis Polymerisation)^[61] verlaufen mittlerweile ohne signifikante Nebenreaktionen und unter Verwendung Lewis-Säure-freier Katalysatoren. Bei der ringöffnenden Metathese-Polymerisation kommt es wie bei der Ringöffnungs-Metathese aufgrund des gespannten Olefin-Substrates zur Ringöffnung, bevor eine Polymerisation einsetzt. Die Alken-Kreuzmetathese (CM = Cross-Metathesis) kann formal als ein intermolekularer Austausch von Alkyliden- oder Carben-Einheiten zwischen zwei Olefinen beschrieben werden.^[62]

In der Totalsynthese vieler organischer Verbindungen hat die Alken-Ringschluss-Metathese, in neuerer Zeit auch die Alken-Kreuzmetathese, eine weite Verbreitung gefunden. Zum Einsatz kommen dabei leicht zugängliche Katalysatoren, die eine hohe Aktivität mit ausgezeichneter Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen verbinden. Drei häufig verwendete Katalysatoren sind in Abbildung 31 wiedergegeben.

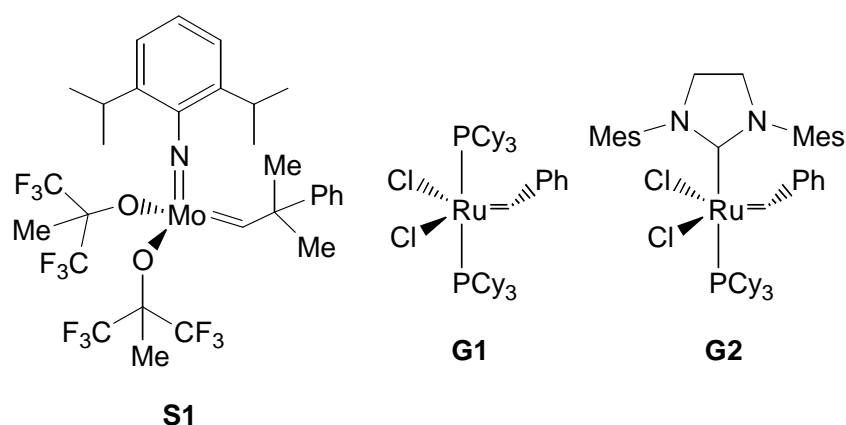


Abbildung 31: Häufig verwendete Katalysatoren der Alken-Metathese^[54]

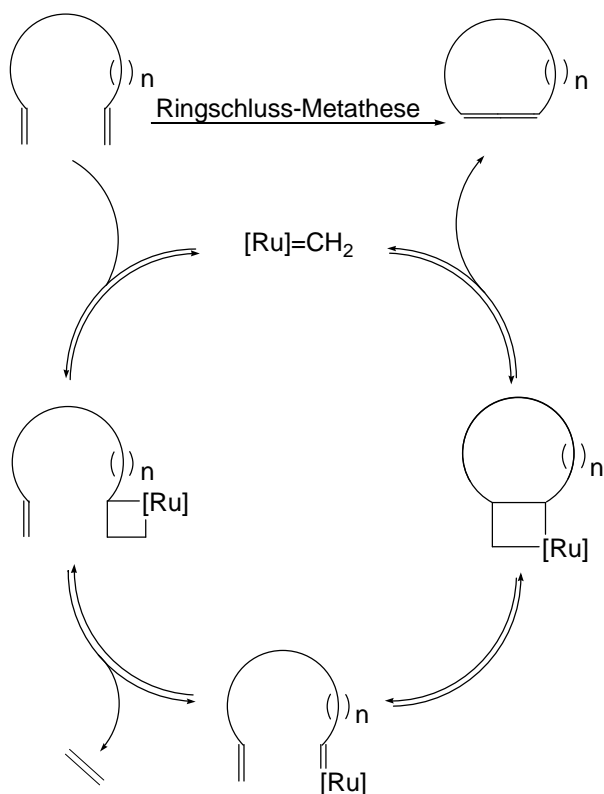
Der Molybdänkatalysator **S1**,^[63] 1990 von *Schrock* et al. eingeführt, ist einer der ersten großen Fortschritte im Katalysatordesign seit den Wolframcarbenen von *Katz* et al..^[64] Der Katalysator **S1** zeigt für eine große Auswahl von Substraten eine hervorragende Metatheseaktivität, jedoch erschien infolge der extremen Sensibilität gegenüber Sauerstoff

und Wasser, der geringen Toleranz gegenüber zusätzlichen polaren oder protischen funktionellen Gruppen und der schwierigen Synthesen des Komplexes **S1** weitere Forschung notwendig.^[65]

Grubbs et al. führten Ruthenium-Carbenkomplexe^[66] ein, aus denen zunächst der optimierte Grubbs-Katalysator der ersten Generation (**G1**)^[67] hervorging, der zwar erheblich toleranter gegenüber funktionellen Gruppen ist, aber dafür weniger aktiv als der Molybdänkatalysator **S1**.

Drei voneinander unabhängige Arbeitsgruppen publizierten nahezu gleichzeitig Veröffentlichungen über den Austausch eines Tricyclohexylphosphin-Liganden gegen ein *N*-Heterocyclisches Carben (NHC) an dem klassischen **G1** Katalysator.^[68, 69, 70] *N*-Heterocyclische Carbene sind chemisch leicht zugänglich und sind besonders starke σ -Donator-, aber sehr schwache π -Akzeptor-Liganden, die nur eine kleine Neigung zeigen, vom Metallzentrum zu dissoziieren. Dieser Liganden-Austausch führt zu einem Metathese-Katalysator **G2** mit erhöhter katalytischer Aktivität, erhöhter thermischer Stabilität und noch einmal gesteigerter Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen. Der Metathese-Katalysator der sogenannten „zweiten Generation“ (**G2**) kommt in einigen Fällen sogar der Aktivität des Schrock-Katalysators **S1** nahe.^[71]

Die Olefinmetathese, eine [2 + 2]-Cycloaddition zwischen dem Metall-Alkyliden und dem Olefinsubstrat, verläuft über ein Metallacyclobutan-Zwischenprodukt. Die Retrocycloaddition ergibt ein neues Metall-Alkyliden und das olefinische Metatheseprodukt (Schema 18).^[72] In diesem Metathesecyclus sind alle grundlegenden Reaktionsschritte häufig reversibel und die Reaktion unterliegt thermodynamischer Kontrolle. Die Produktseite ist entropisch begünstigt, da aus einem Edukt- zwei Produkt-Moleküle entstehen. Darüber hinaus wird das Gleichgewicht durch die Entstehung eines leicht flüchtigen Alkens auf die Seite der Produkte verschoben.^[72]



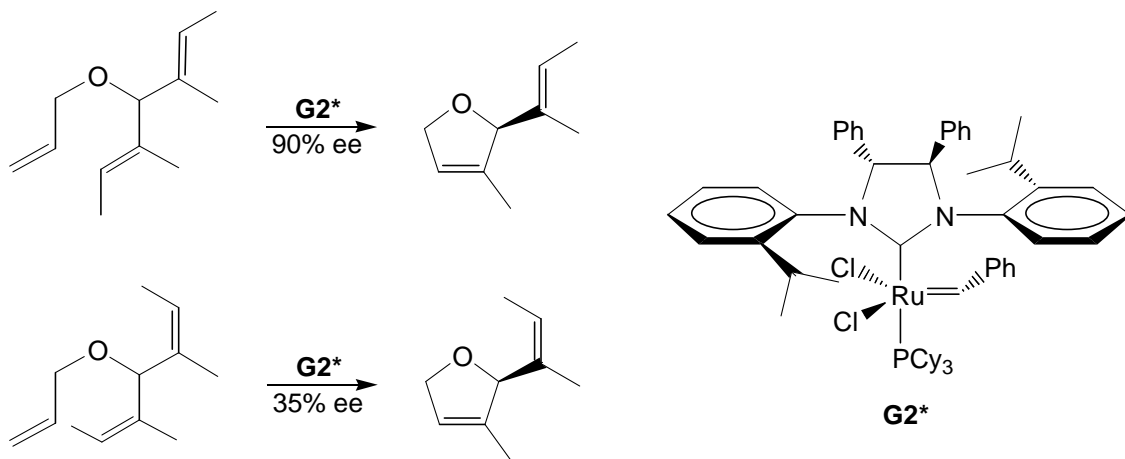
Schema 18: Reaktionsverlauf einer Olefinmetathese^[72]

4.2 Anwendung

Die Alken-Ringschluss-Metathese hat sich zu einem der wirksamsten Syntheseschritte in der Totalsynthese komplexer Naturstoffe entwickelt. Sie macht eine nahezu uneingeschränkte Vielfalt an Systemen unterschiedlichster Größen zugänglich, seien sie carbocyclisch oder heterocyclisch. Alken-Ringschluss-Metathesen werden heute routinemäßig in mehrstufigen Synthesen angewendet, z.B. bei der Cyclisierung von α,ω -Dienen. Von *Nicolaou* et al. wurde z.B. eine stereoselektive Ringschluss-Metathese in der Totalsynthese der Coleophomone B und C mit diesem Grubbs-Katalysator der zweiten Generation (**G2**) durchgeführt.^[73] Bei dieser Makrocyclisierung wird in guter Ausbeute ein heterocyclischer Ring aus 11 Atomen erhalten. Aber auch größere Ringe sind mit dem Katalysator **G2** zugänglich, wie etwa heterocyclische Ringe aus 14^[74] oder 20^[75] Atomen.

2001 gelang es *Grubbs* et al. durch die Darstellung erster enantioselektiver Ruthenium-Metathese-Katalysatoren (z.B. **G2***), bei der Umsetzung achiraler Triene erstmals einen Enantiomerenüberschuss (ee) von bis zu 90% zu erreichen (Schema 19).^[76] Die Stereochemie aller Phenylgruppen des NHC-Liganden wird auf das Metallzentrum übertragen, so dass es bei der Ausbildung des Rutheniumcyclobutan-Zwischenproduktes mit

dem (*Z*)-trisubstituierten Olefin zu abstoßenden Wechselwirkungen und einem reduzierten Enantiomerenüberschuss von 35% kommt. Mit dem (*E*)-trisubstituierten Olefin hingegen kommt es zu keiner Abstoßung und damit verbunden zu einem Enantiomerenüberschuss von 90%.

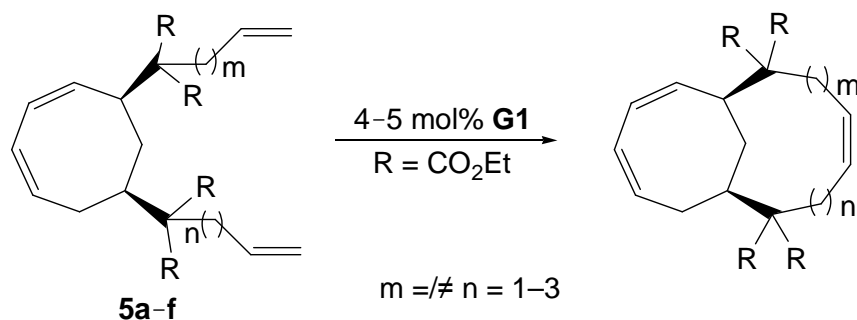


Schema 19: Enantioselective Ringschluss-Metathesen^[76]

4.3 Olefin-Metathese an *cis*-5,7-disubstituierten Cycloocta-1,3-dienen

4.3.1 Olefin-Metathese an *cis*-5,7-disubstituierten Cycloocta-1,3-dienen mit einem Grubbs-Katalysator der ersten Generation

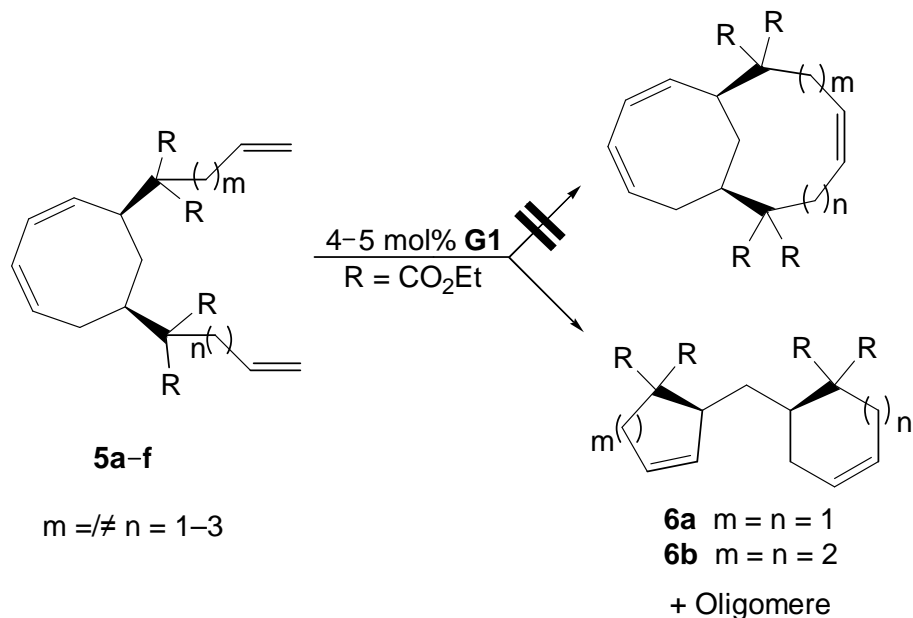
Zur Darstellung bicyclischer Verbindungen mit einem Cyclooctadien-Grundgerüst wurde mit den erhaltenen disubstituierten Cycloocta-1,3-dienen **5a–f** eine Umsetzung mit dem Grubbs-Katalysator der ersten Generation (Bis(tricyclohexylphosphin)benzylidendichlororuthenium(II) (**G1**)) versucht. Die *cis*-5,7-disubstituierten Cycloocta-1,3-diene **5a–f** wurden in Dichlormethan gelöst, mit jeweils 4–5 Molprozent des Katalysators **G1** versetzt und bei Raumtemperatur gerührt (Schema 20). Die anfänglich violette Lösung änderte innerhalb der ersten Stunde ihre Färbung zu braun, was auf eine Aktivierung des Katalysators hinwies.^[67a, 77]



Schema 20: Versuch der Grubbs-Metathese an *cis*-5,7-disubstituierten Cycloocta-1,3-dienen

Die treibende Kraft dieser Reaktionen ist der Entropiegewinn, der durch die Abspaltung eines leicht flüchtigen Olefins, gewöhnlich das Nebenprodukt Ethylen, gegeben ist. Nach erfolgter Umsetzung wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt. Durch anschließende spektroskopische Untersuchungen der erhaltenen Fraktionen wurde ersichtlich, dass bei der Umsetzung der symmetrisch substituierten Cyclooctadiene **5a** und **5d** das ¹H-NMR-Spektrum der jeweiligen Hauptfraktion nicht mit dem des erwarteten Produkts übereinstimmte. Für die aus diesen Reaktionen erhaltenen, reinen Produkte **6a** und **6b** konnten im olefinischen Bereich statt der erwarteten 6 Signale für zwei endocyclische und eine neu geformte Doppelbindung, sowohl im ¹H- als auch ¹³C-NMR-Spektrum nur vier Resonanzsignale beobachtet werden. Weiterführende Untersuchungen mittels zweidimensionaler NMR-Spektroskopie ließen auf zwei kleinere carbocyclische Ringe schließen, die über eine einzelne Methylengruppe miteinander verbrückt sind. Diese Vermutung konnte durch massenspektrometrische Untersuchungen

bestätigt werden. Es wurden demnach durch die Umsetzungen mit dem Grubbs-Katalysator der ersten Generation **G1** nicht die gewünschten bicyclischen Cyclooctadienverbindungen erhalten, sondern es wurde ein Syntheseweg zur Darstellung neuartiger methylenverbrückter, bicyclischer Cycloolefine eröffnet (Schema 21).



Schema 21: Ergebnis der Grubbs-Metathese mit dem Grubbs-Katalysator G1

Die Ringgröße der beiden Carbocyclen wird durch die Anzahl der Methylengruppen in den addierten Nucleophilen bestimmt. Die Unterschiede in der Ringgröße bei Verwendung desselben Nucleophils lassen sich durch die Stellung der Nucleophile zu den endocyclischen Doppelbindungen erklären. Da sich ein Nucleophil direkt benachbart zur Doppelbindung befindet, das andere dagegen durch eine weitere Methylengruppe von der Doppelbindung getrennt ist, resultiert die Metathese in der Entstehung zweier unterschiedlich großer Ringe.

Bei der Umsetzung der unsymmetrisch substituierten Cyclooctadiene **5b**, **5c** und **5e** und des symmetrisch substituierten Cyclooctadiens **5f** konnte nach der säulenchromatographischen Reinigung eine Reihe von Fraktionen erhalten werden, deren spektroskopische Untersuchungen auf Oligomerisierungsprodukte hinweisen (Tabelle 19). Bei der Umsetzung von **5a** und **5d** wurden zusätzlich zu den erhaltenen Produkten **6a** und **6b** auch geringe Mengen oligomerer Nebenprodukte erhalten. Die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Untersuchungen der Oligomere lassen ausschließlich verbreiterte Resonanzsignale erkennen. Die Integralverhältnisse entsprechen ungefähr denen der Edukte, jedoch handelt es sich nicht um das entsprechende Edukt, da die nach der Säulenchromatographie erhaltenen Fraktionen im Vergleich zu den Edukten niedrigere R_f -Werte aufweisen (z.B. $R_f\text{-5f} = 0.41$

(PE/EE 5/1) und R_f-Produkt = 0.27 (PE/EE 5/1)). Die massenspektrometrische Analyse der schwerlöslichen Substanzen weist auf keine monomere Einheit hin, sondern zeigt zwei immer wiederkehrende Fragmente der Massenzahl 105 (Cyclooctatrienyl- C₈H₉⁺-Fragment) und 173 (Ethyl-diethoxycarbonyl- CH₂CH(CO₂Et)₂⁺-Fragment).

Ähnliche Produktverteilungen mit Oligomeren als Nebenprodukte der Grubbs-Metathese sind literaturbekannt.^[78]

Tabelle 19: Übersicht der Grubbs-Metathesen an 5a–f

Edukt	Nu ¹ (n) / Nu ² (n) C(CO ₂ Et) ₂ (CH ₂) _n CHCH ₂	G1 [mol%]	Produkt	Ausbeute [%]
5a	1 / 1	4	6a + Oligomere	58
5b	1 / 2	5	Oligomere	
5c	1 / 3	5	Oligomere	
5d	2 / 2	5	6b + Oligomere	60
5e	2 / 3	5	6b + Oligomere	9
5f	3 / 3	5	Oligomere	

Außergewöhnlich ist, dass sowohl bei der Umsetzung des unsymmetrisch substituierten Cyclooctadiens **5e** als auch ausgehend von dem symmetrisch substituierten Cyclooctadien **5d** das Produkt **6b** (Schema 21) in 9% bzw. 60% Ausbeute erhalten wurde.

4.3.1.1 ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen

Um den Reaktionsverlauf der Metathesereaktion zu untersuchen und so eventuell Einblicke in den Mechanismus der Metathese zu erlangen, wurde die zeitliche Entwicklung der Umsetzung des Cyclooctadiens **5a** mit dem Katalysator **G1** ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgt (Abbildung 32). Das Cyclooctadien **5a** wurde mit 4 Molprozent des Katalysators in Dichlormethan umgesetzt und nach der angegebenen Reaktionszeit eine Probe entnommen. Diese wurde im NMR-Röhrchen zur Trockene eingengt und ein ^1H -NMR-Spektrum in Benzol- d_6 aufgenommen. Innerhalb der ersten Stunde nahmen die Signale der endocyclischen Protonen 1-H bis 4-H zwischen 6.05 und 5.86 ppm, sowie die der exocyclisch olefinischen Protonen bei 5.1, 5.8 und 6.3 ppm an Intensität ab. Gleichzeitig entstand um 6.8 ppm ein schwaches Multiplettsignal, das auf ein Zwischenprodukt mit phenylischen Protonen hinweist. Dieses Signal war nach 43 Stunden Reaktionszeit nicht mehr zu beobachten. Parallel dazu kommt es zur Bildung des Hauptproduktes **6a**, das durch das Auftreten neuer Resonanzsignale bei 1.6 ppm, sowie im Bereich von 5.4 bis 5.7 ppm zu erkennen ist.



Abbildung 32: ^1H -NMR-spektroskopischer Verlauf der Reaktion von **5a** mit **G1**
(C_6D_6 , 400 MHz)

Nach 72 Stunden Reaktionszeit sind kaum noch Signale des Eduktes **5a** zu erkennen. Die Reaktionslösung wurde jedoch für weitere 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Während dieser Zeit kam es zu keiner weiteren Reaktion, wie zum Beispiel einer Polymerisation.

Nach säulenchromatographischer Trennung konnte die diastereomerenreine Verbindung **6a** erhalten werden. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **6a** (Abbildung 33) weist wie bereits erwähnt im olefinischen Bereich nur vier, statt der erwarteten sechs Resonanzsignale auf. Die genaue Zuordnung der Protonen ist über ein $^1\text{H-}^1\text{H-COSY-NMR}$ -Spektrum möglich und bestätigt die bicyclische Struktur.

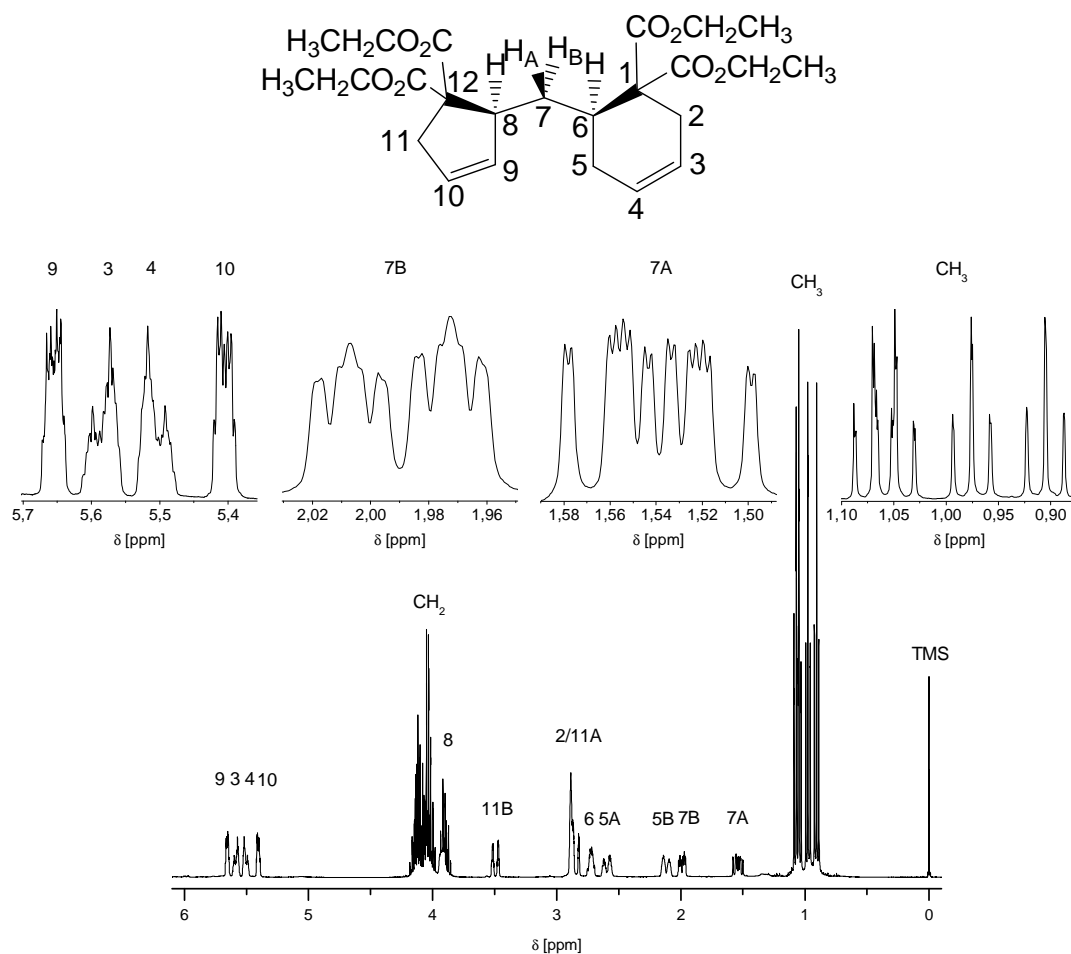


Abbildung 33: $^1\text{H-NMR}$ der Verbindung **6a (C_6D_6 , 400 MHz)**

Bei den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen **6a** und **6b** handelt es sich ebenfalls um Spinsysteme höherer Ordnung. Die Frequenzen der Kopplungen können näherungsweise nach Regeln 1. Ordnung ausgewertet werden. Ein Vergleich mit den durch das Programm „WinDaisy“ der Firma Bruker iterativ simulierten Kopplungskonstanten für **6b** (Tabelle 22) bestätigt die experimentell ermittelten Frequenzen.

Für die Verbindung **6a** sind die Signale der olefinischen Protonen 3-H, 4-H, 9-H und 10-H im Bereich von 5.65 bis 5.41 ppm am weitesten tieffeldverschoben. Die Kopplungskonstante der olefinischen Protonen 9-H und 10-H ist mit 6.0 Hz typisch für die vicinale Kopplung in monoolefinischen Fünfringen (5.1–7.0 Hz).^[79] Die Kopplungskonstante von 3-H und 4-H ist mit 10.1 Hz wiederum typisch für die vicinale Kopplung in monoolefinischen Sechsringen (8.8–11.0 Hz).^[79] Die Signale der geminalen Protonen 7A-H und 7B-H der verbrückenden Methylengruppe weisen jeweils ein ddd-System bei 1.99 bzw. 1.54 ppm und eine geminale Kopplung von 13.9 Hz auf. Die dieser Gruppe benachbarten Protonen 6-H und 8-H erscheinen jeweils als Multiplettsignal um 2.72 bzw. 3.94 ppm (Tabelle 20).

Tabelle 20: Zuordnung der ¹H-NMR-Signale der Verbindung 6a (C₆D₆, 400 MHz)

Zuordnung	δ [ppm]	Zuordnung	δ [ppm]
2-H	2.85	8-H	3.94
3-H	5.59	9-H	5.65
4-H	5.51	10-H	5.41
5A-H	2.60	11A-H	2.85
5B-H	2.16	11B-H	3.49
6-H	2.72	CH ₂	4.19–3.84
7A-H	1.54	CH ₃	1.06, 0.98, 0.91
7B-H	1.99		

Eine besonders starke Kopplung weisen die Signale der prochiralen Protonen 5A-H bei 2.60 ppm und 5B-H bei 2.16 ppm mit einem für geminale Protonen hohen Frequenz von 18.4 Hz auf. Ebenso ausgeprägt ist die Kopplung der prochiralen Protonen 11A-H bei 2.85 ppm mit 11B-H bei 3.49 ppm mit 17.4 Hz. Die genaue Zuordnung der Protonen ist über ein ¹H-¹H-COSY-NMR-Spektrum möglich (Abbildung 34).

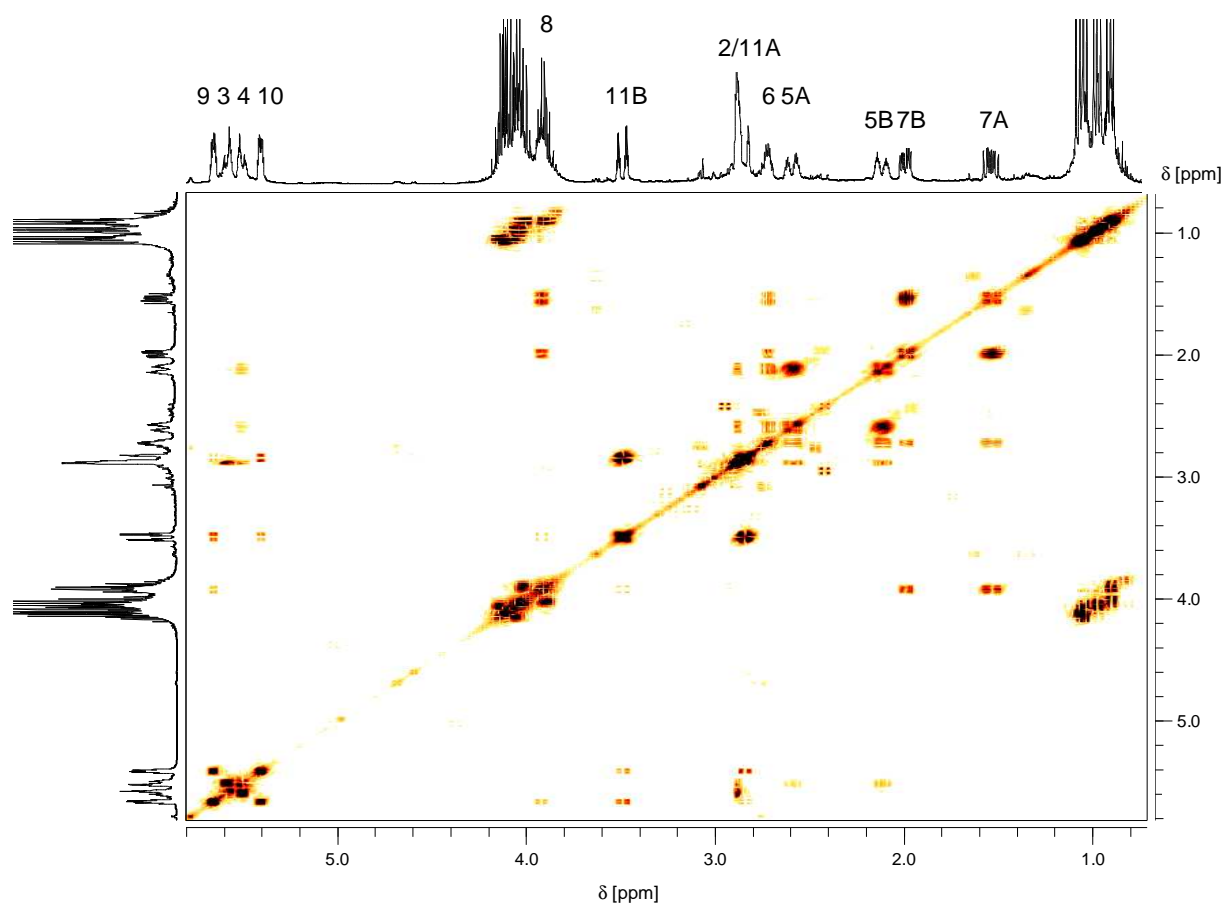


Abbildung 34: ^1H - ^1H -COSY-NMR-Spektrum der Verbindung **6a (C_6D_6 , 400 MHz)**

Ob die durch Metallkoordination erhaltene Stereochemie der *cis*-5,7-disubstituierten Cycloocta-1,3-diene durch die Grubbs-Metathese erhalten bleibt oder durch die Entstehung von Zwischenprodukten verloren geht, kann für die Verbindung **6a** anhand der Kopplungskonstanten über die Karplus-Conroy-Kurve^[80] nicht bestimmt werden. Die Bestimmung der Diederwinkel ϕ der jeweiligen Protonenpaare 7A-H, 7B-H, 6-H und 8-H kann nicht vorgenommen werden, da 8-H als Multipllett vorliegt und keine Kopplungskonstanten zu 7A-H oder 7B-H bestimmbar sind.

Die Überprüfung der Stereochemie gelingt mit Hilfe der Verbindung **6b**, da hier die wichtigen Signale der Protonen 2-H, 8A-H, 8B-H und 9-H ohne Überlagerung im ^1H -NMR-Spektrum erscheinen. Zum Vergleich wurden in Abbildung 35 Teile des iterativ berechneten ^1H -NMR-Spektrums negativ abgebildet. Es wird somit bestätigt, dass es sich tatsächlich um die methylenverbrückte, bicyclische Struktur handelt. Jedoch können nicht alle Resonanzsignale verglichen werden, da zur Vereinfachung der Berechnung des Spinsystems das Proton 3-H homoentkoppelt wurde und das verbliebene Spinsystem per iterativer Spinsimulation analysiert wurde. Durch diese Entkopplung weist das Proton 2-H eine Struktur auf, die von der praktisch gemessenen abweicht und somit nicht verglichen werden kann.

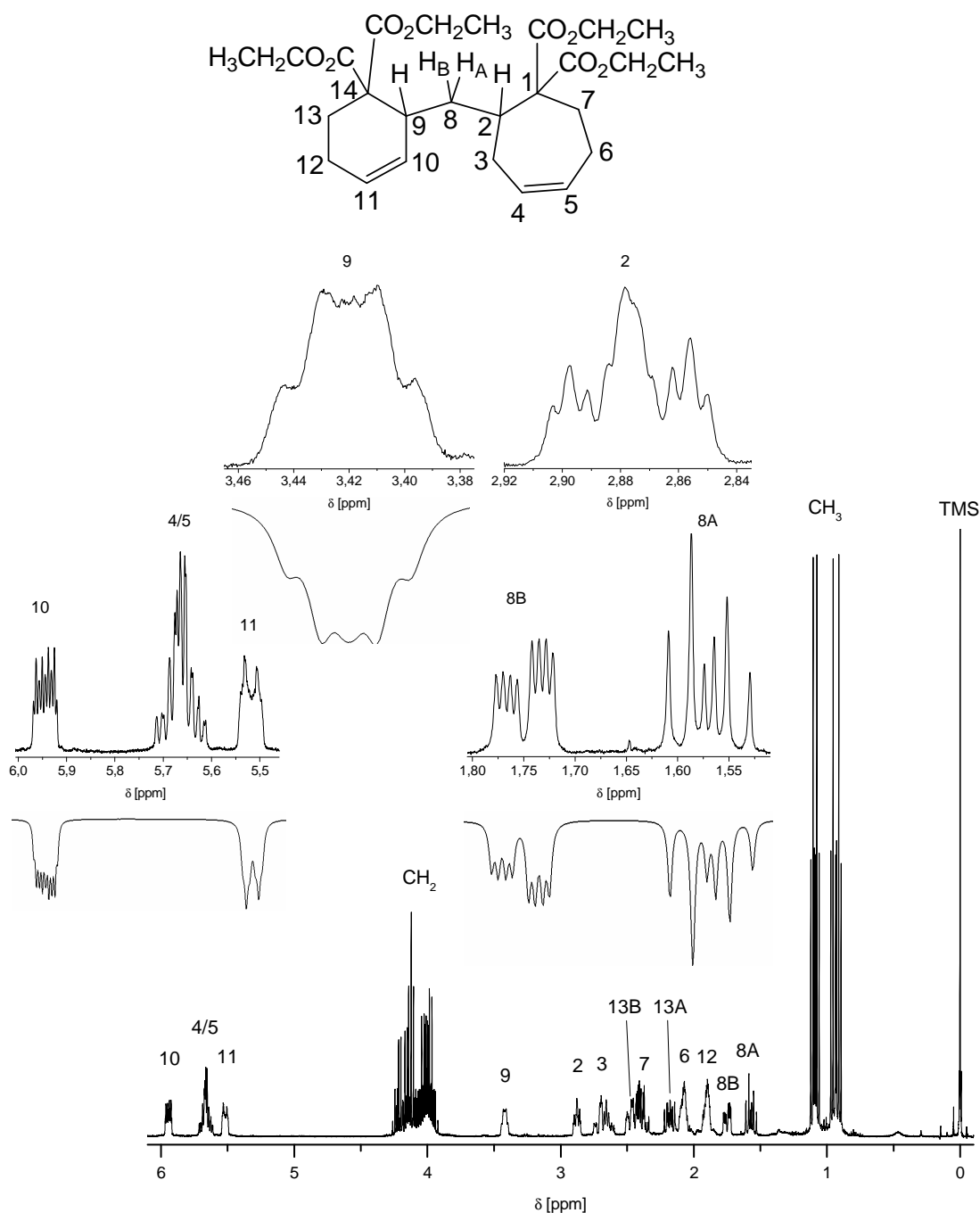


Abbildung 35: ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung 6b (C_6D_6 , 400 MHz); positiv abgebildet ist das experimentell bestimmte ^1H -NMR-Spektrum, negativ abgebildet ist das iterativ berechnete ^1H -NMR-Spektrum

Im experimentell bestimmten ^1H -NMR-Spektrum sind die Signale der olefinischen Protonen 4-H, 5-H, 10-H und 11-H im Bereich von 5.95 bis 5.52 ppm am weitesten tieffeldverschoben. Die Kopplungskonstante der Signale der Protonen 10-H und 11-H ist mit 10.1 Hz typisch für die vicinale Kopplung in monoolefinischen Sechsringen (8.8–11.0 Hz).^[79] Das Resonanzsignal des Protons 9-H zwischen dem des quartären C-14 und dem der Doppelbindung

erscheint als Multipllett um 3.42 ppm. Das Resonanzsignal des Protons 2-H ist als Dublett eines Dubletts eines Triplets bei 2.88 ppm zu erkennen. Die Kopplungen mit den prochiralen Protonen 8A-H und 8B-H liefern jeweils ein Dublett während die Kopplung mit 3-H bei 2.68 ppm ein Triplett ergibt (Tabelle 21).

Tabelle 21: Zuordnung der ^1H -NMR-Signale der Verbindung 6b (C_6D_6 , 400 MHz)

Zuordnung	δ [ppm]	Zuordnung	δ [ppm]
2-H	2.88	9-H	3.42
3-H	2.68	10-H	5.95
4-H	5.67	11-H	5.52
5-H	5.67	12-H	1.91
6-H	2.08	13A-H	2.18
7-H	2.43	13B-H	2.43
8A-H	1.57	CH_2	4.27–3.92
8B-H	1.75	CH_3	1.10, 1.08, 0.95, 0.91

Die geminalen Protonen 8A-H und 8B-H weisen jeweils ein ddd-System bei 1.75 bzw. 1.57 ppm und eine geminale Kopplung von 13.9 Hz auf. Eine ebenso starke Kopplung mit einer für geminale Protonen typischen Kopplungskonstante von 13.8 Hz weisen die Signale der prochiralen Protonen 13A-H und 13B-H auf. Eine genaue Zuordnung der Protonen ist über ein ^1H - ^1H -COSY-NMR-Spektrum möglich (Abbildung 36).

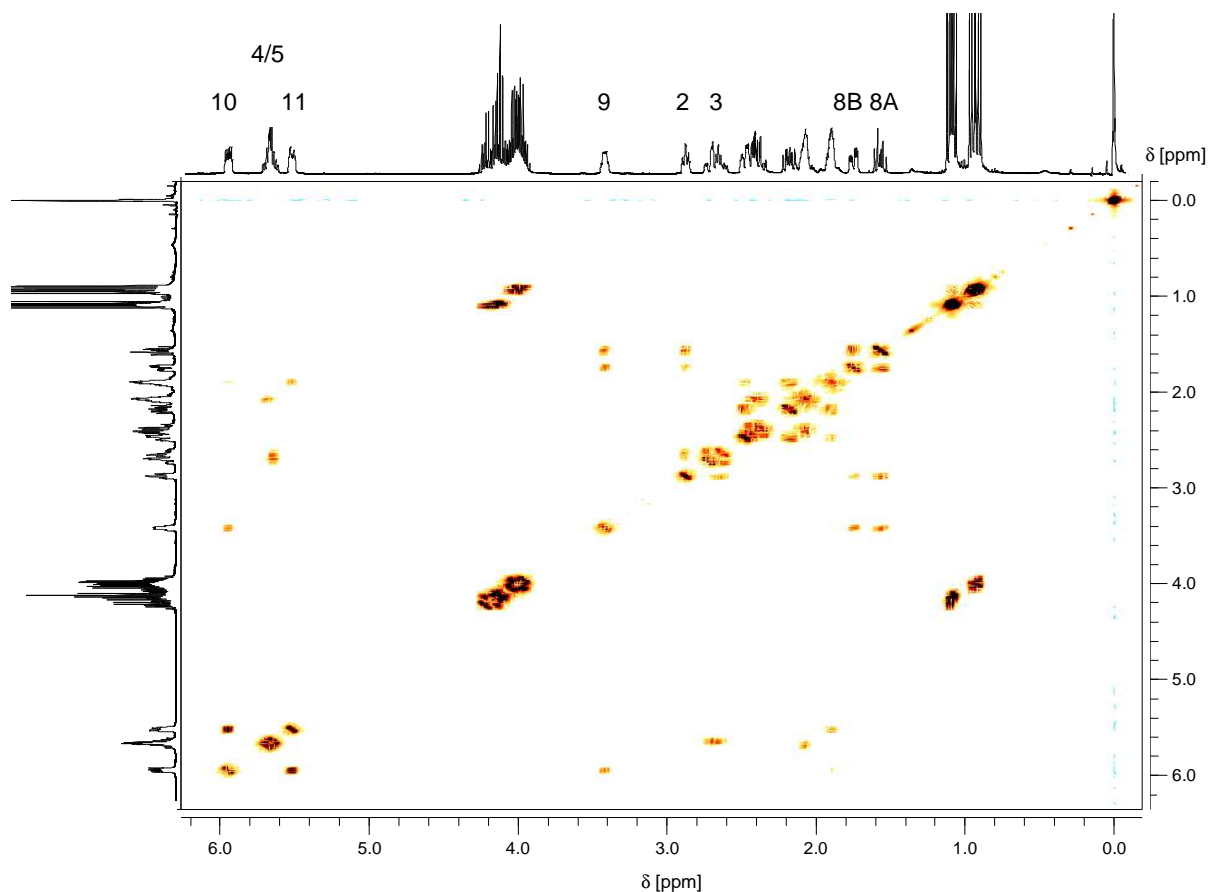


Abbildung 36: ^1H - ^1H -COSY-NMR-Spektrum der Verbindung **6b** (C_6D_6 , 400 MHz)

Um zu überprüfen, ob eine Auswertung der Frequenzen der Kopplungen nach den Regeln 1. Ordnung möglich ist, wurden aus dem ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **6b** die Kopplungskonstanten ermittelt. Ein Vergleich der Frequenzen ist in Tabelle 22 dargestellt.

Tabelle 22: Vergleich der abgelesenen Kopplungskonstanten mit theoretisch berechneten Frequenzen für **6b**

	J [Hz] experimentell	$ J $ [Hz] berechnet
8A-H – 8B-H	13.9	13.9
8A-H – 2-H	8.9	8.7
8A-H – 9-H	8.9	8.7
8B-H – 2-H	2.6	2.5
8B-H – 9-H	5.5	5.4

Es wird ersichtlich, dass es keine signifikanten Unterschiede zwischen den abgelesenen und den berechneten Kopplungskonstanten gibt. Eine Auswertung nach 1. Ordnung ist im Falle der ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **6a** und **6b** also zulässig.

Aus den abgelesenen Kopplungskonstanten zwischen den Signalen der vicinalen Protonen 8A-H, 8B-H, 2-H und 9-H lassen sich nach der Karplus-Conroy-Kurve^[80] die Diederwinkel ϕ der jeweiligen Protonenpaare bestimmen. Die Kopplungskonstante zwischen den Protonen 8B-H und 9-H weist mit 5.5 Hz auf die beiden möglichen Winkelbereiche von 35–50° und 125–140° hin, die Kopplung zwischen 8A-H und 9-H von 8.9 Hz auf einen Winkel von 0–35° oder 135–165°. Anhand der vorgegebenen Winkelpaare kann eine Konformation postuliert werden (Abbildung 37).

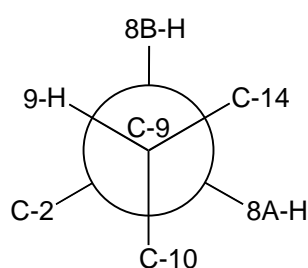


Abbildung 37: Energetisch günstige Konformation in 6b

Aufgrund der beiden sterisch anspruchsvollen Ethoxycarbonyl-Gruppen an C-14 kommt es zu einer leichten Aufweitung der Winkel zwischen 9-H und 8B-H bzw. 8A-H. Infolgedessen scheint die vorgeschlagene Konformation mit den beobachteten Winkelpaaren (9-H/8B-H: 35-50° und 9-H/8A-H: 135-165°) überein zu stimmen.

Dieselbe Projektion wie in Abbildung 37 lässt sich durch Untersuchungen der Kopplungskonstanten von 2-H mit 8A-H und 8B-H auch entlang der Bindung zwischen C-8 und C-2 wiedergeben. Die Kopplungskonstante zwischen den Protonen 8B-H und 2-H weist mit 2.6 Hz auf einen möglichen Winkel im Bereich von 55–65° oder 110–120° hin, die Kopplung zwischen 8A-H und 2-H von 8.9 Hz auf einen Winkel zwischen 0–35° oder 135–165°. Es ist also anhand der Kopplungskonstanten möglich, dass 9-H und 2-H in dieselbe räumliche Richtung weisen. Genau lässt sich dies jedoch nicht sagen, da die Karplus-Conroy-Kurve jeweils zwei Winkelmöglichkeiten zulässt.

Die in Abbildung 37 gezeigte Konformation kann mit Hilfe eines NOESY-NMR-Spektrums überprüft werden (Abbildung 38).

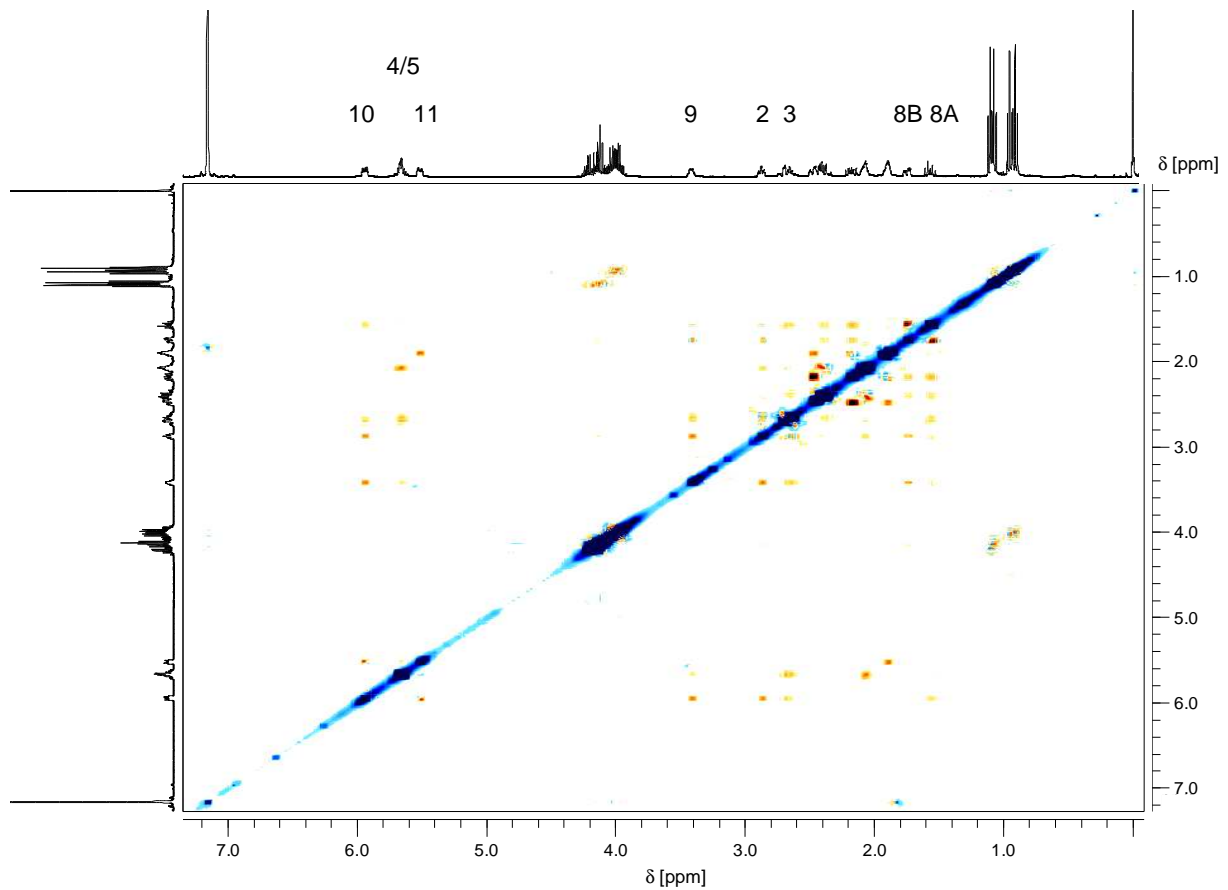
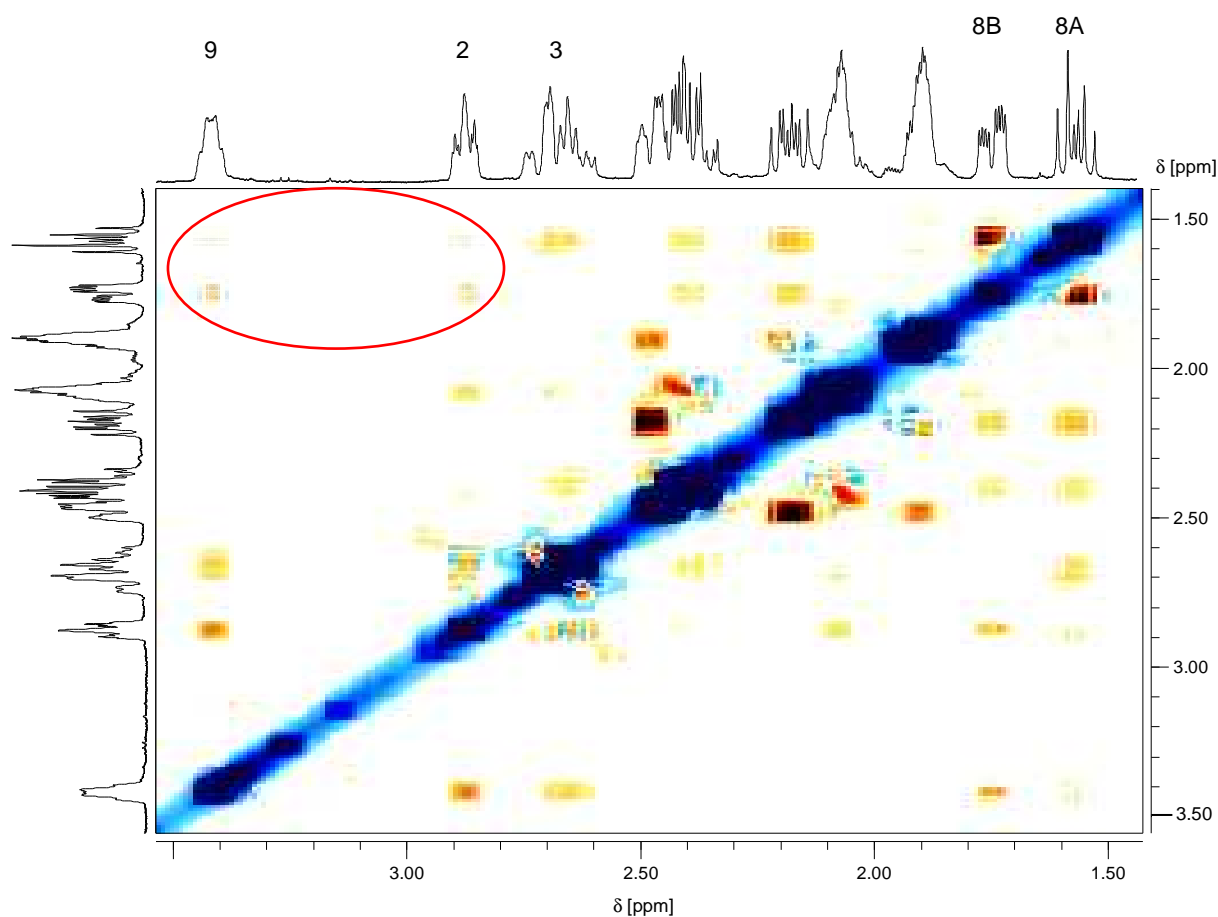


Abbildung 38: NOESY-NMR-Spektrum der Verbindung 6b (C_6D_6 , 400 MHz)

Ein Ausschnitt aus dem NOESY-NMR-Spektrum ist zur genaueren Betrachtungen in Abbildung 39 dargestellt. Es wird ersichtlich, dass die Protonen 8A-H und 8B-H sowohl mit dem Proton 2-H, als auch mit dem Proton 9-H in räumlicher Wechselwirkung stehen.



**Abbildung 39: Ausschnitt aus dem NOESY-NMR-Spektrum der Verbindung 6b
(C₆D₆, 400 MHz)**

Die Wechselwirkungen zwischen 8B-H und 2-H, bzw. 9-H fallen nicht nur stärker aus, als zwischen 8A-H und 2-H, bzw. 9-H, sondern weisen auch dieselben Intensitäten auf. Da die Intensität der Signale im NOESY-NMR-Spektrum Informationen über den Abstand zweier Protonen enthält,^[79] wird die Vermutung bestätigt, dass die Protonen 2-H und 9-H räumlich in dieselbe Richtung und zwar in Richtung 8B-H weisen. Ebenso aussagekräftig ist die schwache Wechselwirkung des Protons 8B-H mit 3-H und 10-H. Das Proton 8A-H koppelt stärker mit diesen Protonen (Abbildung 38), somit weisen auch die Protonen 8A-H, 3-H und 10-H räumlich in dieselbe Richtung und die Stereochemie der Kohlenstoffatome C-2 und C-9 kann somit bestätigt werden. Daraus folgt, dass die Stereochemie der *cis*-5,7-disubstituierten Cycloocta-1,3-diene durch die Grubbs-Metathese erhalten bleibt, es wird nur ein Diastereomer gebildet.

Anhand des NOESY-NMR-Spektrums kann zudem die bicyclische Struktur der Verbindung **6b** nachgewiesen werden. Wie in Abbildung 38 zu erkennen ist, bestehen neben den oben genannten Wechselwirkungen auch Kopplungen zwischen 2-H und 10-H, sowie zwischen

3-H und 9-H. Diese Wechselwirkungen bilden sich räumlich über das verbrückende Kohlenstoffatom C-8 hinweg aus. Damit ist die in Abbildung 40 gezeigte bicyclische Struktur der Verbindung **6b** und analog die Struktur der Verbindung **6a** richtig.

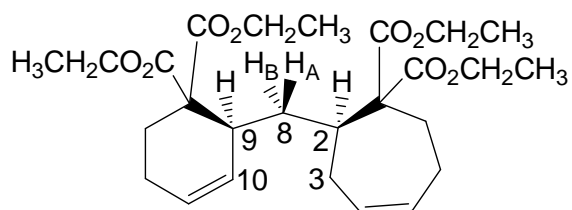


Abbildung 40: Stereochemie der Verbindung **6b**

Um die durch die Karplus-Conroy-Kurve erhaltenen Diederwinkel der Verbindung **6b** mit der Stereochemie in Abbildung 40 zu vergleichen, wurde eine geometrieoptimierte Molekülstruktur mit dem von *F. Neese* entwickelten Programm „ORCA“^[81] berechnet (Abbildung 41).

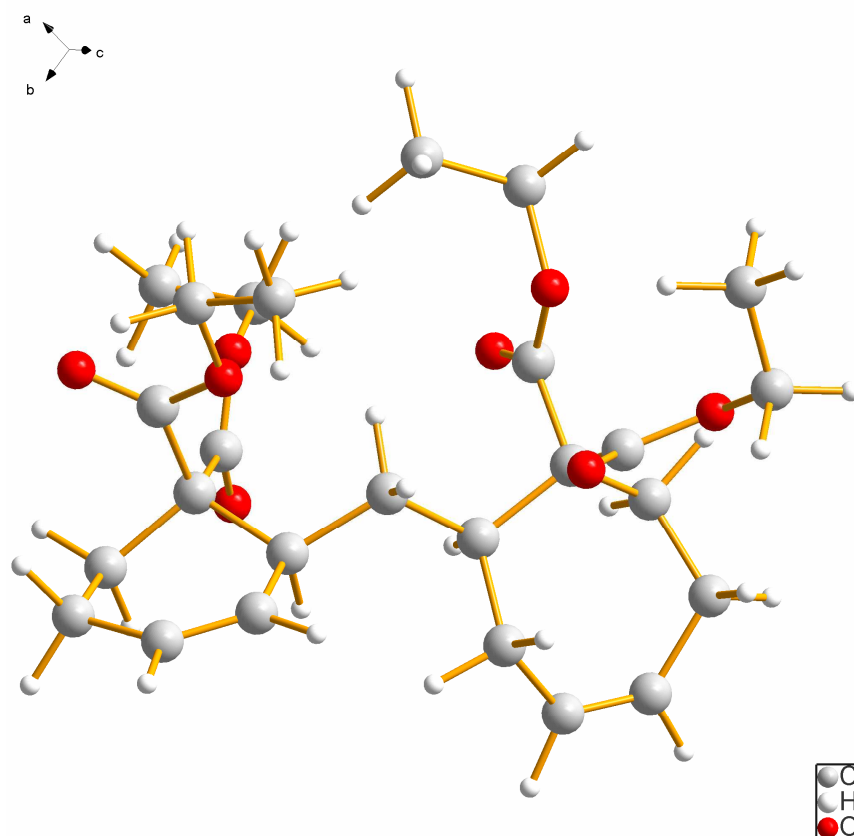


Abbildung 41: Geometrieoptimierte Molekülstruktur von **6b** (ORCA)

Die aus dieser Struktur berechneten Diederwinkel der Methylengruppe C-8 mit 9-H und 2-H (Tabelle 23) bestätigen jeweils eine der zwei durch die Karplus-Conroy-Kurve erhaltenen Diederwinkel und verifizieren die in Abbildung 37 postulierte energetisch günstige Konformation.

Tabelle 23: Ausgewählte Diederwinkel der Verbindung 6b

	Diederwinkel [°]	
	ORCA	Karplus-Kurve
8A-H – 2-H	177	135–165
8B-H – 2-H	68	55–65
8A-H – 9-H	133	135–165
8B-H – 9-H	112	125–140

4.3.1.2 ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen

Die ^{13}C -NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Verbindungen **6a** und **6b** bestätigen durch das Auftreten von nur vier Resonanzsignalen im olefinischen Bereich ebenfalls das vermutete bicyclische System mit zwei endocyclischen Doppelbindungen. Das ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **6a** (Abbildung 42) weist die vier Carbonyl-Resonanzsignale im Bereich von 172 bis 170 ppm auf.

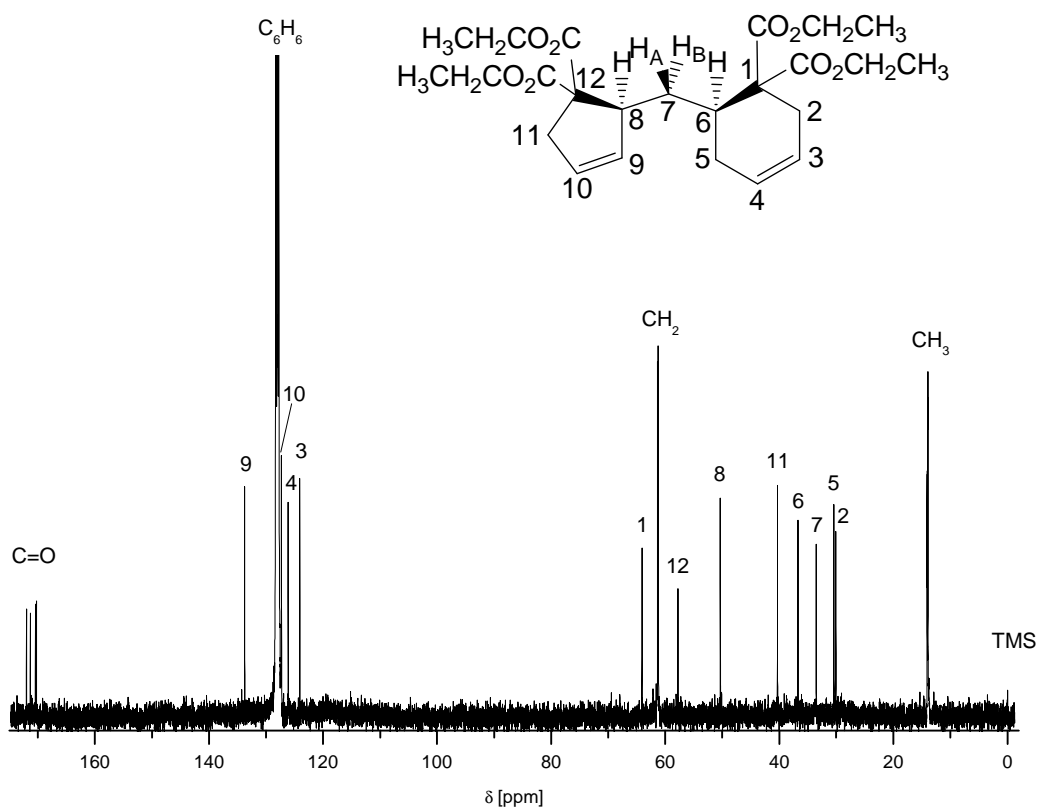


Abbildung 42: ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **6a** (C_6D_6 , 100 MHz)

Das ^{13}C -NMR-Spektrum der analogen Verbindung **6b** (Abbildung 43) weist dieselben Bereiche für die Signale der olefinischen, aliphatischen und quartären Kohlenstoffatome auf (Tabelle 24).

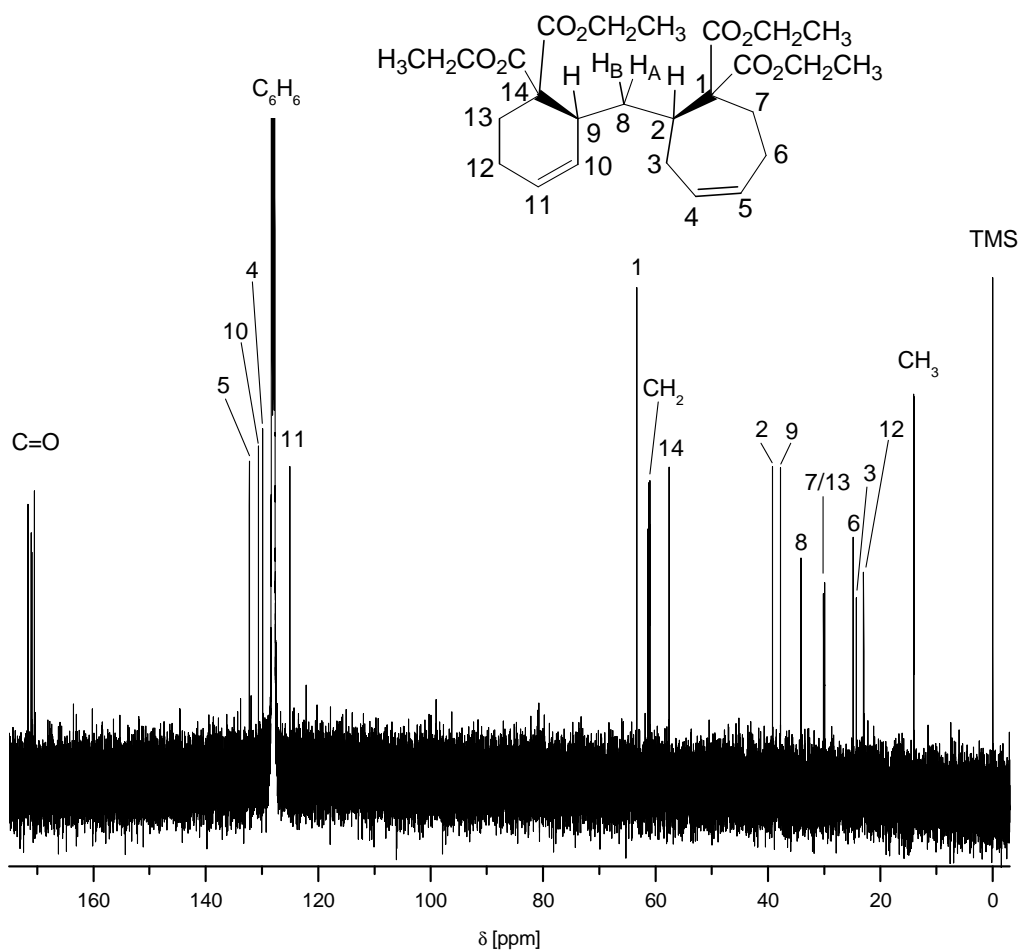


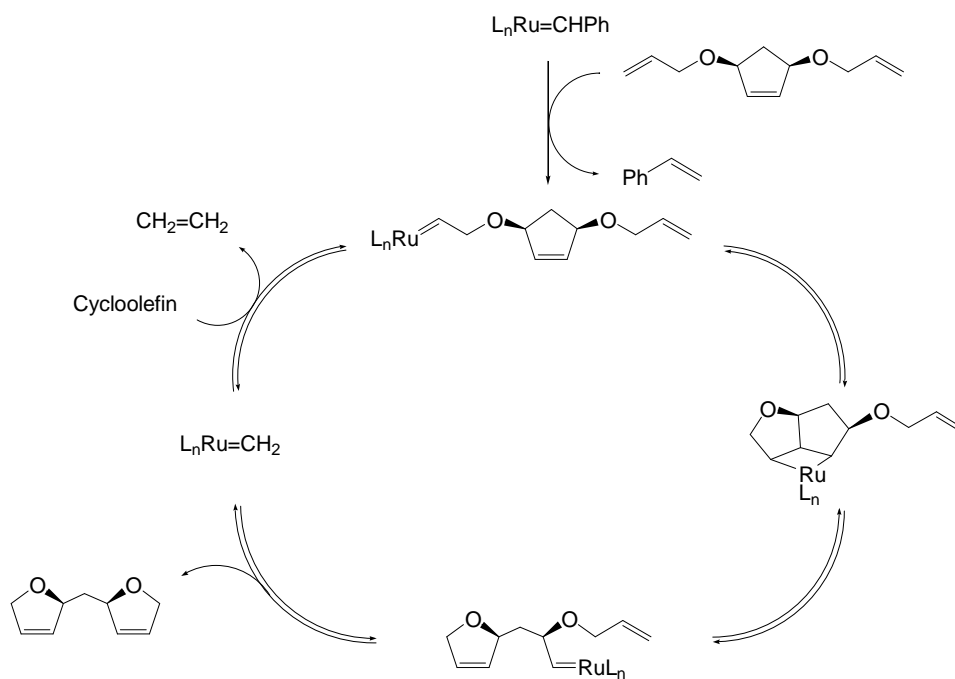
Abbildung 43: ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung 6b (C_6D_6 , 100 MHz)

Tabelle 24: Zuordnung ausgewählter ^{13}C -NMR-Signale der Verbindungen 6a und 6b (C_6D_6 , 100 MHz)

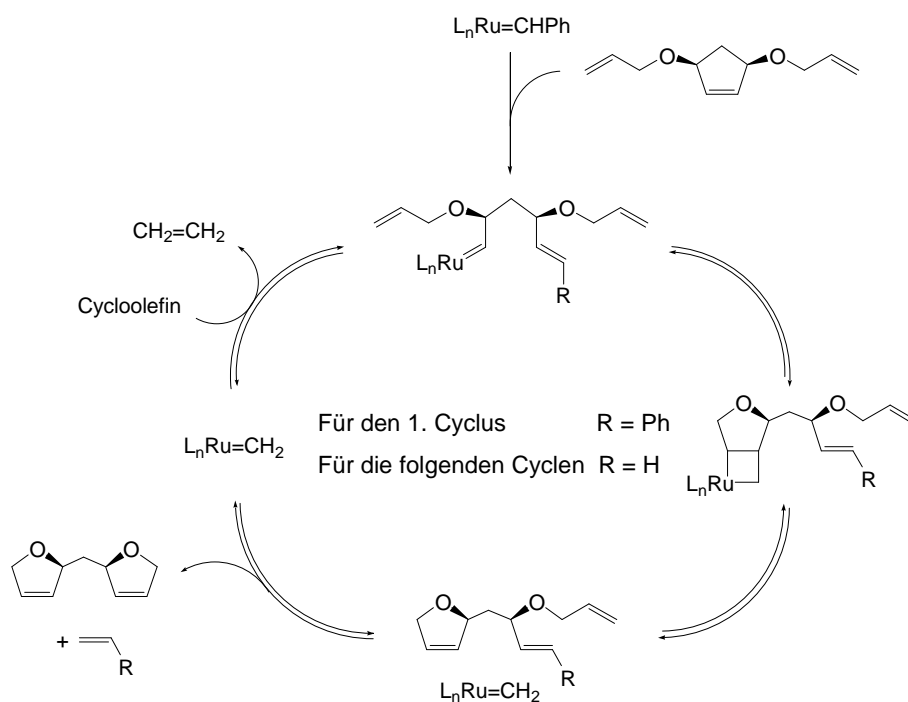
Zuordnung	6a δ [ppm]	6b δ [ppm]	Zuordnung	6a δ [ppm]	6b δ [ppm]
C-1	64.1	63.3	C-8	50.3	34.1
C-2	30.1	39.2	C-9	133.7	37.8
C-3	124.1	24.3	C-10	127.3	130.7
C-4	126.1	129.9	C-11	40.3	125.1
C-5	30.5	132.3	C-12	57.8	23.0
C-6	36.7	24.9	C-13	-	30.0
C-7	33.5	30.0	C-14	-	57.6

4.3.1.3 Mechanismus der Ringöffnungs-Ringschluss-Metathese

Die Bildung der bicyclischen Verbindungen **6a** und **6b** erfolgt nach einer kürzlich neu erforschten Metathesereaktion für Bisalkenyl substituierte Cycloolefine. Für die Tandem-Ringöffnungs-Ringschluss-Metathese (auch Tandem Ring Rearrangement Metathesis) wurden zwei Mechanismen formuliert (Schema 22).^[78]



Mechanismus 1: Initial-Metathese an der Seitenkette



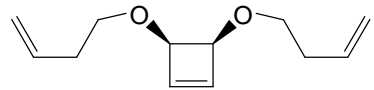
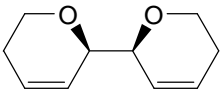
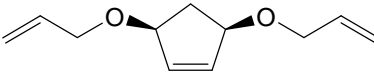
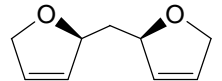

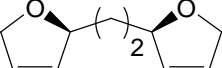
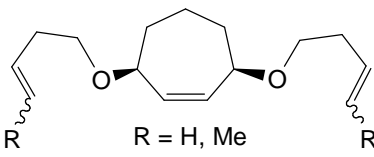
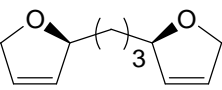
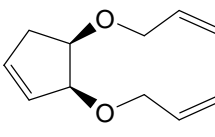
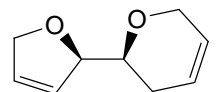
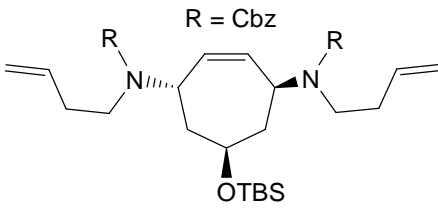
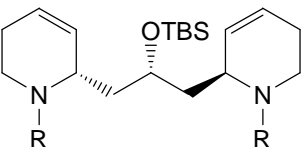
Mechanismus 2: Initial-Metathese an der endocyclischen Doppelbindung

Schema 22: Mögliche Mechanismen der Ringöffnungs-Ringschluss-Metathese^[78]

Im Mechanismus 1 kommt es zu einer anfänglichen Metathesereaktion des Katalysators mit einer olefinischen Seitenkette. Die Spaltung des nachfolgend entstandenen Metallacyclobutans mit der endocyclischen Doppelbindung ergibt den ersten der beiden neu gebildeten Ringe und den entsprechenden Alkylidenmetall-Komplex. Dieser geht wiederum eine Metathese mit der zweiten terminalen Doppelbindung ein, um in einer weiteren intramolekularen Olefinmetathese den zweiten Ring zu bilden. Im Mechanismus 2 bildet der Katalysator das Metallacyclobutan mit der endocyclischen Doppelbindung, um anschließend die Ringspannung der verwendeten kleinen Ringe, ähnlich wie bei der ringöffnenden Metathese-Polymerisation, aufzuheben. In zwei anschließenden Ringschluss-Metathesen kann so dasselbe Produkt erhalten werden. Bis heute konnte nicht eindeutig geklärt werden, nach welchem Metathesecyclus die Produktbildung erfolgt.

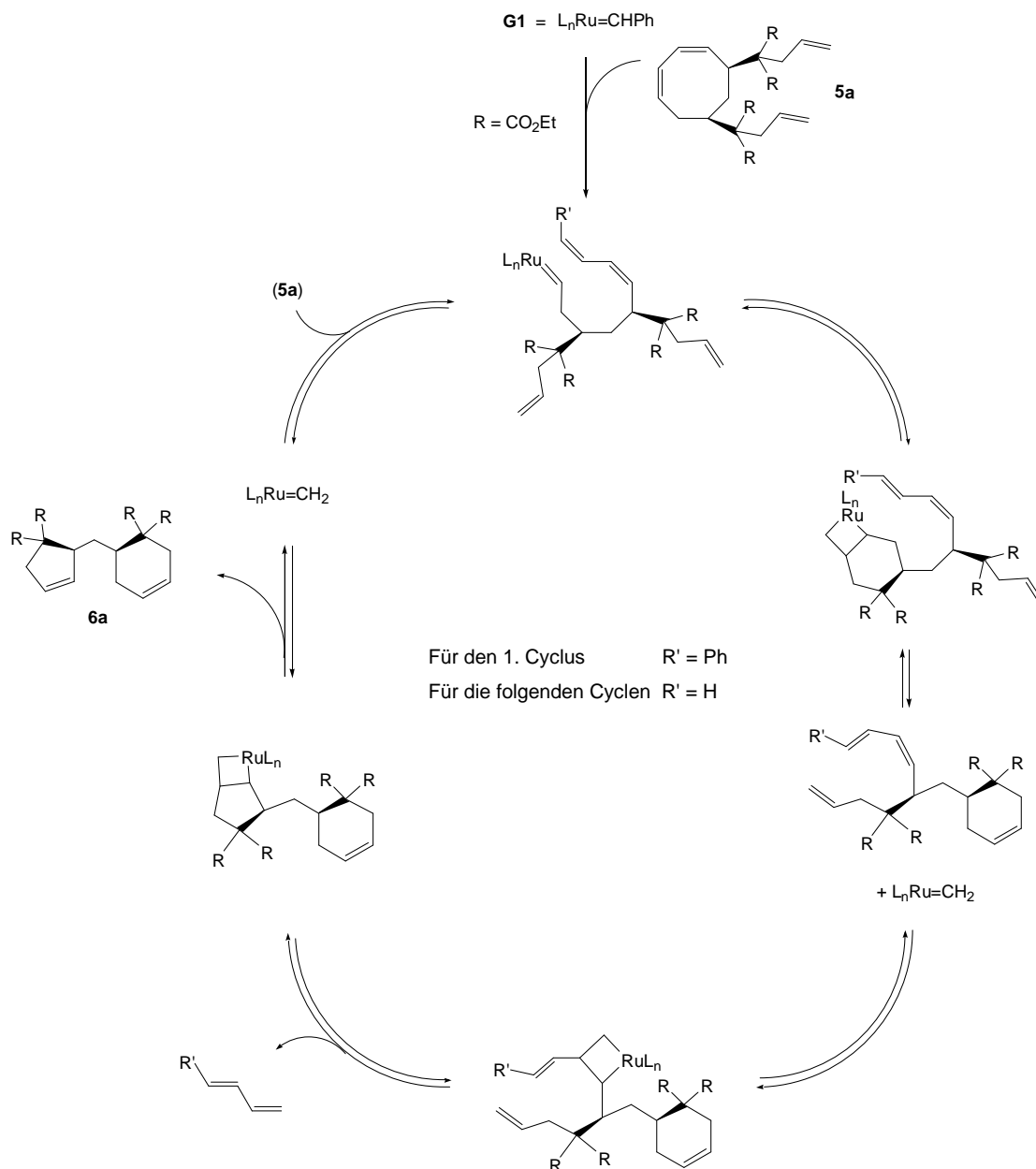
Bislang sind nur wenige Beispiele für die Ringöffnungs-Ringschluss-Metathese an Bisalkenyl substituierten Cycloolefinen bekannt (Tabelle 25). Die Reaktion erfolgt in allen Fällen unter Erhalt der Stereochemie der Substrate.^[78, 82]

Tabelle 25: Beispiele der Ringöffnungs-Ringschluss-Metathese^[78, 82]

Substrat	Produkt	Ausbeute [%]	G1 [mol%]
		70	3
		90	5
 R = H, Me		42	6
 R = H, Me		56	4
		92	5
 R = Cbz		82	10

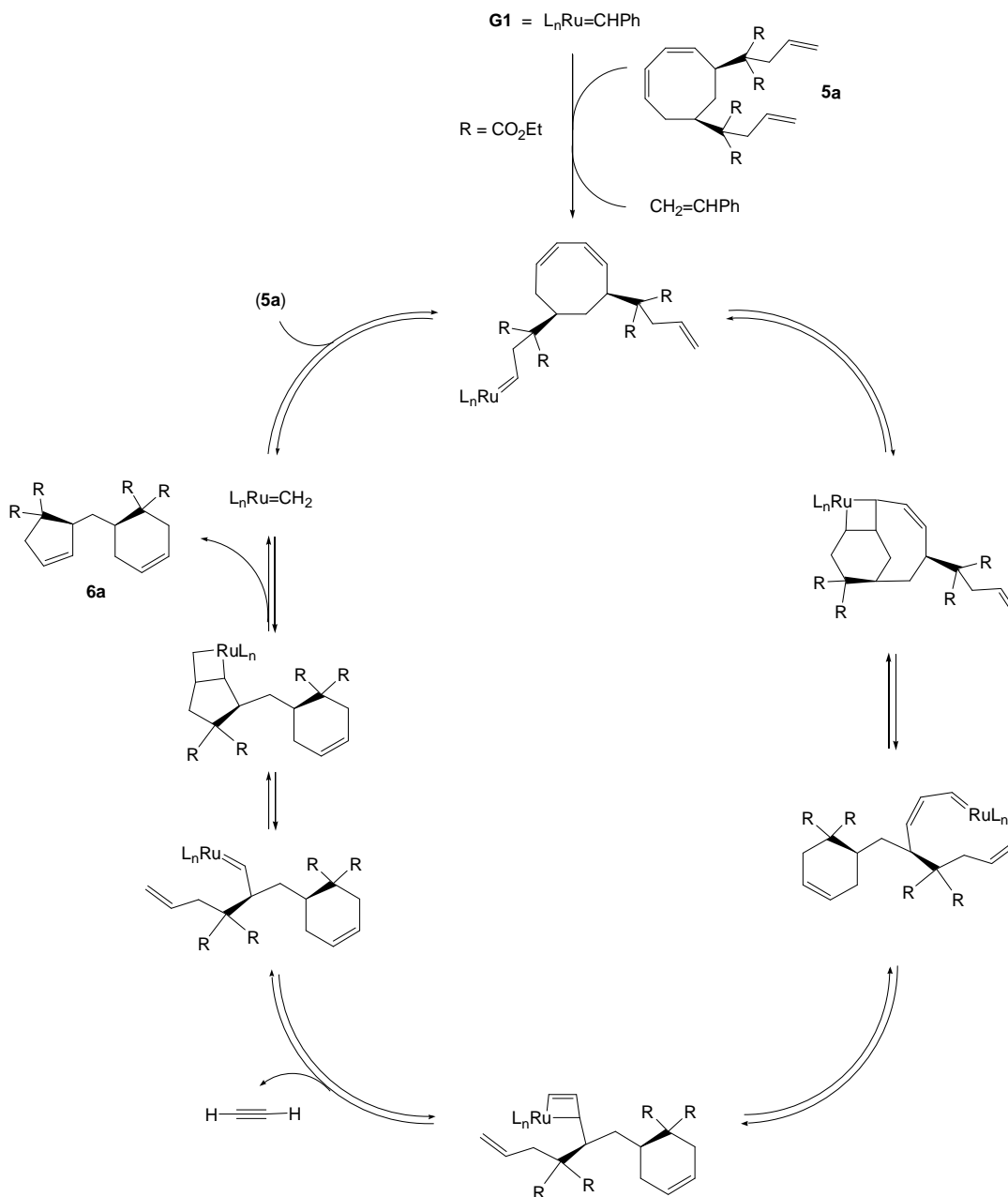
Dieser neue Metatheseweg wird hauptsächlich für die vereinfachte Darstellung heteroatomarer, verbrückt bicyclischer Naturstoffe eingesetzt. Nur ein einziges carbocyclisches System wurde bisher auf diesem Wege von *Mehta* et al. dargestellt.^[83] Bislang wurden allerdings nur einfach ungesättigte Bisalkenyl substituierte Cycloolefine für diese Art der Metathese eingesetzt. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Metathesereaktionen handelt es sich um die ersten an zweifach ungesättigten Cycloolefinen.

In Analogie zu den Mechanismen in Schema 22 können für die Umsetzung der dargestellten zweifach ungesättigten, Bisalkenyl substituierten Cyclooctadiene **5a** und **5d** mit dem Grubbs-Katalysator der ersten Generation zwei entsprechende Metathesecyclen postuliert werden. Demzufolge findet die Initial-Metathese entweder an einer endocyclischen Doppelbindung (Schema 23) oder an einer exocyclischen Doppelbindung (Schema 24) statt.



Schema 23: Ein möglicher Mechanismus mit einer Initial-Metathese an der endocyclischen Doppelbindung von 5a

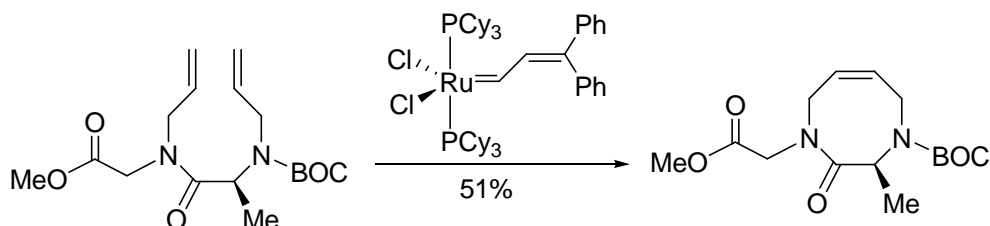
Nach der Initial-Metathese des Katalysators an eine endocyclische Doppelbindung führt die erste Ringschluss-Metathese unter Freisetzung des Katalysators zum ersten der beiden Carbocyclen. Der freie Katalysator reagiert mit der sterisch am wenigsten beanspruchten Doppelbindung weiter und bildet unter Abspaltung von 1,3-Butadien in einer zweiten Ringschluss-Metathese das Metatheseprodukt **6a** (Schema 23).



Schema 24: Ein möglicher Mechanismus mit einer Initial-Metathese an der exocyclischen Doppelbindung von 5a

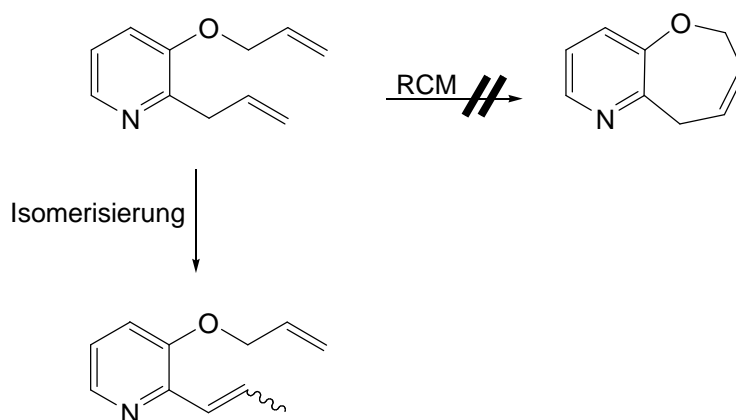
Eine anfängliche Metathesereaktion des Katalysators mit einer der beiden terminalen Doppelbindungen führt über das nachfolgend mit der endocyclischen Doppelbindung gebildete Metallacyclobutan zur Entstehung des ersten Ringes und des entsprechenden Alkylidenmetall-Komplexes. Die Bildung des Metatheseproduktes **6a** kann jedoch nicht über eine unmittelbar erfolgende zweite Ringschluss-Metathese erklärt werden, da der resultierende zweite Cyclus um zwei CH_2 -Gruppen größer wäre, als das erhaltene Produkt **6a**. Über die Entstehung eines Metallacyclobutens als Zwischenprodukt müsste Ethin abgespalten werden, um dann in einer anschließenden Ringschluss-Metathese **6a** zu erhalten (Schema 24).

Durch eine im Young-Tube durchgeführte Metathesereaktion konnte 1,3-Butadien durch die charakteristischen Verschiebungen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum als Nebenprodukt der Reaktion jedoch kein Ethin nachgewiesen werden. Dies kann durch Ergebnisse aus der Ruthenium-Katalysatorforschung^[84] von *Grubbs* et al. bestätigt werden, nach denen ein ungesättigter Carben-Komplex nicht in einer intramolekularen Metathese unter Abspaltung von Ethin reagiert, sondern eine Ringschluss-Metathese eingeht (Schema 25). Dadurch kann der in Schema 23 postulierte Metathesecycclus bestätigt werden.



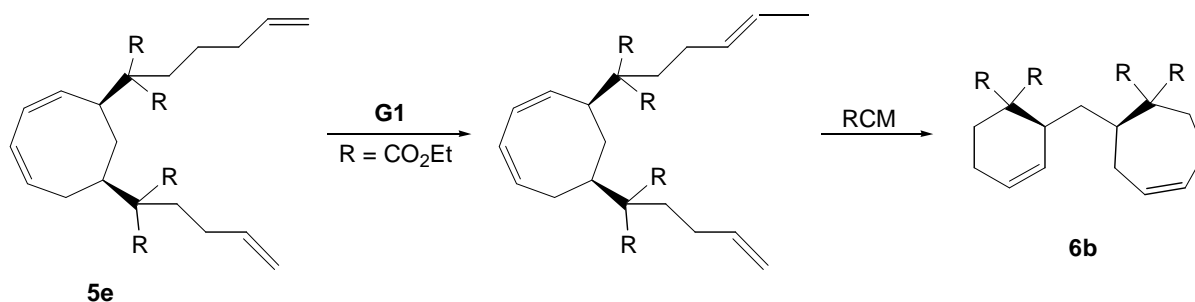
Schema 25: Ringschluss-Metathese mit einem ungesättigten Carben-Komplex^[84a]

Die Entstehung des Produktes **6b** aus dem unsymmetrisch substituierten Cyclooctadien **5e** kann aufgrund der von *Fort* et al. durchgeführten Untersuchungen erklärt werden.^[85] Bei der Entwicklung neuer und effizienter Routen zur Darstellung polycyclischer Heterocyclen durch Ringschluss-Metathese mit Grubbs-Katalysatoren der ersten und zweiten Generation wurde eine Isomerisierung der terminalen Doppelbindung beobachtet (Schema 26). Diese Form der Umlagerung mittels Grubbs-Katalysator wird mittlerweile bewusst für die Synthese unterschiedlichster Produkte eingesetzt.^[86]



Schema 26: Isomerisierung terminaler Doppelbindungen durch Grubbs-Katalysatoren^[85]

Durch eine solche Isomerisierung der längeren Seitenkette im unsymmetrisch substituierten Cyclooctadien **5e** (Schema 27) kann die Entstehung der Verbindung **6b** mit einer Ausbeute von 9% erklärt werden. Folglich erscheint eine Initialmetathese des Katalysators an die terminale Doppelbindung (Schema 24) in begrenztem Maße möglich. Die Entstehung eines zu erwartenden, olefinischen Nebenproduktes wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht.



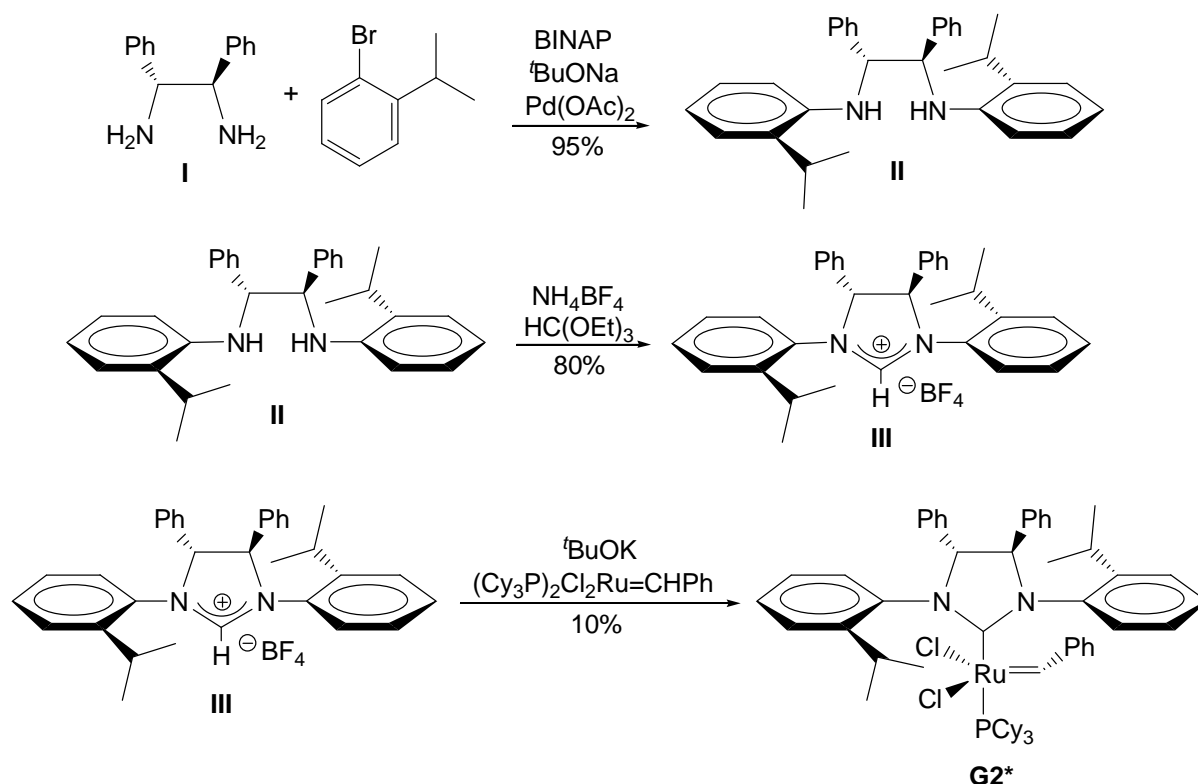
Schema 27: Mögliche Isomerisierung zur Darstellung von 6b aus 5e

Die Bildung der Produkte **6a** und **6b** aus den symmetrisch substituierten Cyclooctadienen scheint energetisch begünstigt. Das ebenfalls symmetrisch substituierte **5f** bildet jedoch kein bicyclisches System. Aufgrund der verlängerten Seitenketten im Malonatrest, kommt es vermutlich vermehrt zur Bildung oligomerer und polymerer Produkte, da sich der Katalysator besser den terminalen Doppelbindungen nähern kann. Die Bildung oligomerer Produkte durch intermolekulare Kreuzmetathese aus den unsymmetrisch substituierten Cyclooctadienen **5b** und **5c** kann zwischen der Ringöffnungs- und der Ringschluss-Metathese erfolgen. Dies geschieht in Analogie mit den ringöffnenden Metathese-Polymerisationen (ROMP) an Cyclooctadienen und -tetraenen mit Metall-Carben-Katalysatoren.^[87]

4.3.2 Grubbs-Metathese an einem *cis*-5,7-disubstituierten Cycloocta-1,3-dien mit einem chiralen Grubbs-Katalysator der zweiten Generation

4.3.2.1 Darstellung eines chiralen Grubbs-Katalysators der zweiten Generation

Ein enantiomerenreiner Rutheniumkomplex, das Tricyclohexylphosphin-(4*R*,5*R*-diphenyl-1,3-*N,N*-bis(2'-isopropylphenyl)imidazol-2-yliden)benzylidendichlororuthenium(II) (**G2***), konnte auf zwei verschiedenen Reaktionswegen in je drei Syntheseschritten dargestellt werden. Beide Synthesewege unterscheiden sich im letzten Reaktionsschritt in der Verwendung der Base zur Darstellung des Carbens. Der 1999 von *Grubbs* et al. vorgeschlagene Syntheseweg ist in Schema 28 abgebildet.^[71, 76]

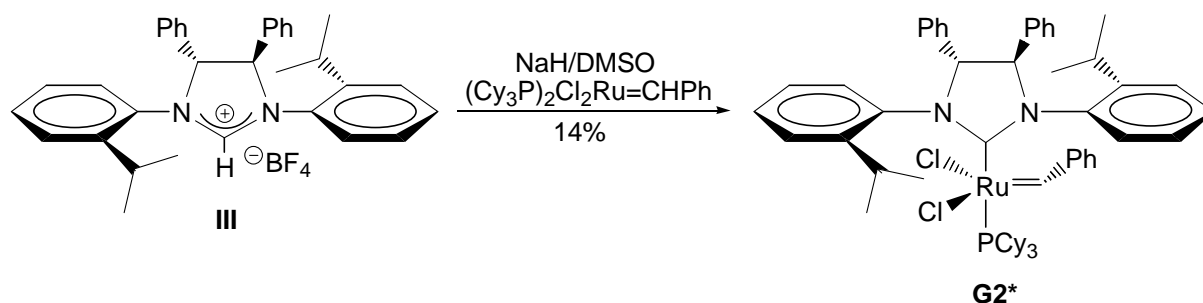


Schema 28: Darstellung eines chiralen Grubbs-Katalysators (**G2***) nach Grubbs^[71, 76]

Bei der Darstellung von *N,N*-Bis(2-isopropylphenyl)-1,2-diphenylethan-1,2-diamin (**II**) aus (*R,R*)-1,2-Diphenylethan-1,2-diamin (**I**) handelt es sich um eine Palladium-katalysierte Arylaminiierung mit 1-Brom-2-isopropylbenzol. Kalium-*tert*-butanolat fungiert als Base und das racemische BINAP (BINAP = 2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthalin) als Ligand, der die für diese Bisarylverbindungen typische axiale Chiralität (Atropisomerie) aufweist. Die anschließende Ringschlussreaktion mit Triethylorthoformiat unter doppelter Ethanolabspaltung führt zu *N,N*-Bis(2-isopropylphenyl)-3,4-diphenylimidazolium-tetrafluoroborat (**III**).

Das Tetrafluoroborat des NHC-Liganden (**III**) wird mit Kalium-*tert*-butanolat zum Carben deprotoniert, das in einer weiteren Reaktion einen Tricyclohexylphosphin-Liganden des Bis(tricyclohexylphosphin)benzylidendichlororuthenium(II) (**G1**) substituiert, wobei sich der gewünschte chirale Grubbs-Katalysator zweiter Generation **G2*** bildet.

In dem bereits 1991 von *Arduengo* et al. vorgeschlagenen Reaktionsweg erfolgt die Deprotonierung des NHC-Liganden (**III**) mit einer katalytische Menge (Methylsulfinyl)methanid, das aus einer molaren Menge an Natriumhydrid und Dimethylsulfoxid (DMSO) gebildet wird.^[88] Das entstehende Carben substituiert einen der Tricyclohexylphosphin-Liganden des Rutheniumzentrums und liefert somit ebenfalls den gewünschten chiralen Grubbs-Katalysator zweiter Generation **G2*** (Schema 29).

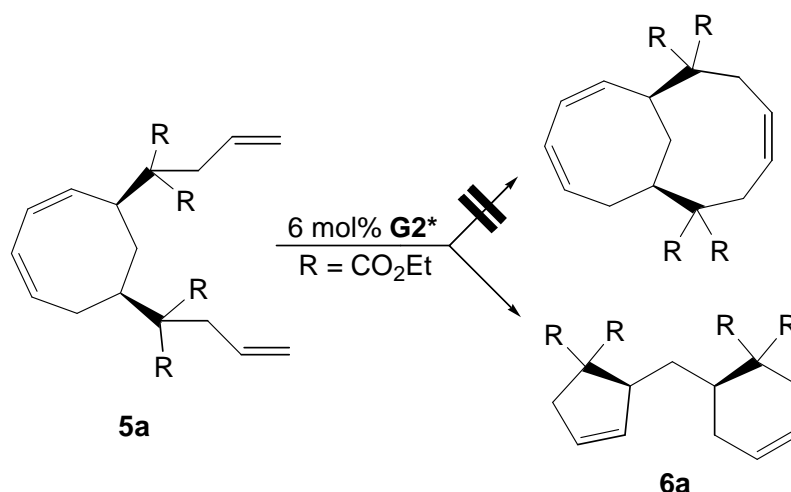


Schema 29: Darstellung eines chiralen Grubbs-Katalysators (G2***) nach Arduengo^[88]**

Der chirale Grubbs-Katalysator zweiter Generation **G2*** konnte nach beiden Vorschriften dargestellt werden.

4.3.2.2 Grubbs-Metathese am *cis*-5,7-disubstituierten Cycloocta-1,3-dien **5a** mit einem chiralen Grubbs-Katalysator der zweiten Generation

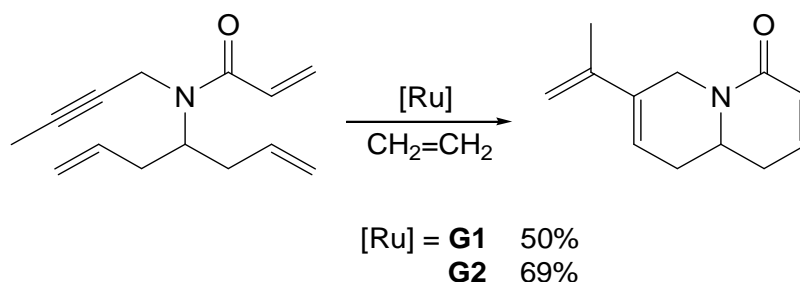
Die Grubbs-Katalysatoren der zweiten Generation weisen im Vergleich zu den Grubbs-Katalysatoren der ersten Generation eine erhöhte Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen auf.^[76] Daher sollte untersucht werden, ob der Grubbs-Katalysator der zweiten Generation **G2*** zu der gewünschten Ringschlussreaktion führt. Das *cis*-5,7-disubstituierte Cycloocta-1,3-dien **5a** wurde, wie in Kapitel 4.3.1 beschrieben, in Dichlormethan gelöst, mit 6 Molprozent des Katalysators **G2*** versetzt und 7 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Es konnte ¹H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden, dass erneut das Produkt der Ringöffnungs-Ringschluss-Metathese **6a** gebildet wurde (Schema 30).



Schema 30: Metathesereaktion mit dem Grubbs-Katalysator $\mathbf{G2}^*$ an $\mathbf{5a}$

$^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen zeigten jedoch, dass nach 7 Tagen Reaktionszeit keine vollständige Umsetzung zu $\mathbf{6a}$ stattgefunden hatte. Zur Aktivierung des Grubbs-Katalysators wurde dieselbe Reaktionslösung für 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt, da generell eine Aktivierung der Grubbs-Katalysatoren der zweiten Generation durch Zuführung von Wärme notwendig zu sein scheint.^[76] Die Auswertung des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums weist auf eine Umsetzung von 31% von $\mathbf{5a}$ zu $\mathbf{6a}$ hin. Die analoge Umsetzung von $\mathbf{5a}$ mit $\mathbf{G1}$ führte zu einer deutlich höheren Ausbeute von 58% (vgl. Kapitel 4.3.1).

Die Bildung desselben Produktes durch Umsetzung des Cyclooctadiens $\mathbf{5a}$ mit den beiden Katalysatoren $\mathbf{G1}$ und $\mathbf{G2}^*$ steht im Einklang mit den von *Ma et al.* durchgeführten Untersuchungen, nach denen bei der doppelten Ringschluss-Metathese von Trieninen mit einem Grubbs-Katalysator der ersten und einem der zweiten Generation unter den gleichen Reaktionsbedingungen dieselben bicyclischen Systeme entstehen (Schema 31).^[82a]

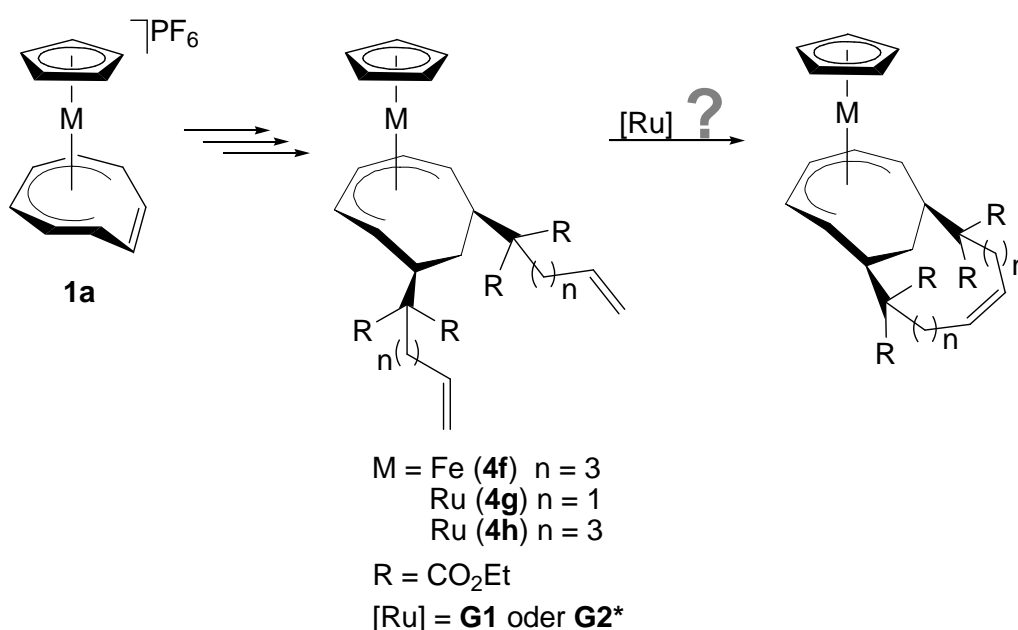


Schema 31: Doppelte Ringschluss-Metathese nach *Ma et al.*^[82a]

5. Versuche zu Ringschlussreaktionen am koordinierten *cyclo*-C₈-Liganden

5.1 Olefin-Metathese am koordinierten Cyclooctadienyl-Liganden

Um die endocyclischen Doppelbindungen der *cis*-5,7-disubstituierten Cycloocta-1,3-diene für eine Ringöffnungs-Metathesereaktion unzugänglich zu machen und damit die Ringöffnungs-Ringschluss-Metathese mit dem in Kapitel 4.3 beschriebenen Produkt auszuschließen, wurde versucht eine Ringschluss-Metathese am koordinierten Cyclooctadienyl-Liganden durchzuführen. Dazu wurden symmetrische Eisen- oder Ruthenium-Komplexe mit jeweils unterschiedlichen Kettenlängen im Nucleophil verwendet (Schema 32).



Schema 32: Versuche zur Grubbs-Metathese am koordinierten Cyclooctadienyl-Liganden

Der Ruthenium-Komplex **4g** wurde bei Raumtemperatur in Dichlormethan mit 5 Molprozent **G1** umgesetzt. Eine ¹H-NMR-spektroskopische Kontrolle (die Probenvorbereitung erfolgte in Analogie zu 4.3.1.1) zeigte nach 43 Stunden Reaktionszeit keine Umsetzung zum gewünschten Zielprodukt. Die Signale der olefinischen Protonen erscheinen unverändert bei 5.1 und 6.2 ppm (Abbildung 44). Auch nach insgesamt 8 Tagen Reaktionszeit war keine Änderung weder der chemischen Verschiebung noch der Integralhöhe dieser Protonen zu beobachten, was auf eine Behinderung der Metathesereaktion schließen lässt. Dieses Ergebnis deutet sehr darauf hin, dass im ersten Schritt der Tandemmetathese zur Darstellung der Verbindungen **6a** und **6b** (vgl. Kapitel 4.3.1.3) eine Öffnung der endocyclischen Doppelbindungen erfolgt (Schema 23).

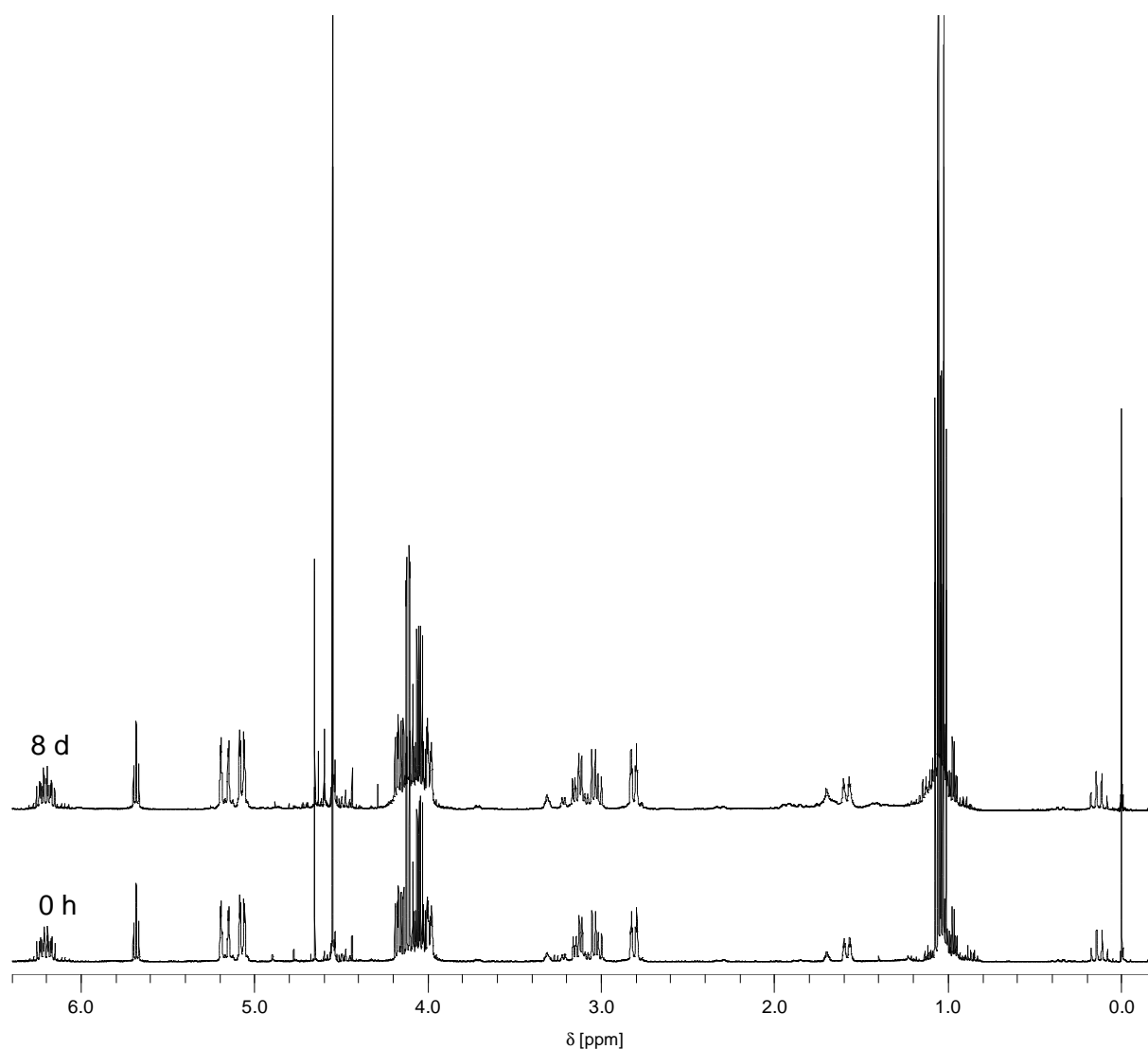


Abbildung 44: ^1H -NMR-spektroskopischer Verlauf der Reaktion von **4g mit **G1** (C_6D_6 , 400 MHz)**

Ein Hindernis für die erhoffte Ringschluss-Metathese im koordinierten Zustand könnte der räumliche Anspruch der terminalen Doppelbindungen sein. Durch die zweifach *exo*-ständige Anordnung und die geringe Kettenlänge im Nucleophil scheint eine für die Metathese geeignete Geometrie der beiden Doppelbindungen um das Rutheniumzentrum und ein daraus resultierender Metallacyclobutanring, der zur Ringschluss-Metathese erforderlich ist,^[89] sterisch gehindert. Ein weiterer Grund für das Ausbleiben der Ringschluss-Metathese könnte der starke sterische Anspruch der Ethoxycarbonyl-Gruppen sein, der eine Annäherung des Katalysators an die Doppelbindung verhindert.

Somit konnte beim Versuch einer Ringschluss-Metathese am zweifach addierten Rutheniumkomplex **4g** kein koordinierter Bicyclus erhalten werden.

Um eine sterische Hinderung durch die Ethoxycarbonyl-Gruppen auszuschließen, wurden beide Ketten der Nucleophile um jeweils zwei Methylengruppen verlängert. Der zweifach nucleophil addierte Komplex **4h** wurde ebenfalls bei Raumtemperatur in Dichlormethan mit 5 Molprozent **G1** umgesetzt. Eine $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Kontrolle zeigte nach einer Woche Reaktionszeit wiederum keine Veränderungen (Abbildung 45).

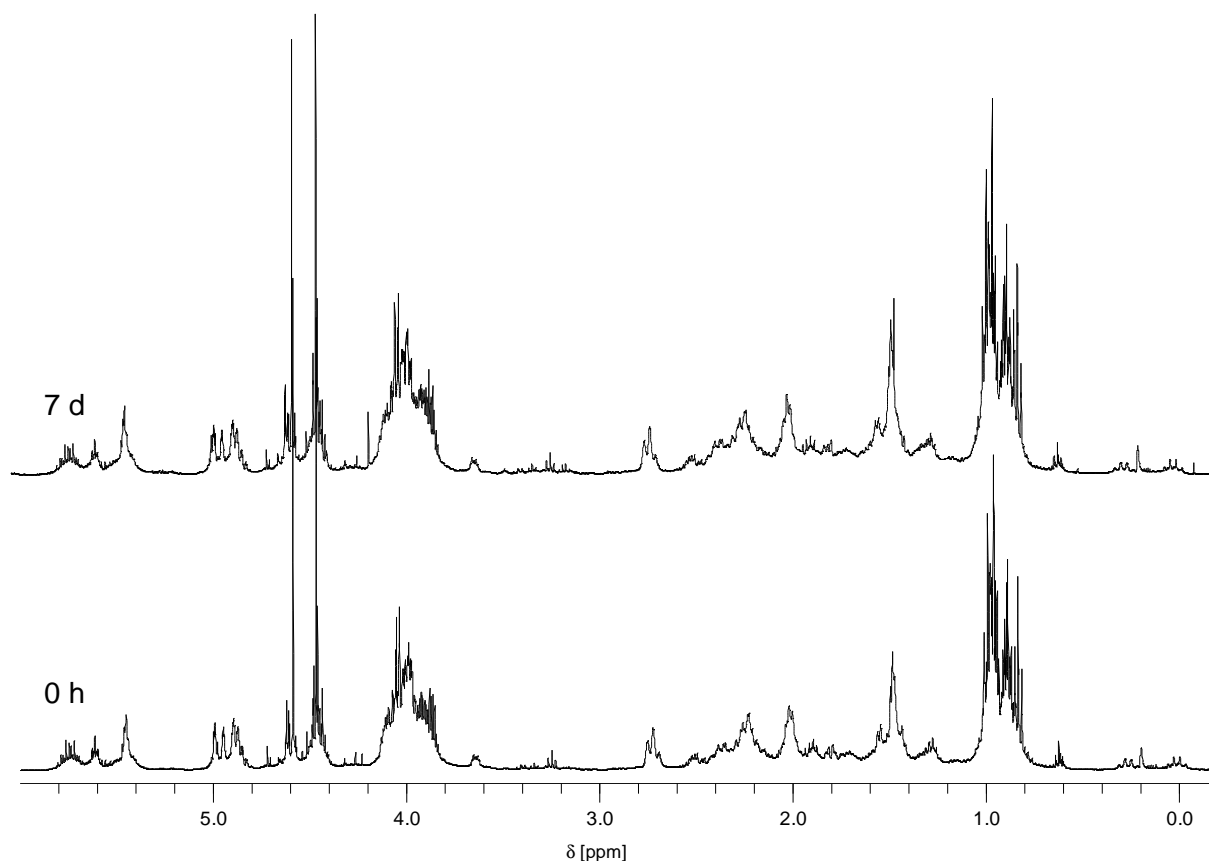
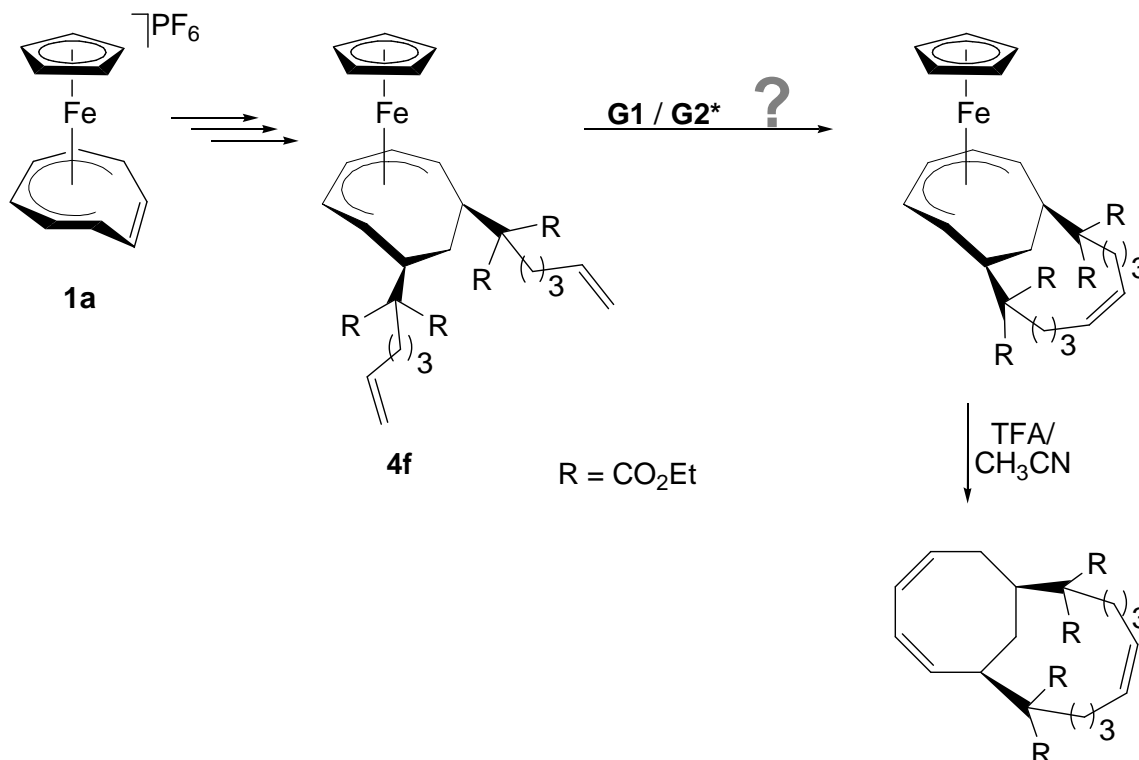


Abbildung 45: $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischer Verlauf der Reaktion von **4h mit **G1**
(C_6D_6 , 400 MHz)**

Obwohl die freie Drehbarkeit durch die zusätzlichen Methylengruppen und der dadurch erhöhte Abstand der Doppelbindungen zu den Ethoxycarbonyl-Gruppen eine Ringschluss-Metathese ermöglichen sollte, wird im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum keine Veränderung der Signale für die olefinischen Protonen beobachtet, sie erscheinen auch nach 7 Tagen Reaktionszeit unverändert bei 4.9 und 5.7 ppm. Lediglich eine leichte Linienverbreiterung aller Signale ist zu erkennen. Es wurde auch beim Versuch einer Ringschluss-Metathese am zweifach addierten Rutheniumkomplex **4h** kein koordinierter Bicyclus erhalten.

Um einen eventuell ungünstigen Einfluss des Zentralatoms zu unterbinden, wurde der zu **4h** analoge Eisenkomplex **4f** sowohl mit dem Grubbs-Katalysator der ersten Generation **G1** als auch mit dem chiralen Katalysator der zweiten Generation **G2*** umgesetzt. Da bei der

Aufarbeitung der Reaktionslösung der unpolare Grubbs-Katalysator nicht vom Produkt abgetrennt werden kann, muss zur genaueren Untersuchung der Metatheseprodukte der koordinierte Cyclooctadienyl-Ligand in Analogie zu Kapitel 3.6 abgespalten werden (Schema 33).



Schema 33: Versuche der Ringschluss-Metathese im Komplex 4f mit anschließender Ligandabspaltung

Dazu wurde der zweifach nucleophil addierte Komplex **4f** bei Raumtemperatur in Dichlormethan mit jeweils 5 Molprozent **G1** und **G2*** umgesetzt. Eine $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Kontrolle beider Reaktionsansätze zeigte nach 6 Tagen Reaktionszeit nur wenige Veränderungen (Abbildung 46).

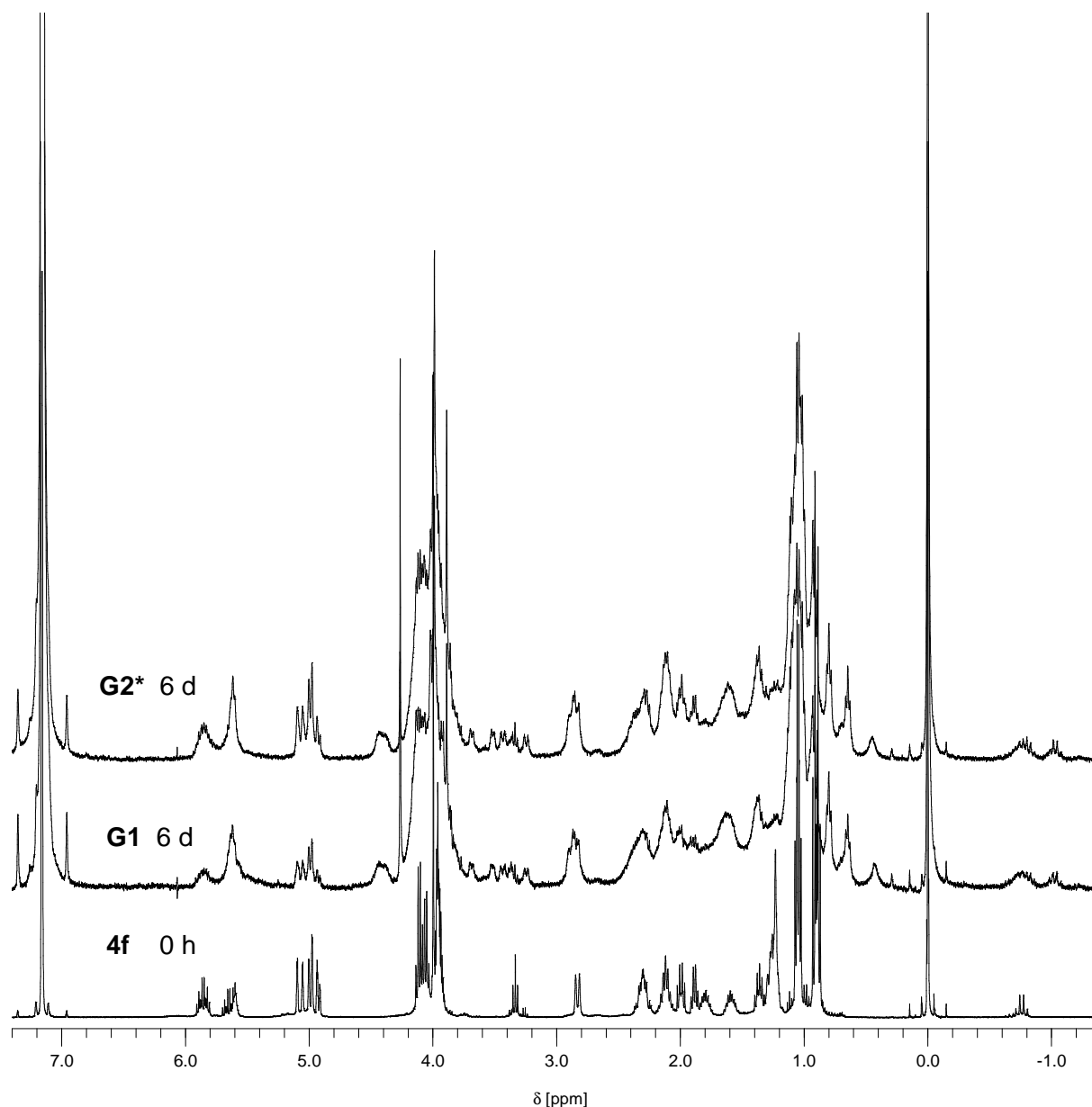


Abbildung 46: ^1H -NMR-spektroskopischer Verlauf der Reaktionen von **4f mit **G1** und **G2*** (C_6D_6 , 400 MHz)**

Bei dem Vergleich des ^1H -NMR-Spektrums des eingesetzten Eduktes **4f** mit den ^1H -NMR-Spektren beider Reaktionslösungen kann nach 6 Tagen Umsetzung das Auftreten neuer Signale beobachtet werden. Neue Resonanzsignale treten im aliphatischen Bereich bei 0.7 und 0.8 ppm, sowie breite Multiplettsignale um 3.4 und 4.4 ppm auf. Ein zusätzliches Signal entsteht bei -1.0 ppm. Dies weist auf ein zusätzliches Proton im Bereich des abschirmenden Anisotropiekegels des Komplexes hin (vgl. Kapitel 3.4.1). Weiterhin ist eine allgemeine Linienverbreiterung aller Signale zu beobachten.

Da die Signale der freien Doppelbindungen unverändert bei 5.0 und 5.9 ppm und im Verhältnis 1 zu 2 erscheinen, muss angenommen werden, dass die neu entstandenen Resonanzsignale nicht auf das Produkt einer Ringschluss-Metathese zurückzuführen sind.

Um das gewünschte Metathese-Produkt zu erhalten, wurden beide Reaktionslösungen zusätzlich für jeweils 3 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Eine anschließende $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchung zeigte, dass es lediglich zu einer noch stärkeren Linienverbreiterung aller Signale kommt (Abbildung 47). Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren beider Reaktionslösungen weisen weder einen Rückgang der Signalintensität der olefinischen Protonen des Nucleophils, die weiterhin bei 5.0 und 5.9 ppm im Verhältnis von 1 zu 2 auftreten, noch die Bildung weiterer, neuer Resonanzsignale auf.

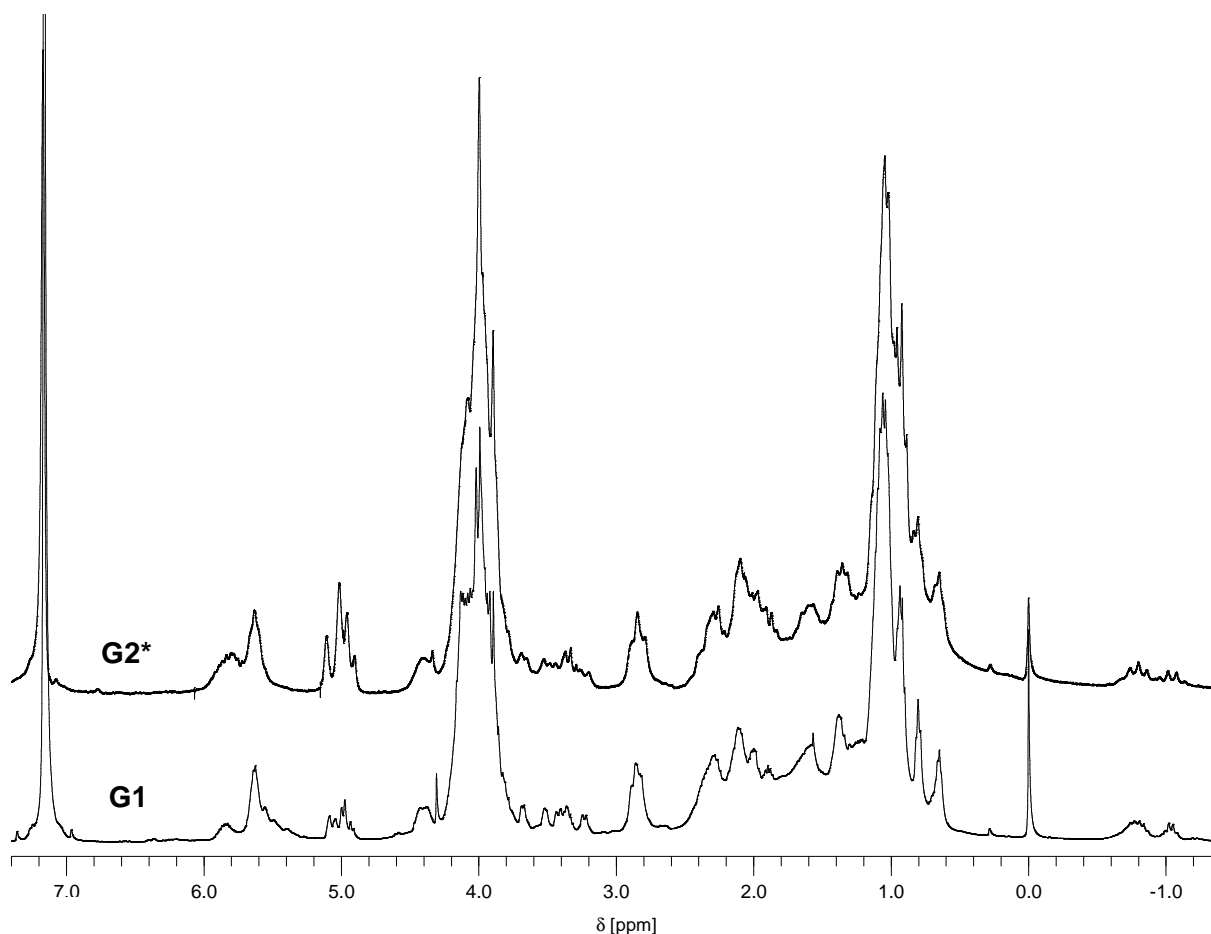


Abbildung 47: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktion von 4f mit G1 und G2* nach zusätzlichen 3 Stunden in der Siedehitze (C_6D_6 , 400 MHz)

Zur genaueren Untersuchung der Produkte muss der koordinierte Cyclooctadienyl-Ligand in Analogie zu Kapitel 3.6 abgespalten werden. Nach der anschließenden säulenchromatographischen Aufarbeitung der Reaktionsansätze konnten unterschiedliche Fraktionen mit niedrigen R_f -Werten (von 0.55 bis 0.23) erhalten werden. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Fraktionen deuten aufgrund erhöhter Signalbreiten auf Oligomerisierungsprodukte hin. Fast alle $^1\text{H-NMR}$ -Spektren weisen im olefinischen Bereich weiterhin Signale für die Protonen der Doppelbindungen bei 5.0 und 5.9 ppm auf (z.B. Abbildung 48). Die Integrale der olefinischen

Protonen liegen hier im Verhältnis von 2 zu 6 vor. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass bei der Umsetzung des Komplexes **4f** mit **G1** keine eindeutig charakterisierbaren Produkte isoliert werden konnten.

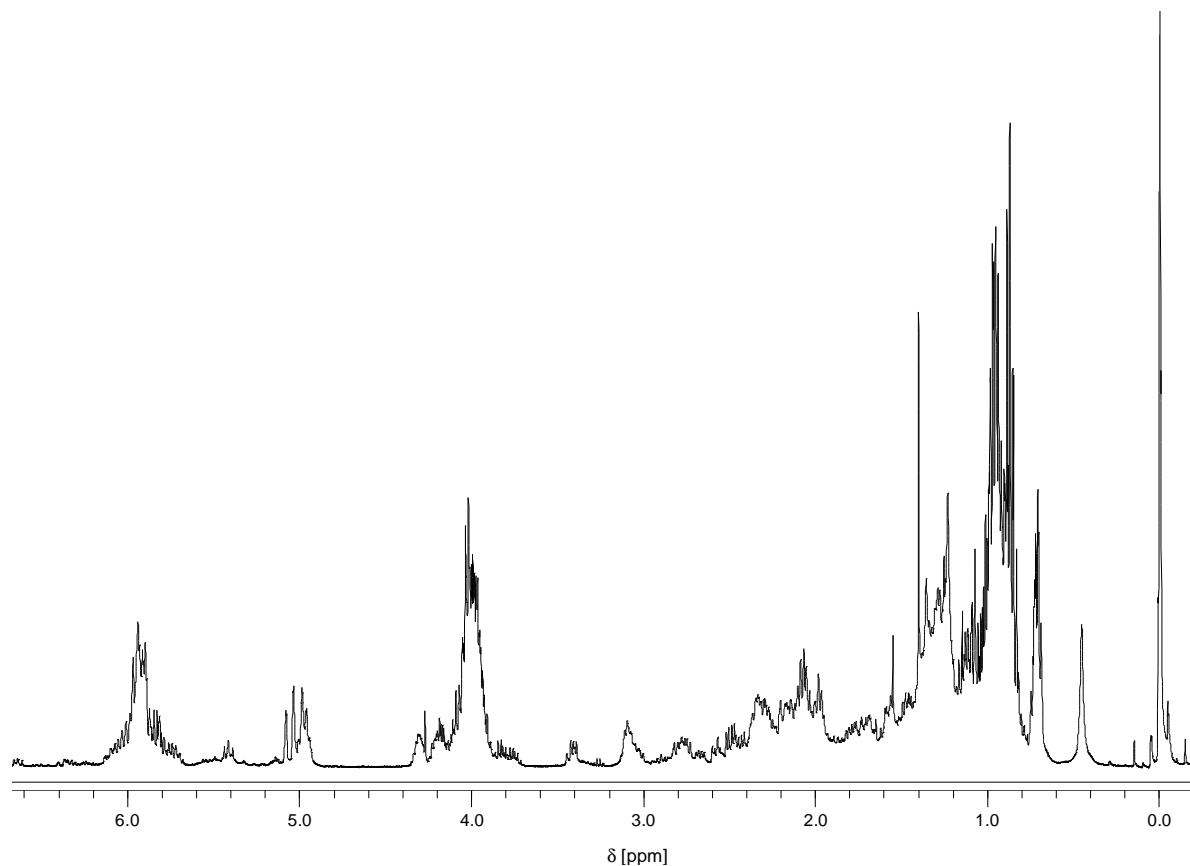


Abbildung 48: ^1H -NMR-Spektrum einer beispielhaften Fraktion nach der Umsetzung von **4f mit **G1** und anschließender Ligandabspaltung (C_6D_6 , 400 MHz)**

Ähnliche Ergebnisse liefert die Umsetzung des Komplexes **4f** mit dem Katalysator **G2***. Die säulenchromatographisch erhaltenen, komplexfreien Fraktionen weisen ^1H -NMR-Spektren auf, die dem in Abbildung 48 gezeigten Spektrum ähnlich sind.

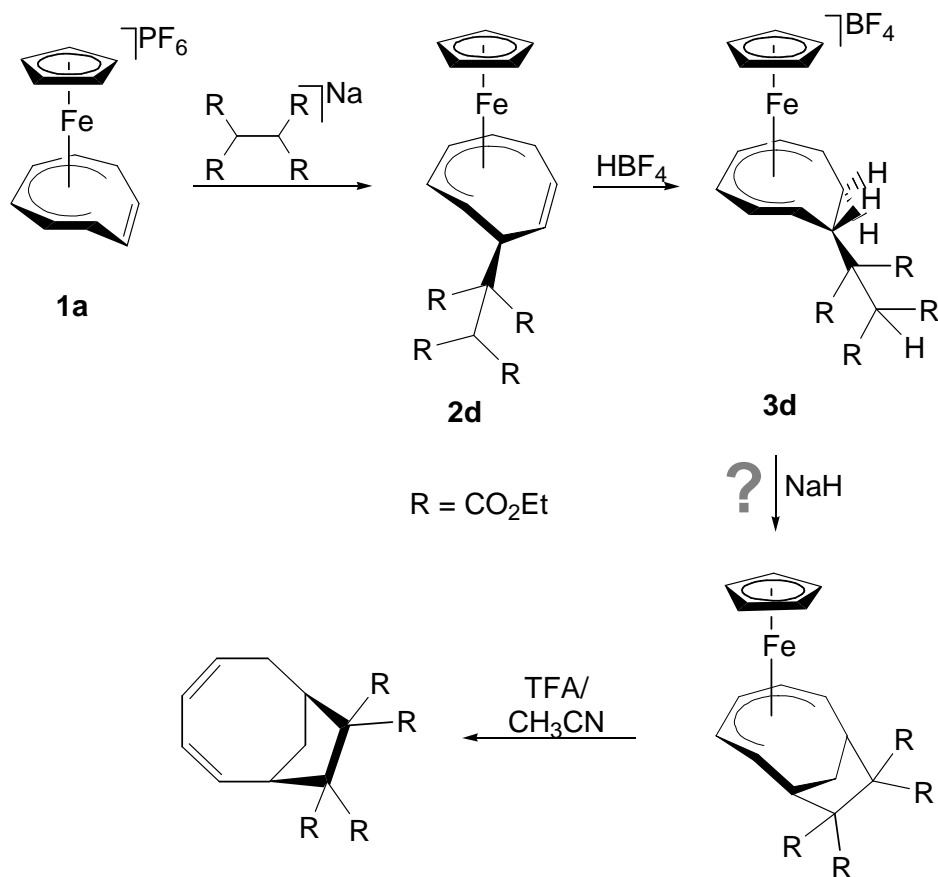
Bemerkenswert ist abschließend jedoch, dass die Umsetzung des Cyclooctadienyl-Liganden im Komplex **4f** mit **G2*** nicht vollständig ist. Nach der Abspaltung vom Metallatom und säulenchromatographischer Trennung wird eine geringe Menge des nicht umgesetzten, freien Cyclooctadiens **5f** (4% bezogen auf **4f**) erhalten. Der Grubbs-Katalysator der zweiten Generation (**G2***) weist für das hier verwendete System im Vergleich zu **G1** ebenfalls eine schwächere Aktivität auf (vgl. Kapitel 4.3.2.2).

Als Ergebnis dieser Untersuchungen ist festzustellen, dass am koordinierten *cyclo*-C₈-Liganden weder mit dem Grubbs-Katalysator der ersten noch mit dem der zweiten Generation eine Ringschluss-Metathese nachgewiesen werden konnte. Vielmehr scheinen Oligomerisierungsreaktionen über die terminalen, olefinischen Funktionen aufzutreten. Indizien hierfür sind die R_f-Werte der Produkte (von 0.55 bis 0.23) und die erhöhte Signalbreite in den ¹H-NMR-Spektren der erhaltenen Fraktionen. Da die meisten ¹H-NMR-Spektren jedoch noch olefinische Resonanzsignale der Nucleophile aufweisen, erscheint allerdings unklar, an welchen Doppelbindungen eine Metathese stattgefunden haben kann.

5.2 Intramolekulare nucleophile Addition

Eine Cyclisierung des funktionalisierten kationischen Komplexes **3d** durch intramolekulare nucleophile Addition erfordert den Einsatz einer starken, nicht nucleophilen Base. Durch die Abspaltung des Protons, das durch die stark elektronenziehenden Estergruppen in alpha- und beta-Position sehr acid ist, soll ein Carbanion gebildet werden. Es sollte untersucht werden, ob dieses Anion unter Bildung eines 5-Ringes intramolekular an den Cyclooctatrien-Ring addieren kann und auf diesem Weg nach Abspaltung des *cyclo*-C₈-Liganden mit Trifluoressigsäure ein bicyclisches System zugänglich ist (Schema 34).

Der Versuch der intramolekularen Addition erfolgte durch Zugabe verschiedener Mengen an Natriumhydrid und mit variierenden Reaktionszeiten. Der Komplex **3d** wurde in THF gelöst, sofort nach Zugabe des Natriumhydrid kam es in allen Fällen zu einer Aufhellung der braunen Reaktionslösung zu orange, was gewöhnlich für die Bildung eines Neutralkomplexes spricht. Nach Beendigung der Reaktionszeit wurde überschüssiges Natriumhydrid durch Filtration abgetrennt, das THF im Vakuum entfernt und der erhaltene Rückstand ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht.



Schema 34: Versuch einer intramolekularen nucleophilen Addition an Komplex 3d

Eine Zugabe von 5 Äquivalenten Natriumhydrid und eine Reaktionszeit von 14 Stunden führte zur Zersetzung des Komplexes. Eine Verkürzung der Reaktionszeit auf 1 Stunde sowie die Zugabe von nur 1.4 Äquivalenten Natriumhydrid führte ebenfalls zur Zersetzung des Eduktes **3d**. Das ¹H-NMR-Spektrum des Reaktionsrückstandes (Abbildung 49) zeigt neben den Signalen der Lösungsmittel verbreiterte Signale der Ethoxycarbonyl-Gruppe. Vermutlich kommt es neben der Abspaltung des Nucleophils zu einer Zersetzung des Eisenkomplexes, dies kann angenommen werden, da im ¹H-NMR-Spektrum kein Resonanzsignal für einen Cyclopentadienyl-Liganden, wohl aber für die aliphatischen Reste auftritt.

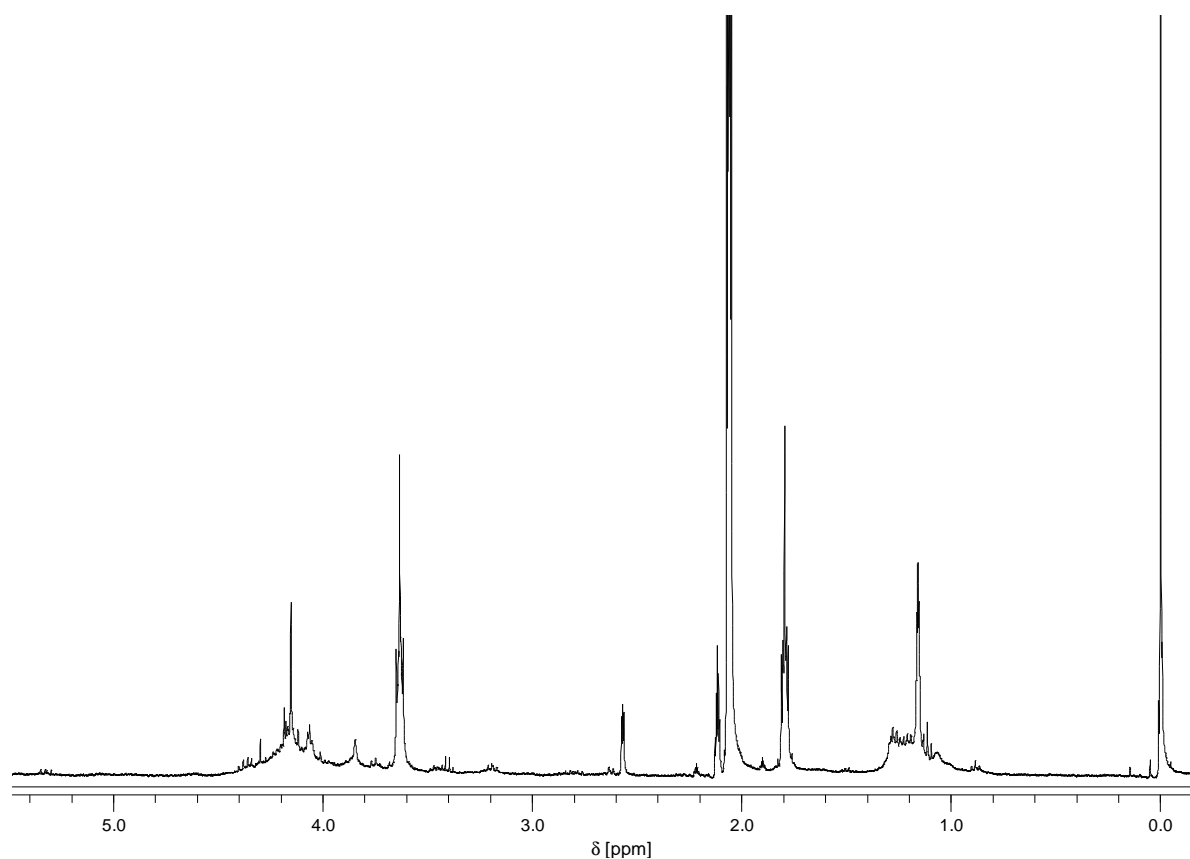


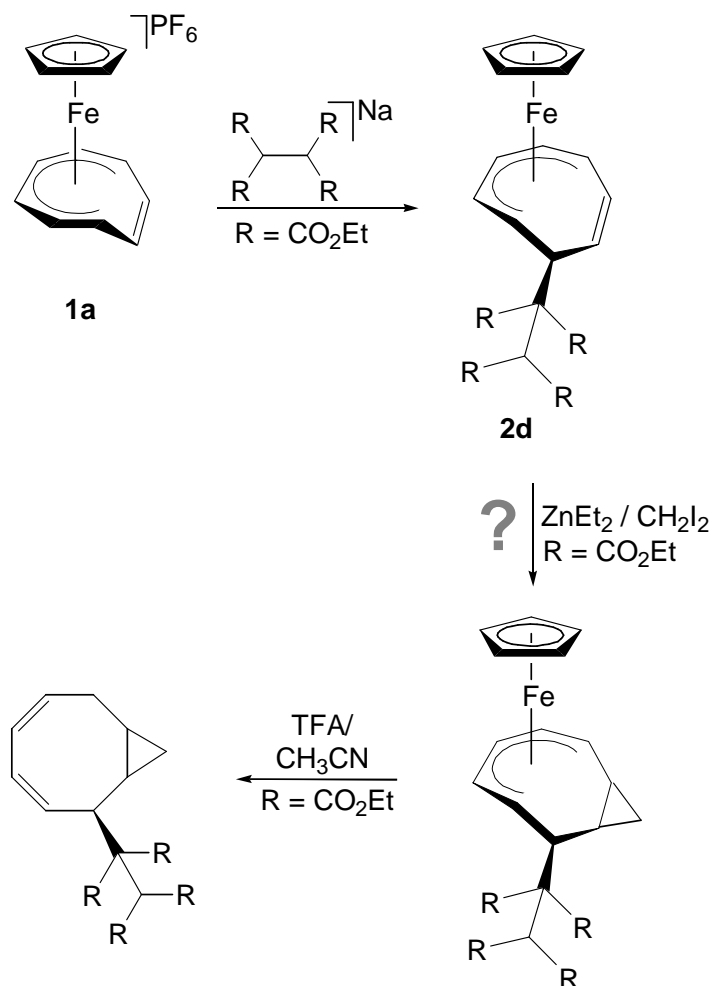
Abbildung 49: ^1H -NMR-Spektrum des Reaktionsrückstandes ($\text{CD}_3\text{C}(\text{O})\text{CD}_3$, 400 MHz)

Ein abschließend durchgeführter Versuch einer äquimolaren Umsetzung von **3d** mit Natriumhydrid führte nach 1.5 Stunden zu keiner Umsetzung und der Komplex **3d** konnte unverändert zurückerhalten werden. So führte keine der gewählten Reaktionsbedingungen zu dem gewünschten Produkt.

5.3 Simmons-Smith-Cyclopropanierung

Eine der synthetisch wertvollsten Methoden zur Darstellung funktionalisierter Cyclopropane ist die Simmons-Smith-Reaktion.^[90] Sie bietet eine breite Toleranz gegenüber einer Vielzahl von Substraten sowie funktionellen Gruppen und verläuft stereospezifisch in Bezug auf die Struktur des Alkens.^[91] Basierend auf der ursprünglich heterogenen Simmons-Smith-Reaktion mit elementarem Zink^[92] wird heute fast ausschließlich die homogene Variante nach *Furukawa* et al. mit Diethylzink und Diiodmethan zur Bildung des reaktiven Carbenoids angewendet.^[93] Diese neue Variante ist ebenfalls tolerant gegenüber funktionellen Gruppen.^[94]

Durch eine homogene Simmons-Smith-Reaktion an der nicht koordinierten Doppelbindung des *cyclo*-C₈-Liganden im einfach nucleophil addierten Komplex **2d** soll ein koordiniertes, bicyclisches System erhalten werden, das durch Abspaltung mit Trifluoressigsäure zu dem gewünschten Zielprodukt führen soll (Schema 35).



Schema 35: Versuch einer Simmons-Smith-Reaktion an Komplex 2d

Die Durchführung erfolgte analog zu einer von *Takahashi* et al. durchgeführten homogenen Simmons-Smith-Reaktion.^[95] Ein Äquivalent des Komplexes **2d** wurde in Dichlormethan gelöst und bei –10 °C mit 2 Äquivalenten Diethylzink versetzt. Zu der dunkelbraunen Lösung wurden bei –10 °C langsam 4 Äquivalente Diiodmethan getropft und für 4 Stunden bei 0 bis –15 °C gerührt. Innerhalb der ersten Stunde hellte sich die Lösung langsam auf und wurde orangefarben. Bei der anschließenden Aufarbeitung des orangefarbenen Rückstandes konnte weder durch Extraktion mit Toluol oder Dichlormethan noch durch Kristallisationsversuche ein sauberes Produkt erhalten werden. Als Hauptbestandteil aller ¹H-NMR-Spektren konnten verbreiterte Signale abgespaltener Ethoxycarbonyl-Gruppen mit den zu erwartenden Resonanzsignalen bei 0.9 und 3.9 ppm identifiziert werden (Abbildung 50).

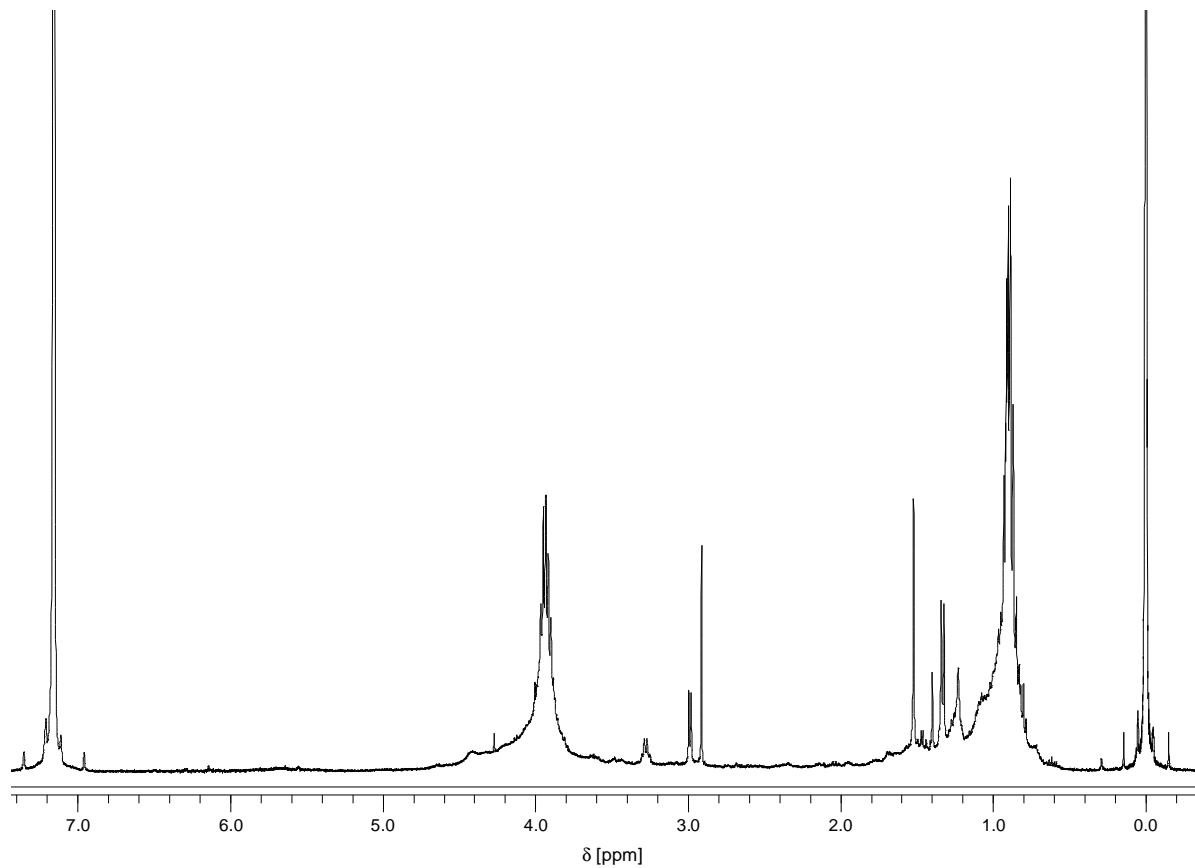


Abbildung 50: ^1H -NMR-Spektrum der Extraktionsfraktion (C_6D_6 , 400 MHz)

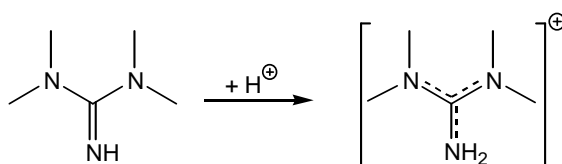
Das ^1H -NMR-Spektrum weist neben den Resonanzsignalen der Ethoxycarbonyl-Gruppen eine Reihe nicht identifizierbarer Signale vor allem im aliphatischen Bereich auf, die auf eine Zersetzung des Eduktes schließen lassen, ebenso fehlt das Cyclopentadienyl-Signal bei 4.0 ppm.

So konnte auch durch die Simmons-Smith-Reaktion kein koordiniertes, bicyclisches System erhalten werden.

6. Basenvariationen

6.1 Guanidine als Superbasen

Guanidine gehören zu den stärksten organischen Basen^[96] und werden in der Literatur häufig als Superbasen^[97] bezeichnet. Bei der Protonenaufnahme wird die entstehende positive Ladung des Guanidinium-Iones $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]^+$ durch die hohe Symmetrie und die planare Struktur, den sogenannten π -Delokalisations-Effekt, stabilisiert.^[96, 98] Besonders häufig werden Guanidine in der organischen Synthese für Aldol-Kondensationen,^[99] enantioselektive Michael-Additionen,^[100] enantioselektive Veresterungen mit 1-Bromethylbenzol^[101] und für asymmetrische Silylierungen von sekundären Alkoholen^[102] verwendet. So hat z.B. *N,N,N,N*-Tetramethylguanidin (TMG) aufgrund dieses Delokalisationseffektes (Schema 36) einen pK_a -Werte von 13.6^[103] und gehört dadurch mit zu den stärksten organischen Basen.

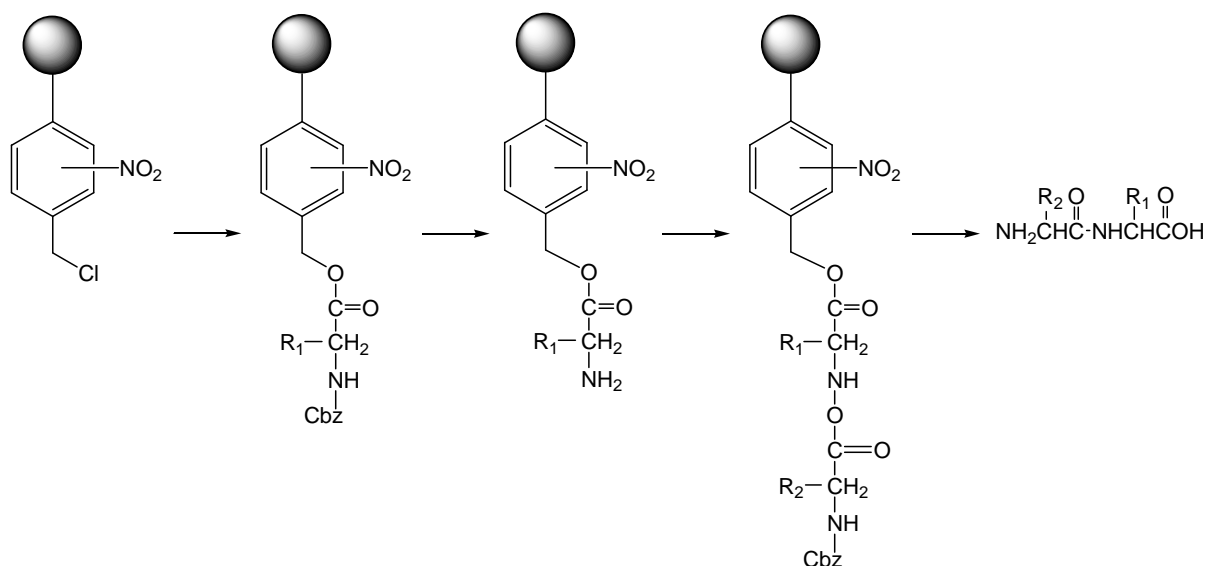


Schema 36: Delokalisation der positiven Ladung im TMG-Kation

6.2 Synthesen an fester Phase

Das Ziel der „Organischen Chemie an fester Phase“ (Solid Phase Organic Synthesis, SPOS) ist, die synthetischen Abläufe zu standardisieren, zu beschleunigen und somit die Synthesen einer Automatisierbarkeit zugänglich zu machen. In der herkömmlichen Festphasensynthese ist das Substrat kovalent an eine unlösliche Matrix gebunden, wird unterschiedlichen Reaktionen unterworfen und durch einfache Filtration abgetrennt. Bei Synthesen an polymeren Trägern muss mittlerweile jedoch zwischen polymergebundenen Substraten, Katalysatoren, Reagenzien und Polymerschutzgruppen unterschieden werden.^[104]

Vor mehr als vier Jahrzehnten stellte *Merrifield*^[105] die erste Peptid-Festphasensynthese vor, bei der das Substrat kovalent an ein chloromethyliertes Polystyrol-Divinylbenzol-Copolymer (PS/DVB) gebunden ist (Schema 37).



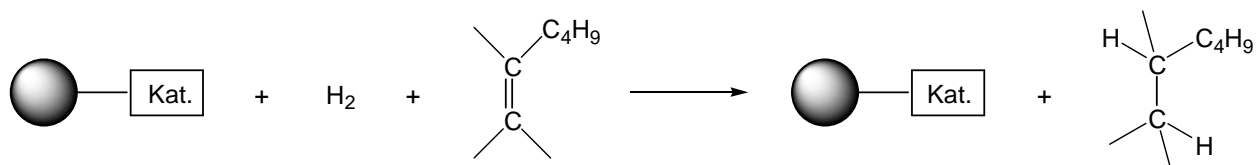
Schema 37: Erste Peptid-Festphasensynthese nach Merrifield^[105]

Nahezu alle Standardreaktionen der Organischen Chemie lassen sich durch geeignete Träger-, Anker- und Schutzgruppen mit den Vorteilen der Festphasensynthese vereinen. Zu den bis heute publizierten organischen Reaktionen an fester Phase zählen unter anderem Diels-Alder-Reaktionen,^[106] Wittig-Reaktionen,^[107] Michael-Additionen,^[108] Oxidationen,^[109, 110] Reduktionen^[111] sowie Palladium-katalysierte Verknüpfungsreaktionen.^[112, 113]

Die beachtlichen Vorteile der Verwendung immobilisierter Substrate sind die vereinfachte Reaktionsführung, erhöhte Umsätze bei Einsatz von Reagenzien im Überschuss, eine leichte Automatisierbarkeit und nur selten eine Kontamination des Produktes. Jedoch ergeben sich auch Nachteile, so ist zum Beispiel ein Monitoring des Reaktionsverlaufes nicht möglich. Es kann zu Nebenreaktionen mit dem Polymer selbst kommen und die Anbindung bzw. Abspaltung des Substrates erfordert zusätzliche Reaktionen und muss jeweils in Abhängigkeit der Substrate untersucht werden.

Diese Nachteile können durch Reaktionen mit oder an polymergebundenen Reagenzien umgangen werden, in so genannten „Ein-Schritt-Reaktionen“, in denen das gelöste Substrat mit den an festen Trägern gebundenen chemischen Reagenzien, meist Katalysatoren, umgesetzt wird.^[114]

Ein einfaches Beispiel für einen immobilisierten Katalysator ist in Schema 38 dargestellt. Mit Hilfe eines polymergebundenen Tris(triphenylphosphan)rhodium(I)chlorid-Katalysators können cyclische und acyclische Olefine hydriert werden.^[115] Der Festphasen-Katalysator kann nach den Reaktionen meist zurückgewonnen und erneut verwendet werden, ohne übermäßig an Reaktivität zu verlieren.

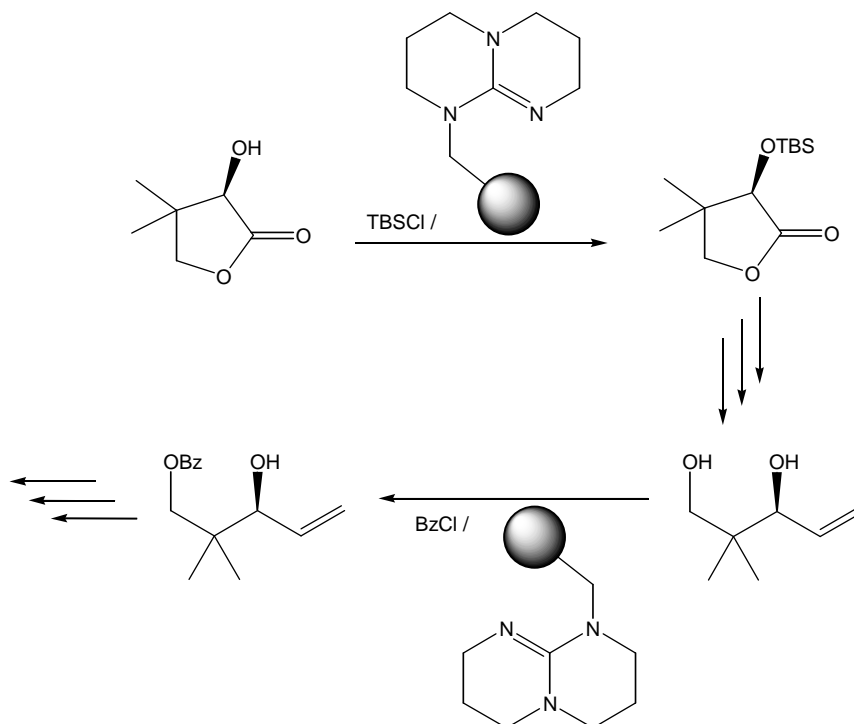


Schema 38: Schematische Darstellung einer „Ein-Schritt-Reaktion“ mit einem polymergebundenem Hydrierkatalysator^[115]

Die Vorteile immobilisierter Reagenzien sind neben den Vorteilen der immobilisierten Substrate das ermöglichte Monitoring des Reaktionsverlaufes anhand der Produktbildung (z.B. dünnschichtchromatographisch) oder nach entsprechender Behandlung eine Wiederverwendung des Reagenzes.

6.3 Guanidine in der organischen Synthese an fester Phase

Trotz der überzeugenden präparativen Vorteile und der erheblichen Basenstärke haben immobilisierte Guanidin-Gruppen bisher nur begrenzt Eingang in die organische Synthese gefunden.^[116] Ein polystyrolgebundenes Guanidin, das Eingang in die Totalsynthese von Epothilon C, einem Krebstherapeutikum, gefunden hat (ein Ausschnitt davon ist in Schema 39 dargestellt) ist das 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en (PS-TBD).^[117]



Schema 39: PS-TBD in der Totalsynthese von Epothilon C^[117]

Bicyclische Guanidine wie das PS-TBD sind deutlich basischer als das unsubstituierte Guanidin, da die erzwungen planare Struktur des entstehenden Guanidinium-Kations einen besseren π -Delokalisationseffekt bewirkt (vgl. Kapitel 6.1).^[118] Das PS-1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en wurde wegen dieser hohen Basenstärke (das analoge 7-Methyl-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en (MTBD) hat einen pK_a -Wert von 24.3)^[119] dreimal im Verlauf der 24-stufigen Synthese verwendet. Das polymergebundene 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en wurde jeweils in drei bis fünffachem Überschuss zugegeben. Das besondere dieser Art der Darstellung ist, dass alle 24 Stufen der Synthese unter Verwendung immobilisierter Reagenzien stattfanden.

6.4 Untersuchungen zur Ausbeuteoptimierung

Die stereoselektive Derivatisierung metallkoordinierten Cyclooctatetraens durch iterative nucleophile und elektrophile Addition (vgl. Kapitel 3.2) ist zu einer nützlichen Syntheseroute zur Darstellung *cis*-5,7-disubstituierter Cyclooctadiene geworden. Da für eine breite präparative Anwendung jedoch nicht nur die Ausbeuten, sondern auch der Zeitaufwand von Bedeutung ist, wurden Untersuchungen zur Vereinfachung der präparativen Arbeiten durch Verwendung unterschiedlicher Basen und somit unterschiedlicher Reaktionsbedingungen und Aufarbeitungen durchgeführt.

Die Abspaltung des aciden Protons zur Darstellung des Nucleophils kann durch eine Vielzahl verschiedener Basen erfolgen. Die generelle Verwendung der Basen Natriumhydrid und *N,N,N',N'*-Tetramethylguanidin (TMG) zur nucleophilen Addition wurde bereits von *Lange*^[24c] und *Reimelt*^[25] umfangreich untersucht. Da in den letzten Jahrzehnten die immobilisierten Reagenzien vermehrt Einzug in die präparative Chemie gefunden haben, soll der Einsatz des polymergebundenen 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en (PS-TBD) (Abbildung 51) zur Vereinfachung der nucleophilen Addition in der Syntheseroute untersucht werden.

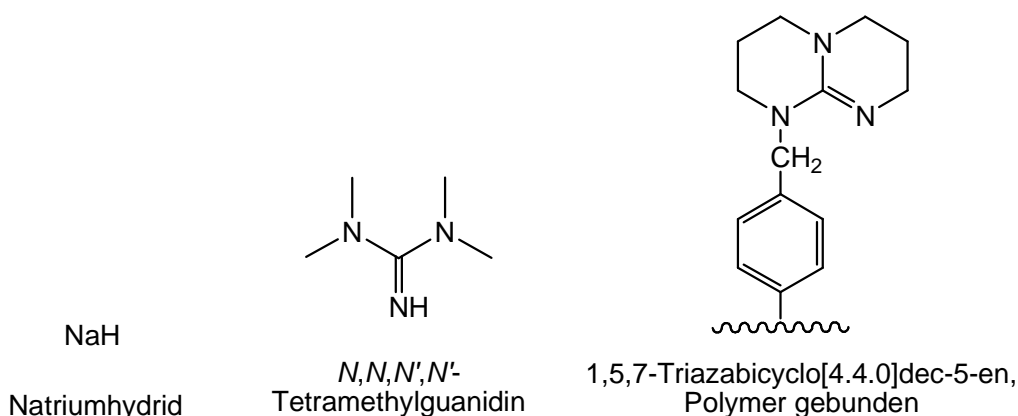
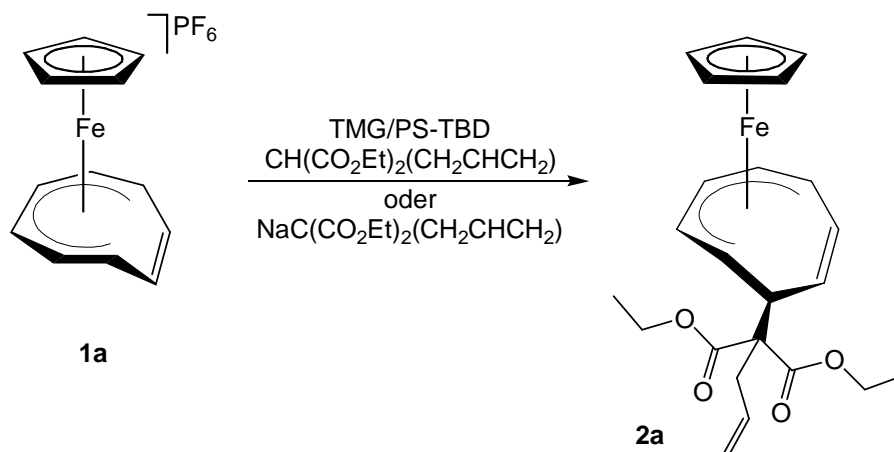


Abbildung 51: Zur Deprotonierung verwendete Basen

Die verwendete Base 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en ist kovalent an ein Polystyrol-Divinylbenzol-Copolymer gebundenen. Dieses Polymer besitzt gute Quelleigenschaften bei nur geringer Vernetzung (0.5–4.0%), so dass eine gute Durchdringung mit Substrat gegeben ist. Das Trägermaterial quillt in Dichlormethan, Tetrahydrofuran und Toluol bis zum 5-fachen seines Trockenvolumens und ist, abhängig vom verwendeten Lösungsmittel, begrenzt hitzestabil (bis 130 °C).^[120]

Für die erste nucleophile Addition an $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Fe}(\eta^6\text{-C}_8\text{H}_8)]\text{PF}_6$ (**1a**) unter Verwendung verschiedener Basen gibt es zwei unterschiedliche Vorgehensweisen (Schema 40). Durch Umsetzung des 2-Propenylpropandisäurediethylesters mit Natriumhydrid wird zuerst das Natriumsalz des Nucleophils dargestellt. Für die erste nucleophile Addition wird dann **1a** in THF mit dem Natriumsalz des Nucleophils umgesetzt und anschließend bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung muss das entstandene Natriumhexafluorophosphat abfiltriert werden und eventuell überschüssiges Nucleophil durch Umkristallisation entfernt werden. Bei Verwendung der Basen *N,N,N,N*-Tetramethylguanidin oder polymergebundenem 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en werden diese direkt mit **1a** und 2-Propenylpropandisäurediethylester in Dichlormethan bei Raumtemperatur umgesetzt. Die Aufarbeitung erfolgt entsprechend der Reaktion mit Natriumhydrid.



Schema 40: Erste nucleophile Addition an 1a

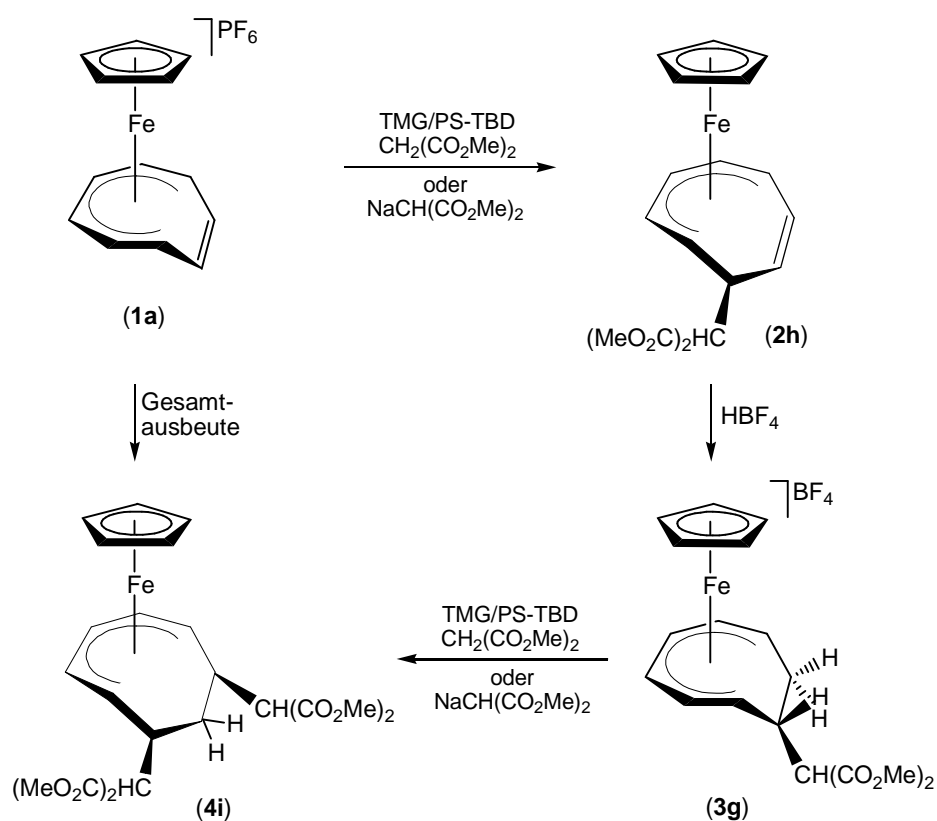
Die Umsetzungen liefern in allen drei Fällen das reine Produkt **2a** mit guten Ausbeuten von 81% oder 90% (Tabelle 26). Die Ausbeuten sind jedoch nicht signifikant verschieden, so dass aufgrund der Ausbeute der ersten nucleophilen Addition keine Base zu bevorzugen ist.

Tabelle 26: Ausbeuten der ersten nucleophilen Addition an 1a mit unterschiedlichen Basen, HNu = CH(CO₂Et)₂CH₂CHCH₂

	NaH	TMG	PS-TBD
Ausbeute [%]	90	90	81

Zum genaueren Vergleich muss dementsprechend auch der Arbeitsaufwand der Aufarbeitungen betrachtet werden. Bei der Darstellung des Nucleophils durch Deprotonierung mit Natriumhydrid ist neben der Abtrennung des entstehenden Natrium-Hexafluorophosphates eine Filtration des Zwischenproduktes, zur Trennung des Natriumsalzes des Nucleophils von überschüssigem Natriumhydrid, nötig. Die Darstellung dieses Zwischenproduktes erhöht die Gesamt-Reaktionszeit und ist bei der direkten Umsetzung mit *N,N,N',N'*-Tetramethylguanidin oder dem polymergebundenem 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en nicht nötig. Die Umsetzung mit *N,N,N',N'*-Tetramethylguanidin erlaubt zwar eine so genannte „Eintopfreaktion“ ohne Aufarbeitung der Zwischenprodukte bis zum zweifach addierten Metall-Komplex,^[25] soll jedoch das Zwischenprodukt isoliert werden, muss dieselbe Aufarbeitung wie bei der Umsetzung mit Natriumhydrid erfolgen. Die Trennung von Guanidinium-Hexafluorophosphat und Produkt durch Extraktion ist allerdings erschwert, da das entstehende Guanidinium-Salz weniger polar als das entsprechende Natrium-Hexafluorophosphat ist. Somit kann das Guanidinium-Salz bei der Extraktion mit dem Produkt in Lösung gehen und es kommt leicht zu einer Kontamination des Produktes. Wesentlich einfacher ist die Aufarbeitung nach Umsetzung mit der polymergebundenen Base. Durch einfache Filtration wird das reine Produkt erhalten.

Da nicht nur die erste Addition von Interesse ist, müssen die Ausbeuten aller nucleophilen Additionen mit der entsprechenden Basen (NaH, TMG oder PS-TBD) über den gesamten Reaktionsweg betrachtet werden. Der Ausgangskomplex **1a** wurde bei der ersten und zweiten Addition mit dem bereits von *Reimelt* untersuchten Nucleophil Propandisäure-dimethylester umgesetzt und nach jedem Reaktionsschritt aufgearbeitet (Schema 41). Eine Bestimmung der Ausbeuten ist somit nach jeder Reaktion möglich.



Schema 41: Synthese zweifach nucleophil addierter Metallkomplexe

Die Umsetzung mit allen drei Basen ergaben sowohl bei der ersten als auch bei der zweiten nucleophilen Addition reine Produkte. Ein Vergleich der Ausbeuten der nucleophilen Additionen mit Propandisäuredimethylester ist in Tabelle 27 dargestellt.

Tabelle 27: Ausbeuten der sukzessiven Umsetzungen von 1a mit unterschiedlichen Basen, HNu = CH₂(CO₂Me)₂

Base	1. Nucleophile Addition	2. Nucleophile Addition	Gesamtausbeute [%]
	Ausbeute [%]	Ausbeute [%]	
NaH ^[25]	91	87	66
TMG ^[25]	89	86	64
PS-TBD	91	81	71

Der Einsatz von *N,N,N,N*-Tetramethylguanidin als Base liefert im Einzelnen und über den gesamten Syntheseweg die schlechtesten Ausbeuten. Natriumhydrid ist die stärkste der drei Basen und ergibt bei Einzelreaktionen die besten Ausbeuten. Die Umsetzung mit polymergebundenem 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en liefert aber, dank einer besseren Ausbeute

bei der Protonierung, die beste Gesamtausbeute, ist in der Aufarbeitung am unkompliziertesten und erscheint somit am empfehlenswertesten. Es muss also bei einer einzelnen nucleophilen Addition in Abhängigkeit der Fragestellung zwischen Zeitaufwand und Ausbeute abgewogen werden.

In der vorliegenden Arbeit wurde in der Regel trotz der vereinfachten Synthesebedingungen und der vergleichbaren Ausbeuten aus Kostengründen nicht das polymergebundene 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en (26,50 € / 1 g),^[121] sondern Natriumhydrid (34,60 € / 100 g)^[121] als Base verwendet.

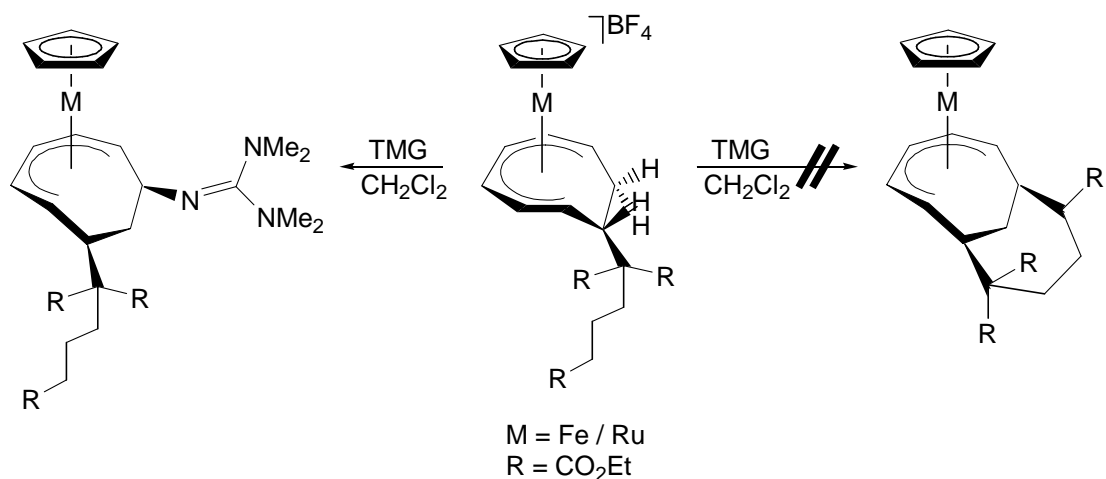
6.5 Verwendung eines chiralen, pentaalkylierten Guanidins

In der vorliegenden Arbeit soll erstmalig der Einfluss eines chiralen, pentaalkylierten Guanidins auf die Addition eines racemischen Nucleophils an $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Fe}(\eta^6\text{-C}_8\text{H}_8)]\text{PF}_6$ (**1a**) und einen dadurch möglicherweise entstehenden Diastereomeren- und Enantiomerenüberschuss untersucht werden.

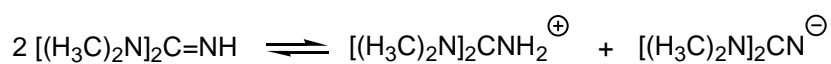
6.5.1 Bisherige Forschungsergebnisse^[25]

6.5.1.1 *N,N,N',N'*-Tetramethylguanidin

Bei dem Versuch einer intramolekularen nucleophilen Addition zur Darstellung eines bicyclischen Systems (Schema 42) wurde *N,N,N',N'*-Tetramethylguanidin als sterisch anspruchsvolle Base und damit schwaches Nucleophil verwendet, um zu verhindern, dass die Base selbst oder dessen Anion, das durch Autoprotolyse entsteht (Schema 43),^[103] als Nucleophil wirkt und an den *cyclo*-C₈-Liganden addiert.



Schema 42: Versuch einer intramolekularen nucleophilen Addition mit TMG^[25]

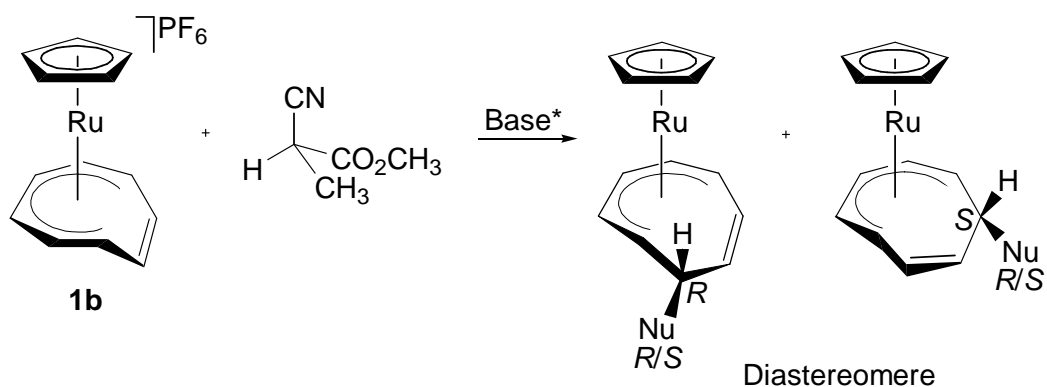


Schema 43: Autoprotolyse des *N,N,N',N'*-Tetramethylguanidin (TMG)^[103]

Diese Autoprotolyse kann durch die Verwendung eines pentaalkylierten Guanidins unterbunden werden.

6.5.1.2 Chirale Induktion

Während der ersten nucleophilen Addition an die Komplexe **1a** und **1b** kommt es durch die Addition achiraler Nucleophile an die beiden entsprechenden, terminal koordinierten Kohlenstoffatome des *cyclo*-C₈-Liganden zur Bildung eines Racemates (vgl. Kapitel 3.3). Bei Verwendung eines racemischen Nucleophils treten neben den Enantiomeren- auch Diastereomerenpaare auf. Bei der Umsetzung von **1b** mit dem racemischen Nucleophil Methyl-2-cyanopropionat wurde in Gegenwart verschiedener chiraler Basen die Bildung eines Diastereomengemisches beobachtet (Schema 44).



**Schema 44: Nucleophile Addition der racemischen, C-H-aciden Verbindung
Methyl-2-cyanopropionat an 1b^[25]**

Es wurde sowohl der Einfluss der teils chiralen Basen auf den Diastereomerenüberschuss (de) als auch auf die Ausbeute untersucht (Tabelle 28).

**Tabelle 28: Diastereomerenüberschüsse bei der ersten nucleophilen Addition durch
Verwendung verschiedener Basen, HNu = Methyl-2-cyanopropionat^[25]**

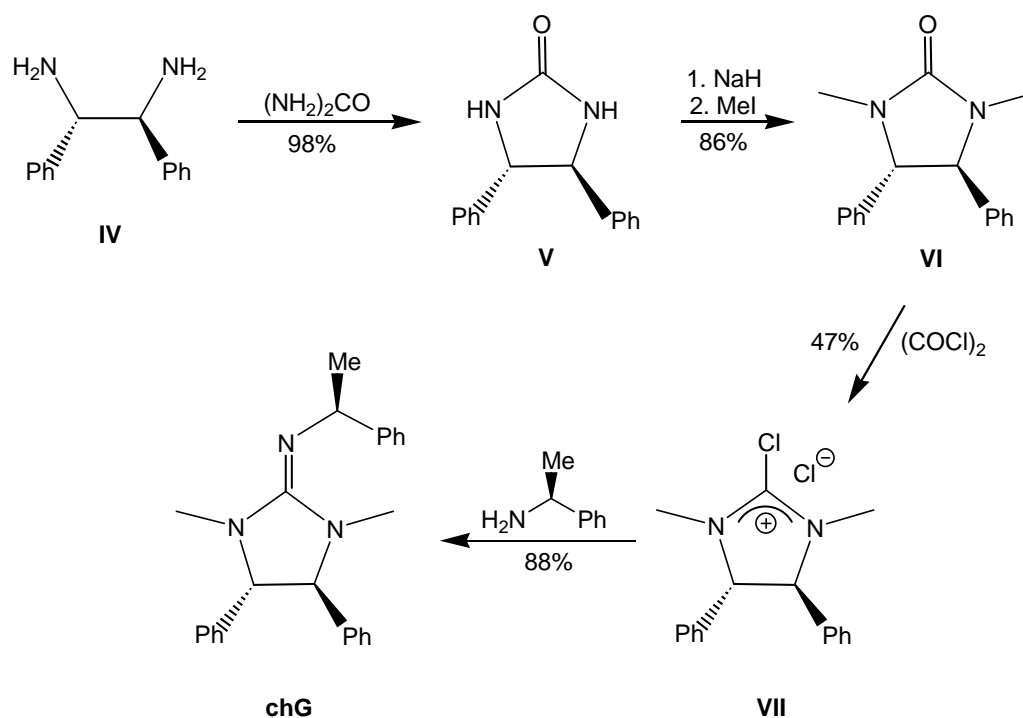
Base	de [%]	Ausbeute [%]
NaH	4	65
TMG	6	71
(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-1,2-Diaminocyclohexan	7	45
(<i>R</i>)-(1)-Phenylethylamin	10	30

Die Reaktion von Methyl-2-cyanopropionat mit Natriumhydrid führt zu einem Enolat-Zwischenprodukt mit einem sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatom. Es bieten sich weiterhin Basen an, deren Einsatz zu einem kovalenten Übergangszustand mit einem sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatom führt, das C-H-acide Proton also nicht vollständig vom Nucleophil gelöst wird und so die ursprüngliche Stereochemie des Nucleophils erhalten bleibt. Amine und Guanidine gehören zu diesen Basen, doch ist aufgrund der geringen Basenstärke des (*R*)-(1)-Phenylethylamins die Ausbeute bei einer Umsetzung mit Methyl-2-cyanopropionat sehr niedrig, während bedingt durch die hohe Basizität des *N,N,N,N*-Tetramethylguanidins die Ausbeute deutlich erhöht wird.^[25]

Zur Bildung eines Diastereomeren- und Enantiomerenüberschusses bei der Addition eines chiralen Nucleophils an **1a** sollte ein chirales Guanidin als Base eingesetzt werden. Zur Vermeidung der Autoprotolyse sollte es sich dabei zusätzlich um ein pentaalkyliertes Guanidin handeln.

6.5.2 Synthese von (4*S*,5*S*)-1,3-Dimethyl-4,5-diphenyl-2-[(1*S*)-1-phenylethylimino]-imidazolidin

Ein leicht zugängliches chirales, pentaalkyliertes Guanidin ist (4*S*,5*S*)-1,3-Dimethyl-4,5-diphenyl-2-[(1*S*)-1-phenylethylimino]imidazolidin (**chG**), das in 4 Reaktionsschritten dargestellt werden kann (Schema 45). Ausgehend von (1*S*,2*S*)-1,2-Diphenyl-1,2-ethandiamin (**IV**) und Harnstoff wird über eine doppelte Ammoniakcondensation der Heterocyclus, das (4*S*,5*S*)-4,5-Diphenylimidazolidin-2-on (**V**) synthetisiert.^[122] Durch Umsetzung mit Natriumhydrid und Methyljodid wird nach einem S_N2-Mechanismus **V** zu (4*S*,5*S*)-1,3-Dimethyl-4,5-diphenylimidazolidin-2-on (**VI**) methyliert.^[101]



Schema 45: Darstellung eines chiralen pentaalkylierten Guanidins^[101, 122]

Das (4*S*,5*S*)-2-Chloro-1,3-dimethyl-4,5-diphenylimidazoliumchlorid (**VII**) wird anschließend durch Reaktion mit Oxalylchlorid erhalten. Das Zielmolekül (4*S*,5*S*)-1,3-Dimethyl-4,5-diphenyl-2-[(1*S*)-1-phenylethylimino]imidazolidin (**chG**) wird durch eine nucleophile Substitution mit (*S*)-1-Phenylethylamin synthetisiert.

6.5.2.1 Einkristall-Strukturanalyse

Aus dem Produktkristallisat von (4*S*,5*S*)-1,3-Dimethyl-4,5-diphenyl-2-[(1*S*)-1-phenylethyl-imino]imidazolidin (**chG**) konnte ein Einkristall ausreichender Qualität isoliert und röntgenographisch untersucht werden. Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch in der chiralen Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Abbildung 52).

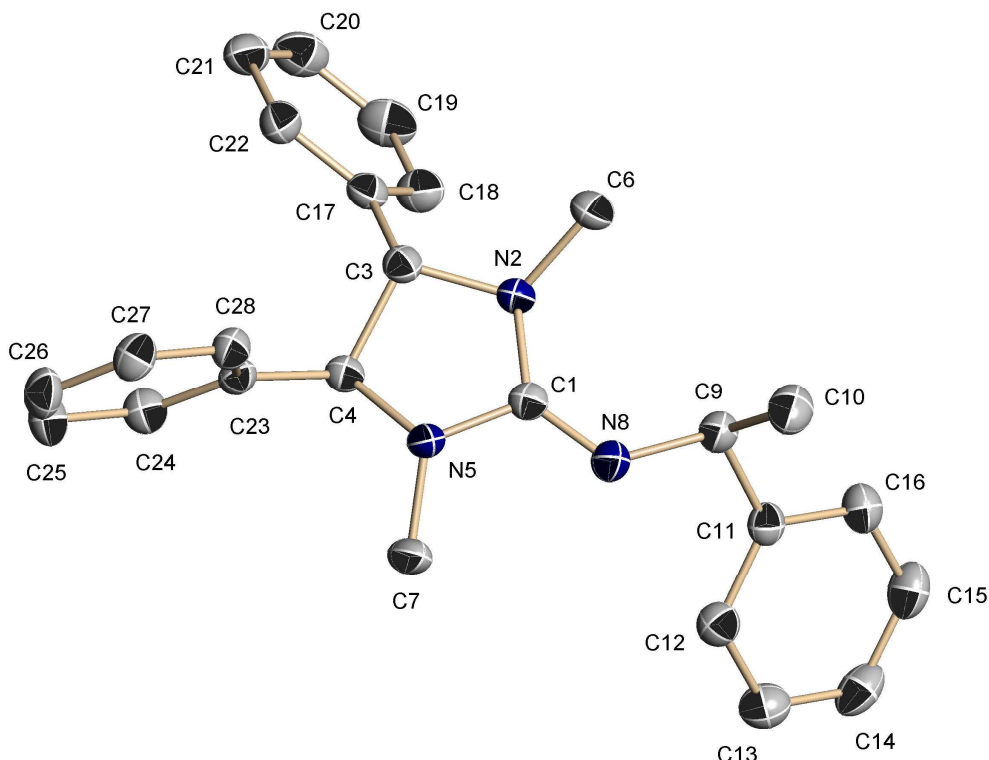


Abbildung 52: Festkörperstruktur von (4*S*,5*S*)-1,3-Dimethyl-4,5-diphenyl-2-[(1*S*)-1-phenylethylimino]imidazolidin

Ein Ausschnitt aus der Festkörperstruktur (Abbildung 53) zeigt die planare Anordnung der Guanidineinheit, die im protonierten Zustand zum γ -Delokalisations-Effekt und somit zur hohen Basenstärke führt.

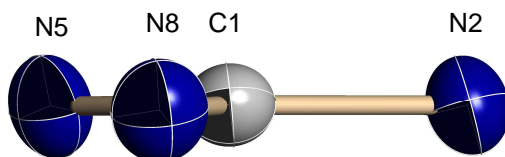


Abbildung 53: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur: planare Anordnung der Guanidineinheit

Das dargestellte Guanidin weist an den Kohlenstoffatomen C-3, C-4 und C-9 insgesamt drei stereogene Zentren mit der gleichen Konfiguration auf. Wie in Abbildung 54 zu erkennen ist, liegen alle drei Stereozentren in der *S*-Konfiguration vor.

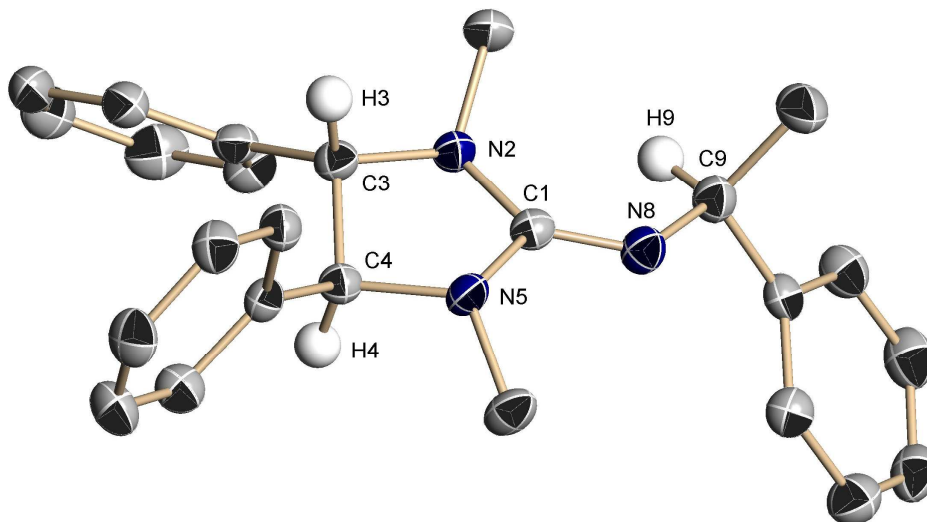


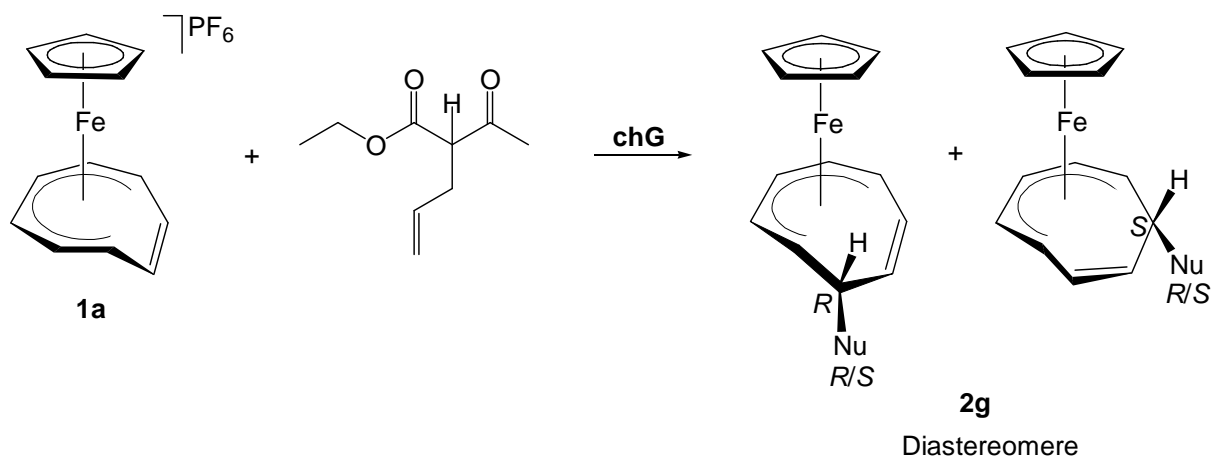
Abbildung 54: Stereozentren in (4*S*,5*S*)-1,3-Dimethyl-4,5-diphenyl-2-[(1*S*)-1-phenylethylimino]imidazolidin

Da nur Edukte mit *S*-Konfiguration eingesetzt wurden und die NMR-Spektren auf das Vorliegen von nur eines Enantiomers hinweisen, handelt es sich bei dem Produkt um das reine *S*-Enantiomer. Dies konnte auch kristallographisch bestätigt werden.

6.5.2.2 Erste nucleophile Addition mit (4*S*,5*S*)-1,3-Dimethyl-4,5-diphenyl-2-[(1*S*)-1-phenylethylimino]imidazolidin

Diastereomerenüberschuss

Ausgehend von den Untersuchungen von *Reimelt*^[25] soll der Einfluss des chiralen, pentaalkylierten Guanidins (4*S*,5*S*)-1,3-Dimethyl-4,5-diphenyl-2-[(1*S*)-1-phenylethylimino]imidazolidin auf die Produktverteilung bei der Addition eines racemischen Nucleophils an **1a** untersucht werden. Die Umsetzung von **1a** mit dem racemischen Nucleophil 2-Acetyl-4-pentensäureethylester ergibt das Produkt **2g** als Gemisch zweier Diastereomerenpaare (Schema 46).



Schema 46: Nucleophile Addition von 2-Acetyl-4-pentensäureethylester an 1a

Der Komplex **1a** wurde mit dem chiralen Guanidin in Dichlormethan gelöst und nach Zugabe des racemischen Gemisches für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Der nach der Reaktion erhaltene Feststoff wurde mit Hexan extrahiert und so der entstandene Neutralkomplex **2g** vom Guanidinium-Salz abgetrennt. Bereits das ¹H-NMR-Spektrum (Abbildung 55) lässt durch Integration einzelner Signale Aussagen über einen Diastereomerenüberschuss zu.

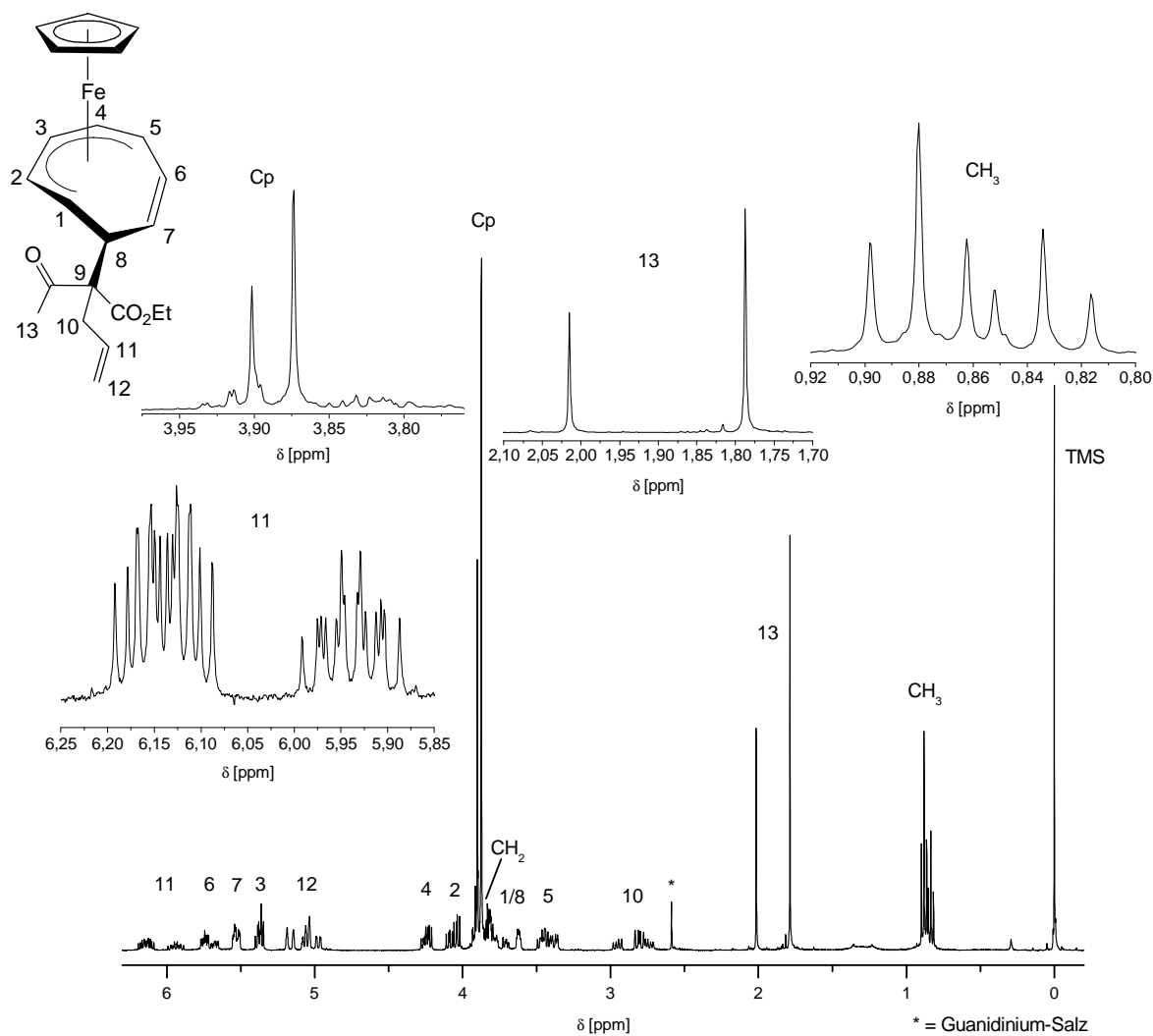


Abbildung 55: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **2g mit chG als Base
nach 30 Minuten Reaktionszeit (C_6D_6 , 400 MHz)**

Aufgrund der Komplexität der neutralen Verbindung **2g** kommt es im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu verstärkten Überlagerungen einzelner Signale der Diastereomere. Jedoch können die Signale der Wasserstoffatome des Cyclopentadienyl-Liganden, die CH_3 -Gruppe der Ethoxycarbonyl-Gruppe, sowie die Protonen 11-H und 13-H den verschiedenen Diastereomerenpaaren zugeordnet werden. Zur Berechnung eines Diastereomerenüberschusses (de) eignen sich die Signale der Protonen 13-H am besten, da diese große Integrale mit wenig Untergrundrauschen kombinieren. Zudem besteht bei beiden Singulets keine Überlagerung mit einander oder anderen Signalen. Durch Auswertung des Integralverhältnisses der beiden Signale kann der Diastereomerenüberschuss gemäß folgender Gleichung^[123] berechnet werden:

$$(1) \quad de = (|A - B|) / (A + B) \times 100$$

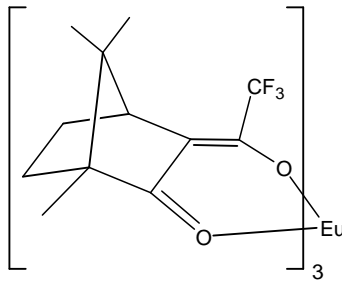
Im Fall der Methyl-Protonen des C-13 ergibt sich nach Gleichung 1 für die Deprotonierung mit dem pentaalkylierten, chiralen Guanidin nach 30 Minuten Reaktionszeit ein Diastereomerenüberschuss von 32% und eine Ausbeute von 43%. Um den Zusammenhang zwischen der Reaktionszeit und dem Diastereomerenüberschuss sowie der Ausbeute zu untersuchen, wurde die Synthese erneut mit verlängerter Reaktionszeit durchgeführt. Sowohl für die Ausbeute, als auch für den Diastereomerenüberschuss ergaben sich keine signifikanten Veränderungen.

Um den Einfluss der Chiralität des Guanidins auf den Diastereomerenüberschuss zu bestimmen, wurde ebenfalls, analog zu Kapitel 3.3, Natriumhydrid als Base verwendet. Für diese Umsetzung ergibt sich ein Diastereomerenüberschuss von 13% verbunden mit einer Ausbeute von 86%. Der Einsatz des (4*S*,5*S*)-1,3-Dimethyl-4,5-diphenyl-2-[(1*S*)-1-phenylethylimino]imidazolidins hat also zur Folge, dass ein Diastereomerenpaar bevorzugt gebildet wird.

Ein Vergleich der Diastereomerenüberschüsse mit den bisher bei der ersten nucleophilen Addition an koordiniertem Cyclooctatetraen erzielten Diastereomerenüberschüssen zeigt, dass ein großer Überschuss bislang mit verminderten Ausbeuten verbunden war (Tabelle 28).^[25] Zwar war die Ausbeute an **2g** durch die sehr hohe Basenstärke des Natriumhydrids deutlich höher, doch wurde mit der dargestellten chiralen Base (4*S*,5*S*)-1,3-Dimethyl-4,5-diphenyl-2-[(1*S*)-1-phenylethylimino]imidazolidin (**chG**), wenn auch unter Verwendung eines anderen Nucleophils, für die erste nucleophile Addition an koordiniertem Cyclooctatetraen im Rahmen dieser Arbeit ein guter Diastereomerenüberschuss (32%) mit einer akzeptablen Ausbeute (43%) erzielt.

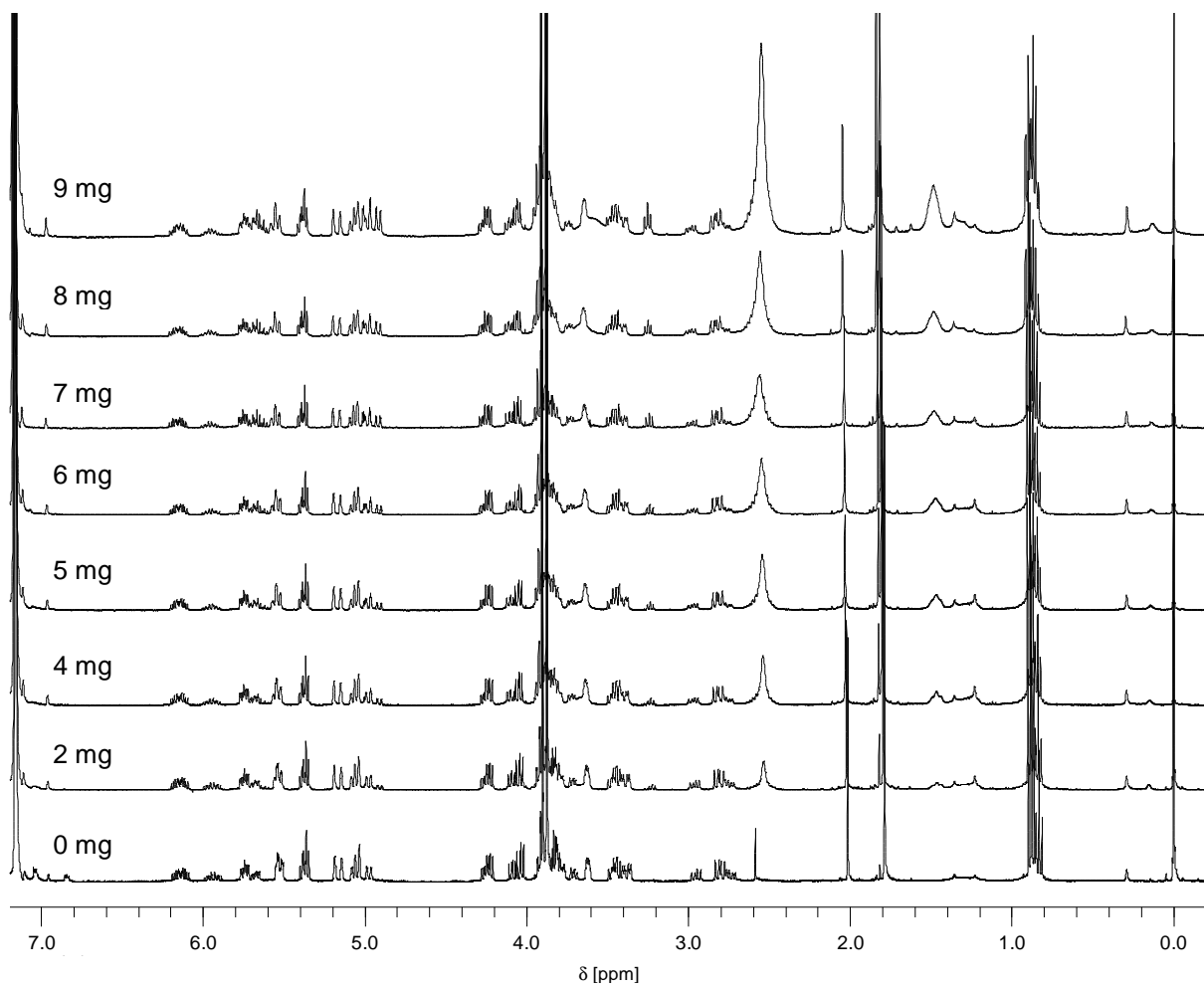
Enantiomerenüberschuss

Da die chirale Information des Guanidins in die Stereochemie der nucleophilen Addition mit dem racemischen Nucleophil 2-Acetyl-4-pentensäureethylester an Komplex **1a** einfließen kann, ist es möglich, dass eines der gebildeten Enantiomere im Überschuss vorliegt. Die entstandenen Enantiomerenpaare können durch die Bildung diastereomerer Komplexe mit chiralen Lanthanoidverschiebungsreagenzien, wie Tris-(trifluoromethylhydroxymethylen-*d*-camphorato)-Europium - Eu[tfc]₃ (Abbildung 56) oder Tris(pivaloyl-*d*-camphorato)-Europium, bzw. -Praesodym oder -Ytterbium (Eu[pvc]₃, Pr[pvc]₃, Yb[pvc]₃), NMR-spektroskopisch auf die Bildung möglicher Enantiomerenüberschüsse untersucht werden.^[124]



**Abbildung 56: Tris(trifluoromethylhydroxymethylen-*d*-camphorato)-Europium -
Eu[tfc]₃**

Ein Vergleich der erhaltenen ¹H-NMR-Spektren (die Probenvorbereitung siehe Experimenteller Teil) zeigt, dass eine Aufspaltung der Resonanzen der Enantiomerenpaare nicht beobachtet werden konnte (Abbildung 57).



**Abbildung 57: ¹H-NMR-Spektren der Verbindung 2g mit steigender Zugabe von Eu[tfc]₃
(C₆D₆, 400 MHz)**

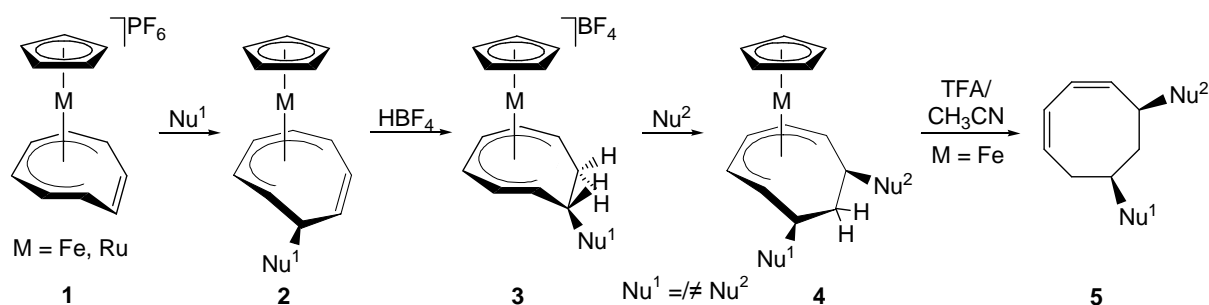
Bei steigender Zugabe des Verschiebungsreagenzes werden vermehrt die Resonanzsignale des paramagnetischen Europiumsalzes bei 1.50 ppm und 2.55 ppm sichtbar. Zusätzlich kommt es, vermutlich durch geringste Mengen an Wasser zu einer Dekomplexierung der Säure vom Europium-Zentralatom und damit zu einer sauren Abspaltung des Nucleophils vom *cyclo-C₈*-Liganden. Dies stimmt mit den in Kapitel 3.6 gemachten Beobachtungen überein, dass im sauren Medium durch Zugabe von Trifluoressigsäure das Nucleophil partiell abgespalten wird. Schon bei einer Zugabe von 2 mg des Europiumsalzes ist die Abspaltung des Nucleophils durch das Auftreten des charakteristischen Triplets bei 3.22 ppm im ¹H-NMR-Spektrum ein klarer Beweis für das freie Nucleophil, da nur dieses das acide Proton zwischen den beiden Ethoxycarbonyl-Gruppen trägt. Ebenso handelt es sich bei den Resonanzsignalen des Multipletts um 4.94 ppm, des Singulets bei 1.80 ppm, des Triplets bei 0.85 ppm und des Multipletts um 5.65 ppm nicht um die Ergebnisse einer Verschiebung, sondern um die Signale des protonierten Nucleophils.

Bei keiner zugegebenen Menge des Europium-Salzes ist eine Koordination des Komplexes **2g** und somit eine Verschiebung der ¹H-NMR-Signale zu beobachten. Die Bestimmung eines Enantiomerenüberschusses mit Hilfe von Lanthanoiden-Verschiebungsreagenzien scheint somit bei dem hier untersuchten Komplex nicht möglich.

7. Zusammenfassung und Summary

7.1 Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Dissertation war, ausgehend von Cyclooctatetraen, in grundlegenden Reaktionen bicyclische Verbindungen mit einem Cyclooctadien-Grundgerüst aufzubauen, die als Ausgangsverbindungen für die Darstellung terpenoider Grundkörper in Frage kommen könnten. Durch die Metallkomplexierung des Cyclooctatetraens an CpM-Einheiten ($M = \text{Fe}, \text{Ru}$) wird eine stereoselektive Derivatisierung des *cyclo*- C_8 -Liganden durch iterative nucleophile und elektrophile Additionen ermöglicht. Die Darstellung der *cis*-6,8-difunktionalisierten Cyclooctadienylkomplexe **4** gelang in jedem Reaktionsschritt mit guten bis sehr guten Ausbeuten. Die stereo- und regioselektive Addition der Nucleophile an den *cyclo*- C_8 -Liganden konnte mit Hilfe der Einkristall-Strukturanalyse für die Komplexe **2a**, **2b** und **4a** gezeigt werden. Die Abspaltung der 6,8-difunktionalisierten *cyclo*- C_8 -Liganden aus den entsprechenden Eisenkomplexen **4** erfolgte unter Erhalt der Stereochemie mit Trifluoressigsäure unter Verwendung des koordinierenden Lösungsmittels Acetonitril (Schema 47). Die Abspaltung verlief nicht nur stereoselektiv bezüglich der Bildung des isomerenreinen *cis*-5,7-disubstituierten Cycloocta-1,3-diens, sondern auch regioselektiv bei Verwendung sterisch unterschiedlich anspruchsvoller Nucleophile. Gleichzeitig konnte jedoch auch eine Abspaltung der zuvor an den C_8 -Liganden addierten Nucleophile und somit eine Verringerung der Ausbeute der *cis*-5,7-disubstituierten Cycloocta-1,3-diene **5** beobachtet werden. Es konnte erstmals eine Einkristall-Strukturanalyse eines *cis*-5,7-disubstituierten Cycloocta-1,3-diens erhalten werden. Die Struktur des symmetrisch substituierten Cycloocta-1,3-diens **5d** bestätigt die postulierte Stereochemie des abgespaltenen *cyclo*- C_8 -Ringes.



Schema 47: Darstellung der *cis*-5,7-disubstituierten Cycloocta-1,3-diene **5**

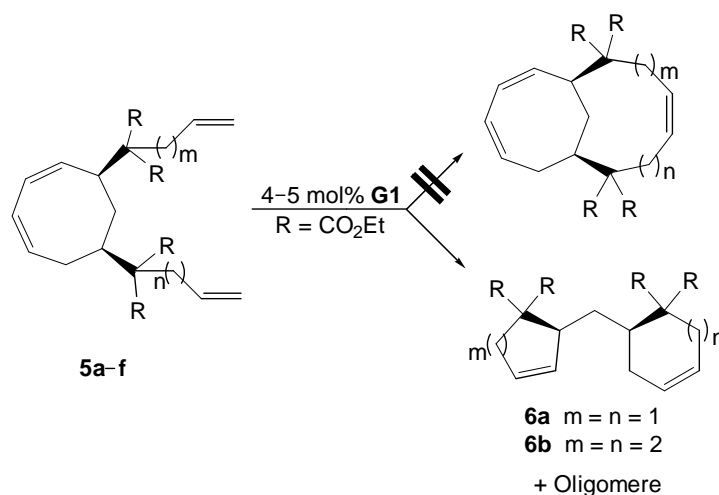
Für einen intramolekularen Ringschluss geeignete Nucleophile können durch den Einsatz verschiedener Basen, wie Natriumhydrid oder *N,N,N',N'*-Tetramethylguanidin (TMG) erzeugt werden. Erstmals konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass mit dem polymergebundenem 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en (PS-TBD) eine Basen für die Initiierung der

nucleophilen Addition an koordiniertem Cyclooctatetraen durch Festphasenreaktion zur Verfügung steht. Durch unterschiedliche Reaktionsbedingungen können diese Basen zu guten bis sehr guten Ausbeuten verbunden mit vereinfachten Synthesewegen führen. Zu einer deutlichen Verkürzung der Reaktionszeit führt der Einsatz der polymergebundenen Base PS-TBD.

Der Einsatz des pentaalkylierten, chiralen Guanidins (4*S*,5*S*)-1,3-Dimethyl-4,5-diphenyl-2-[(1*S*)-1-phenylethylimino]imidazolidin zur nucleophilen Addition der racemischen C-H-aciden Verbindung 2-Acetyl-4-pentensäureethylester an **1a** führte durch die chirale Induktion der Stickstoffbase zu einem Diastereomerenüberschuss von 32%. Eine vergleichende Reaktion mit Natriumhydrid ergab dagegen einen erniedrigten Diastereomerenüberschuss von 13%, wengleich die Ausbeute durch die erhöhte Basenstärke des Natriumhydrids 86% betrug. Ein Diastereomerenüberschuss bei der ersten nucleophilen Addition an den *cyclo*-C₈-Liganden des Eisenkomplexes **1a** war bislang mit geringen Ausbeuten verbunden. Hervorgerufen durch die hohe Basizität der Guanidine konnte zum ersten Mal ein guter Diastereomerenüberschuss mit einer Ausbeute von 43% kombiniert werden. Ein Enantiomerenüberschuss konnte mit Hilfe eines Lanthanoiden-Verschiebungsreagenzes nicht bestimmt werden.

Der Versuch einer Cyclopropanierung nach Simmons-Smith, die intramolekulare Addition eines bifunktionalen Nucleophils zur Bildung eines annelierten 5-Ringes, sowie der Aufbau größerer Ringe durch Metathesereaktion unterschiedlich 6,8-difunktionalisierter *cyclo*-C₈-Eisen- oder Rutheniumkomplexe führte nicht zu den entsprechenden bicyclischen Produkten.

Die stereoselektiv funktionalisierten Cyclooctadiene **5** wurden Ringschluss-Metathesereaktionen mit dem Grubbs-Katalysator der ersten Generation Bis(tricyclohexylphosphin)-benzylidendichlororuthenium(II) (**G1**) unterzogen. Über eine neuartige Metathesereaktion, der Ringöffnungs-Ringschluss-Metathese kam es bei der Umsetzung der symmetrisch substituierten Cyclooctadiene **5a** und **5d** unter Erhalt der Stereochemie zur Bildung der neuen chiralen, methylenverbrückt bicyclischen Verbindungen **6a** und **6b** statt der erwarteten bicyclischen Achtringverbindungen mit annelierten neun-, zehn- oder elfgliedrigen Ringen (Schema 48).



Schema 48: Ergebnisse der Metathesereaktionen mit dem Grubbs-Katalysator G1

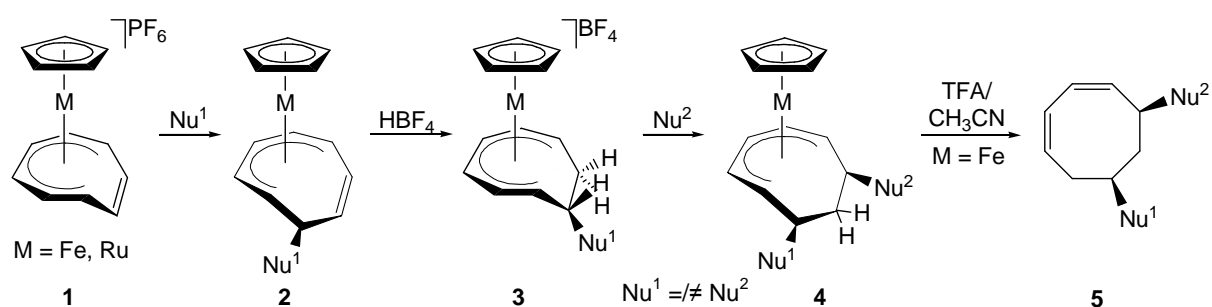
Bemerkenswert ist die Synthese des Produktes **6b** durch Metathesereaktion des unsymmetrisch substituierten Cycloocta-1,3-diens **5e**. Neben der Oligomerisierung kam es hier anscheinend in geringem Umfang durch Isomerisierung der terminalen Doppelbindung der längeren Seitenkette zur Bildung einer zu **5d** analogen Verbindung, die durch anschließende Tandem-Metathese erneut zur Entstehung des Metatheseproduktes **6b** führte. Die Umsetzung der Cyclooctadiene **5b**, **5c** sowie **5f** mit dem Grubbs-Katalysator der ersten Generation ergab nicht definierbare Oligo- oder Polymerisationsprodukte.

Es konnte ein chiraler Grubbs-Katalysator der zweiten Generation, das Tricyclohexylphosphin-(4*R*,5*R*-diphenyl-1,3-*N,N*-bis(2'-isopropylphenyl)imidazol-2-yliden)benzylidendichlororuthenium(II) (**G2***) dargestellt und in einer analogen Metathesereaktion eingesetzt werden. Trotz der erhöhten Toleranz gegenüber elektronenziehenden, funktionellen Gruppen kam es bei der Umsetzung mit **5a** nicht zur Bildung des angestrebten bicyclischen Cyclooctadien-Grundgerüsts, sondern es bildete sich erneut das Metatheseprodukt **6a**.

Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Metathesereaktionen handelte es sich um die ersten an zweifach ungesättigten Bisalkenyl substituierten Cycloolefinen. Anhand von ¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen konnte für diese Umsetzungen ein Metathesecycclus formuliert werden. Durch die Initial-Metathese an einer endocyclischen Doppelbindung und der damit verbundenen Aufhebung der Ringspannung des C₈-Ringes kam es unter Abspaltung eines 1,3-Butadienfragmentes zur Bildung der neuartigen Metatheseprodukte **6a** und **6b**.

7.2 Summary

The objective of this work was, starting with cyclooctatetraene, to develop bicyclic compounds with a cyclooctadiene structure which might be suitable for precursor terpenoid compounds. Coordination of cyclooctatetraene to the MCp-moiety ($M = \text{Fe}, \text{Ru}$) gives access to stereoselectively functionalized *cyclo*- C_8 ligands by an iteratively applied reaction sequence of nucleophilic and electrophilic addition. Preparation of the *cis*-6,8-difunctionalized cyclooctadienyl complexes **4** resulted for every reaction step in good to excellent yields. The stereo- and regioselective addition of nucleophiles to the *cyclo*- C_8 ligands could be verified via single crystal structure analysis for the complexes **2a**, **2b** and **4a**. Decomplexation of the 6,8-difunctionalized *cyclo*- C_8 ligands from the corresponding iron complexes **4** succeeded under preservation of the stereochemistry with trifluoroacetic acid using the coordinating solvent acetonitrile (Scheme 47). The synthesis displays stereoselectivity by obtaining isomerically pure *cis*-5,7-disubstituted cycloocta-1,3-dienes and regioselectivity when using different sterically demanding nucleophiles. A simultaneous cleavage of the previously added nucleophiles and thus a reduction in yield of the *cis*-5,7-disubstituted cycloocta-1,3-dienes **5** could be observed. For the first time a single crystal structure analysis of a *cis*-5,7-disubstituted cycloocta-1,3-diene could be obtained. The crystal structure of the symmetrically substituted cycloocta-1,3-diene **5d** verifies the postulated stereochemistry of the cleaved *cyclo*- C_8 ring.



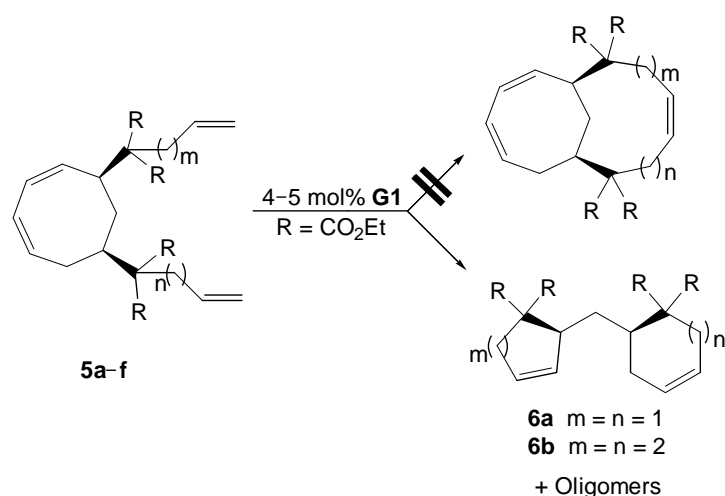
Scheme 47: Preparation of *cis*-5,7-disubstituted cycloocta-1,3-dienes **5**

Nucleophiles suitable for an intramolecular ring closure can be generated through the application of sodium hydride or *N,N,N,N*-tetramethylguanidine (TMG). With the polymer bound 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene (PS-TBD), a base for the initiation of the nucleophilic addition to coordinated cyclooctatetraene through solid phase synthesis is available. Different reaction conditions of these bases resulted in good to excellent yields combined with simplified routes of synthesis. Application of the polymer bound base PS-TBD revealed a high reduction of reaction time.

The application of the pentaalkylated, chiral guanidine (4*S*,5*S*)-1,3-dimethyl-4,5-diphenyl-2-[(1*S*)-1-phenylethylimino]imidazolidine for the nucleophilic addition of the racemic C-H-acidic compound 2-acetyl-4-pentenacidethylester to **1a** led to a diastereomeric excess of 32% based on the chiral induction of the nitrogen base. In contrast, a comparative reaction using sodium hydride resulted in a reduced diastereomeric excess of 13%, although, due to the greater basic strength of sodium hydride in a yield of 86%. A diastereomeric excess for the first nucleophilic addition to the *cyclo*-C₈ ligand of the iron complex **1a** has thus far been associated with reduced yields. Induced by the high basicity of guanidines a satisfactory diastereomeric excess could for the first time be combined with a yield of 43%. The determination of an enantiomeric excess by use of a lanthanide shift reagent was not successful.

An attempt of Simmons-Smith cyclopropanation, an intramolecular addition of a bifunctional nucleophile to form an annelated five membered ring, as well as the synthesis of larger cycles by metathesis reaction of varying 6,8-difunctionalized *cyclo*-C₈ iron- or ruthenium complexes did not yield the bicyclic products.

A ring closing metathesis reaction on the stereoselectively functionalized cyclooctadienes **5** using the first generation Grubbs' catalyst bis(tricyclohexylphosphine)benzylidenedichlororuthenium(II) (**G1**) was attempted. During the reaction of the symmetrically substituted cyclooctadienes **5a** and **5d** with **G1**, a novel metathesis reaction, the ring opening – ring closing metathesis under preservation of the stereochemistry was encountered to yield the new chiral, methylenbridged bicyclic compounds **6a** and **6b** instead of the expected bicyclic eight-membered compounds with annelated nine-, ten- or eleven-membered cycles (Scheme 48).



Scheme 48: Results of the metathesis reactions using the Grubbs catalyst G1

Notable is the product formation of **6b** via metathesis reaction of the unsymmetrically substituted cycloocta-1,3-diene **5e**. In addition to the oligomerization, apparently an isomerization of the terminal olefin of the longer side chain took place on a small scale resulting in an analog derivative of **5d**. A subsequent tandem metathesis reaction led anew to the formation of the metathesis product **6b**. The reactions of the cyclooctadienes **5b**, **5c** and **5f** with the first generation Grubbs' catalyst resulted in no definable oligo- or polymerization products.

A chiral second generation Grubbs' catalyst, the tricyclohexylphosphin-(4*R*,5*R*-diphenyl-1,3-*N,N'*-bis(2'-isopropylphenyl)imidazol-2-ylidene)benzylidenedichlororuthenium(II) (**G2***) could be synthesized and applied in an analog metathesis reaction. Although higher in tolerance of functional electron withdrawing groups, the reaction of the cyclooctadiene **5a** did not yield the bicyclic cyclooctadiene structure, but anew the metathesis product **6a**.

The metathesis reactions accomplished in this work are among the first on twice unsaturated bisalkenyl substituted cycloolefins. By means of ¹H-NMR spectroscopic studies a metathesis cycle could be formulated for these reactions. Via initial metathesis reaction to an endocyclic double bond and the resulting loss of C₈ ringstrain, the cleavage of a 1,3-butadien fragment led to the formation of the novel metathesis products **6a** and **6b**.

8. Experimenteller Teil

Die luft- und hydrolyseempfindlichen Organometallverbindungen wurden unter Anwendung der Standard-Schlenk-Technik unter Stickstoff als Inertgas dargestellt. Die Entfernung von Wasser- und Sauerstoffspuren aus den verwendeten Lösungsmitteln wurden nach den üblichen Methoden^[125, 126] unter Stickstoff durchgeführt. Als Trocknungsmittel wurde Natrium-Kalium-Legierung (Diethylether), Kalium (Tetrahydrofuran), Natrium (*n*-Hexan, Toluol), Magnesium (Ethanol, Methanol) oder Calciumhydrid (Acetonitril, Dichlormethan) verwendet. Nach Destillation im Stickstoffgegenstrom wurden die Lösungsmittel unter Stickstoff als Inertgas aufbewahrt.

Die Verbindungen $[(\eta^6\text{-Benzol})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{eisen(II)}]\text{hexafluorophosphat}$,^[127] $[(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^6\text{-cyclooctatetraen})\text{eisen(II)}]\text{hexafluorophosphat}$,^[128] $[(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^6\text{-cyclooctatetraen})\text{ruthenium(II)}]\text{hexafluorophosphat}$,^[129] 2-Propenylpropandisäurediethylester,^[130] 2-But-3-enylpropandisäurediethylester,^[131] 2-Pent-4-enylpropandisäurediethylester,^[130] 2-Acetyl-4-pentensäureethylester,^[130] 1,1,2,2-Tetrakis(ethoxycarbonyl)ethan^[132] wurden nach Literaturvorschriften hergestellt. Die Verbindungen $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})[1,2,3,4,5\text{-}\eta\text{-8-exo-(dimethoxycarbonylmethyl)cyclooctatrien-6-yl}]\text{eisen(II)}$ (**2h**), $[(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(1,2,3,4,5,6\text{-}\eta\text{-8-exo}\{-\text{dimethoxycarbonylmethyl}\}\text{cycloocta-1,3,5-trien})\text{eisen(II)}]\text{tetrafluoroborat}$ (**3g**) und $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})[1,2,3,4,5\text{-}\eta\text{-6,8-exo,exo-bis(dimethoxycarbonylmethyl)cyclooctadienyl}]\text{eisen(II)}$ (**4i**) sind literaturbekannt^[25] und wurden nicht ausführlicher charakterisiert.

8.1 Methoden zur Charakterisierung

NMR-Spektroskopie

Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren wurden am „AVANCE 400“ [400 oder 100 MHz] der Firma Bruker bei Raumtemperatur relativ zu TMS gemessen. Die Zuordnung erfolgte mit Hilfe von ¹H-¹H-COSY-, HMBC- HSQC- und NOESY-NMR-Spektren.

Infrarotspektroskopie

Die Aufnahme der Transmissions-Infrarotspektren erfolgte mit einem FT-IR 1720-Spektrometer der Firma Perkin-Elmer. Die festen Proben wurden in KBr und die flüssigen Proben zwischen NaCl- bzw. KBr-Platten gemessen. Es wurde der Bereich zwischen 4000 und 400 cm^{-1} aufgezeichnet. Die Intensität der Absorptionsbanden wird in Klammern angegeben durch ss = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, br = breit.

Elementanalyse von C, H, N, S, O

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 und die luftunempfindlichen Proben mit dem „EA 1108 CHNS-O“ der Firma Carlo Erba Instruments gemessen. Verunreinigungen einzelner Proben konnten IR- oder NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden mit dem „Finnigan MAT 311 A“ bei 70 eV (EI-MS) und dem „VG Analytical 70-250 S“ mit Xenon als Reaktandgas (FAB-MS) im Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg aufgenommen.

Schmelzpunkte

Die Bestimmung der Schmelzpunkte wurde mit einem Schmelzpunktbestimmungsapparat nach Dr. Tottoli der Firma W. Büchi ohne Korrektur durchgeführt.

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 F₂₅₄-Platten) der Firma Merck durchgeführt. Die Detektion erfolgte mit UV-Licht der Wellenlänge 254 nm.

DFT-Rechnung

Die DFT-Rechnung wurde mit dem von *F. Neese* entwickelten Programm „ORCA“^[81] durchgeführt. Das Funktional war BP86 und als Basissatz für die Wasserstoffatome wurde SV und für die Kohlenstoffatome SV(d) genutzt.

Röntgenographische Untersuchungen

Die bei Tieftemperatur 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 dem Diffraktometer mit Flächenzähler der Firma Bruker (SMART CCD), betrieben mit Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm). Nach der Messung wurden die aufgenommenen Frames mit dem Programm SAINT^[133] ausgelesen. Die Absorptionskorrektur wurde mit dem Programm SADABS^[134] 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 und mit dem Programm XPREP^[135] bestimmt. Das Phasenproblem konnte mit der Patterson-Methode durch das Programm SHELXS-97^[136] gelöst werden. Zur Strukturverfeinerung wurde das Programm SHELXL-97^[137] herangezogen. Alle Wasserstoffatome wurden jeweils in logischen Gruppen zusammengefasst und mit gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Alle Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Die Zeichnungen der Strukturen wurden mit dem Programm XSHELL^[138] angefertigt. Die kristallographischen Daten der vermessenen Verbindungen, sowie Strukturzeichnungen mit vollständig beschrifteten Atomen und Zellzeichnungen befinden sich im röntgenographischen Anhang.

Die Berechnung der Parameter R1, wR2 und GoF geschah nach folgenden Gleichungen:

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

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

Parameter)

8.2 Darstellung der einfach nucleophil addierten Komplexe 2a–h

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Methode A: 5–10 Äquivalente Natriumhydrid werden in THF suspendiert, bei Raumtemperatur mit 1.1–1.2 Äquivalenten der C-H-aciden Verbindung versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das sich in Lösung befindliche Natriumsalz des Nucleophils wird mittels Filtration vom überschüssigen Natriumhydrid getrennt und unmittelbar zu einer Lösung aus 1 Äquivalent **1a–b** in THF gegeben. Die dadurch entstehende dunkelrote (M = Fe) bzw. beige (M = Ru) Reaktionslösung hellt sich schnell auf und wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Toluol extrahiert. Überschüssiges NaPF₆ wird abfiltriert und das Produkt aus Hexan umkristallisiert.

Methode B: Bei Raumtemperatur werden 1.0–1.1 Äquivalente der C-H-aciden Verbindung mit 1 Äquivalent **1a** in Dichlormethan gelöst, mit 1.1–1.3 Äquivalenten *N,N,N',N'*-Tetramethylguanidin oder (4*S*,5*S*)-1,3-Dimethyl-4,5-diphenyl-2-[(1*S*)-1-phenylethylimino]imidazolidin versetzt und über Nacht gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt entsprechend Methode A.

Methode C: Bei Raumtemperatur werden 1.0–1.1 Äquivalente der C-H-aciden Verbindung mit 1 Äquivalent **1a** in Dichlormethan gelöst, mit 1.2 Äquivalenten polymergebundenem 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en (PS-TBD) versetzt und über Nacht gerührt. Die polymergebundene Base wird abfiltriert, das Filtrat im Vakuum bis zur Trockene eingeeengt und das Produkt aus Hexan umkristallisiert.

Tabelle 29: Übersicht der ersten nucleophilen Additionen an die Edukte 1a und 1b

Produkt	Edukt mg (mmol)	HNu ¹	HNu ¹ mg (mmol)	Base	Ausbeute mg (mmol)	%
1a						
2a	482 (1.30)	CH(CO ₂ Et) ₂ CH ₂ CHCH ₂	294 (1.47)	NaH	496 (1.17)	90
2a	264 (0.713)	CH(CO ₂ Et) ₂ CH ₂ CHCH ₂	152 (0.761)	PS-TBD	247 (0.581)	81
2a	237 (0.641)	CH(CO ₂ Et) ₂ CH ₂ CHCH ₂	132 (0.660)	TMG	246 (0.580)	90
2b	303 (0.819)	CH(CO ₂ Et) ₂ (CH ₂) ₂ CHCH ₂	314 (1.46)	NaH	327 (0.746)	92
2c	249 (0.672)	CH(CO ₂ Et) ₂ (CH ₂) ₃ CHCH ₂	169 (0.740)	NaH	258 (0.571)	85
2d	86 (0.23)	(EtO ₂ C) ₂ CHCH(CO ₂ Et) ₂	85 (0.27)	NaH	122 (0.225)	96
1b						
2e	594 (1.44)	CH(CO ₂ Et) ₂ CH ₂ CHCH ₂	317 (1.58)	NaH	463 (0.830)	68
2f	345 (0.831)	CH(CO ₂ Et) ₂ (CH ₂) ₃ CHCH ₂	295 (1.29)	NaH	279 (0.561)	68

1a						
2g	35 (0.095)	CH(OCH ₃)(CO ₂ Et)CH ₂ CHCH ₂	18 (0.11)	chG	16 (0.041)	43
2g	490 (1.32)	CH(OCH ₃)(CO ₂ Et)CH ₂ CHCH ₂	355 (2.09)	NaH	449 (1.14)	86
2h	250 (0.675)	CH ₂ (CO ₂ Me) ₂	93 (0.70)	PS-TBD	220 (0.616)	91

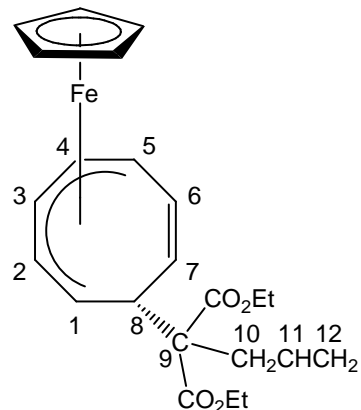
(η^5 -Cyclopentadienyl)[1,2,3,4,5- η -8-*exo*-(1',1'-diethoxycarbonyl-3'-buten-1'-yl)cyclo-octatrien-6-yl]eisen(II) (2a)

Summenformel: C₂₃H₂₈FeO₄ (424.32)

Schmelzpunkt: 57 °C

Eigenschaften: Orangefarbener Feststoff.

Löslich in Hexan, gut löslich in Benzol.



¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 6.16 (m, ³J_{11,10} = 7.3 Hz, ³J_{11,12} = 10.1 Hz, 1 H, 11-H), 5.73 (d, 2 H, 6-H, 7-H), 5.42 (t, ³J_{3,2} = 6.7 Hz, ³J_{3,4} = 6.2 Hz, 1 H, 3-H), 5.09 (m, ³J_{12,11} = 10.1 Hz, 2 H, 12-H), 4.28 (dd, ³J_{4,3} = 6.2 Hz, 1 H, 4-H), 4.15 (dd, ³J_{2,3} = 6.7 Hz, 1 H, 2-H), 4.02 (dq, ³J_{CH₂,CH₃} = 7.1 Hz, 4 H, CH₂), 3.95 (m, 1 H, 1-H), 3.92 (s, 5 H, Cp), 3.86 (m, 1 H, 8-H), 3.50 (m, 1 H, 5-H), 3.04 (d, ³J_{10,11} = 7.3 Hz, 2 H, 10-H), 0.95 (t, ³J_{CH₃,CH₂} = 7.1 Hz, 3 H, CH₃), 0.89 (t, ³J_{CH₃,CH₂} = 7.1 Hz, 3 H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆): δ = 171.1, 170.2 (s, C=O), 135.3 (s, C-11), 127.3, 127.2 (s, C-6, C-7), 117.7 (s, C-12), 99.3 (s, C-3), 77.6 (s, C-4), 77.5 (s, C-2), 77.1 (s, Cp), 63.0 (s, C-9), 60.8, 60.6 (s, CH₂), 44.3, 44.3 (s, C-5, C-8), 43.1 (s, C-1), 38.7 (s, C-10), 14.2, 14.0 (s, CH₃) ppm.

IR (KBr): 3079 (w) ν (C-H, arom.), 2980 (m), 2954 (m), 2935 (m) ν (C-H, aliph.), 1727 (ss) ν (C=O), 1634 (m) ν (C=C), 1460 (w) δ (CH₂/CH₃), 1366 (w) δ (CH₃), 1213 (s), 1194 (s) ν (C-O) cm⁻¹.

CHN-Analyse [%]: Ber.: C: 63.31 H: 6.47
für C₂₃H₂₈FeO₄ + 1/14 NaPF₆
Gef.: C: 63.34 H: 6.38

EI-MS (m/z, (%)): 424 (100) [M⁺], 358 (6) [M-Cp⁺], 317 (42) [M-Cp-CH₂CHCH₂⁺], 225 (44) [CpFeC₈H₈⁺], 199 (22) [C(CO₂Et)₂CH₂CHCH₂⁺], 121 (37) [CpFe⁺], 56 (4) [Fe⁺], 41 (3) [CH₂CHCH₂⁺].

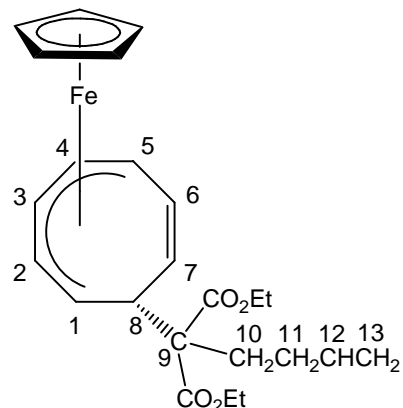
(η⁵-Cyclopentadienyl)[1,2,3,4,5-η-8-exo-(1',1'-diethoxycarbonyl-4'-penten-1'-yl)cyclo-octatrien-6-yl]eisen(II) (2b)

Summenformel: C₂₄H₃₀FeO₄ (438.35)

Schmelzpunkt: 43 °C

Eigenschaften: Orangefarbener Feststoff.

Löslich in Hexan, gut löslich in Benzol.



¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 5.89 (m, ³J_{12,11} = 10.7 Hz, ³J_{12,13} = 10.2 Hz, 1 H, 12-H), 5.69 (m, 2 H, 6-H, 7-H), 5.42 (t', ³J_{3,2} = ³J_{3,4} = 6.4 Hz, 1 H, 3-H), 5.06 (m, ³J_{13,12} = 10.2 Hz, 2 H, 13-H), 4.29 (dd, ³J_{4,3} = 6.4 Hz, 1 H, 4-H), 4.15 (dd, ³J_{2,3} = 6.4 Hz, 1 H, 2-H), 4.01 (dq, ³J_{CH₂,CH₃} = 7.1 Hz, 4 H, CH₂), 3.93 (m, 1 H, 1-H), 3.91 (s, 5 H, Cp), 3.86 (m, 1 H, 8-H), 3.49 (dd, 1 H, 5-H), 2.49–2.19 (m, ³J_{11,12} = 10.7 Hz, 4 H, 10-H, 11-H), 0.94 (t, ³J_{CH₃,CH₂} = 7.1 Hz, 3 H, CH₃), 0.90 (t, ³J_{CH₃,CH₂} = 7.1 Hz, 3 H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆): δ = 171.6, 170.4 (s, C=O), 138.9 (s, C-12), 127.4 (s, C-6), 127.1 (s, C-7), 114.9 (s, C-13), 99.2 (s, C-3), 77.7 (s, C-2), 77.6 (s, C-4), 77.1 (s, Cp), 62.7 (s, C-9), 60.9, 60.5 (s, CH₂), 45.0 (s, C-1), 44.1 (s, C-5), 43.4 (s, C-8), 33.6 (s, C-10), 30.3 (s, C-11), 14.1, 14.0 (s, CH₃) ppm.

IR (KBr): 3078 (w) ν(C-H, arom.), 2979 (m), 2952 (m) ν(C-H, aliph.), 1732 (ss) ν(C=O), 1640 (m) ν(C=C), 1445 (m) δ(CH₂/CH₃), 1366 (m) δ(CH₃), 1298 (m), 1243 (s), 1208 (s), 1111 (s) ν(C-O) cm⁻¹.

CHN-Analyse [%]: Ber.: C: 65.76 H: 6.90

Gef.: C: 65.45 H: 6.87

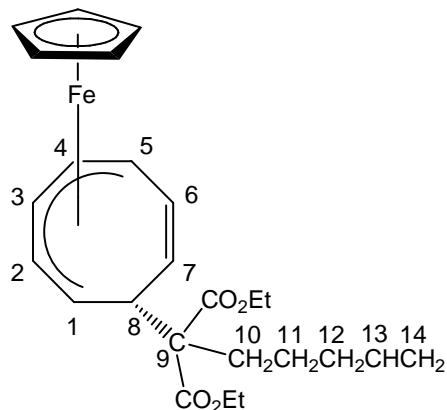
EI-MS (m/z, (%)): 438 (82) [M⁺], 393 (1) [M-OEt⁺], 293 (100) [CpFeC₈H₉CCH₂CH₂CHCH₂⁺], 225 (63) [CpFeC₈H₈⁺], 199 (29) [CpFeC₆H₆⁺], 160 (20) [FeC₈H₈⁺], 121 (55) [CpFe⁺], 55 (8) [CH₂CH₂CHCH₂⁺].

(η^5 -Cyclopentadienyl)[1,2,3,4,5- η -8-exo-(1',1'-diethoxycarbonyl-5'-hexen-1'-yl)cyclo-octatrien-6-yl]eisen(II) (2c)

Summenformel: C₂₅H₃₂FeO₄ (452.37)

Eigenschaften: Orangefarbenes Öl.

Löslich in Hexan, gut löslich in Benzol.



¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 5.81 (m, $^3J_{13,12}$ = 6.8 Hz, $^3J_{13,14}$ = 10.1 Hz, 1 H, 13-H), 5.71 (m, $^3J_{6,5}$ = 6.0 Hz, 2 H, 6-H, 7-H), 5.44 (t, $^3J_{3,2}$ = $^3J_{3,4}$ = 6.4 Hz, 1 H, 3-H), 5.01 (m, $^3J_{14,13}$ = 10.1 Hz, 2 H, 14-H), 4.30 (dd, $^3J_{4,3}$ = 6.4 Hz, $^3J_{4,5}$ = 6.0 Hz, 1 H, 4-H), 4.19 (dd, $^3J_{2,3}$ = 6.4 Hz, $^3J_{2,1}$ = 6.8 Hz, 1 H, 2-H), 4.03 (dq, $^3J_{\text{CH}_2,\text{CH}_3}$ = 7.1 Hz, 4 H, CH₂), 3.96 (m, 1 H, 1-H), 3.93 (s, 5 H, Cp), 3.87 (m, 1 H, 8-H), 3.50 (dd, $^3J_{5,4}$ = $^3J_{5,6}$ = 6.0 Hz, 1 H, 5-H), 2.31 (m, $^3J_{10,11}$ = 5.3 Hz, 2 H, 10-H), 2.18 (m, $^3J_{12,11}$ = $^3J_{12,13}$ = 6.8 Hz, 2 H, 12-H), 1.65 (m, $^3J_{11,10}$ = 5.3 Hz, $^3J_{11,12}$ = 6.8 Hz, 2 H, 11-H), 0.96 (t, $^3J_{\text{CH}_3,\text{CH}_2}$ = 7.1 Hz, 3 H, CH₃), 0.91 (t, $^3J_{\text{CH}_3,\text{CH}_2}$ = 7.1 Hz, 3 H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆): δ = 171.7, 170.6 (s, C=O), 138.7 (s, C-13), 127.3, 127.2 (s, C-6, C-7), 115.0 (s, C-14), 99.2 (s, C-3), 77.7 (s, C-2), 77.6 (s, C-4), 77.1 (s, Cp), 62.9 (s, C-9), 60.7, 60.5 (s, CH₂), 44.8 (s, C-8), 44.1 (s, C-5), 43.5 (s, C-1), 34.7 (s, C-12), 33.6 (s, C-10), 25.0 (s, C-11), 14.2, 14.0 (s, CH₃) ppm.

IR (KBr): 3077 (w) ν (C-H, arom.), 2979 (m), 2953 (m) ν (C-H, aliph.), 1728 (ss) ν (C=O), 1640 (w) ν (C=C), 1444 (m) δ (CH₂/CH₃), 1367 (m) δ (CH₃), 1298 (m), 1235 (s), 1203 (s), 1111 (m) ν (C-O) cm⁻¹.

CHN-Analyse [%]: Ber.: C: 66.38 H: 7.13

Gef.: C: 66.36 H: 7.03

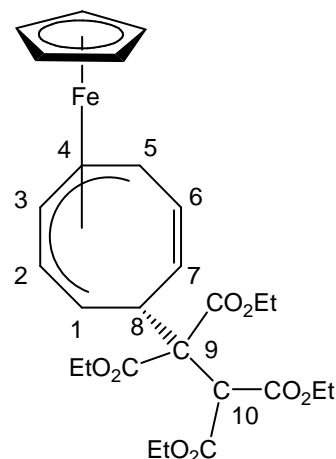
EI-MS (m/z, (%)): 452 (62) [M⁺], 407 (2) [M-OEt⁺], 225 (85) [CpFeC₈H₈⁺], 199 (57) [CpFeC₆H₆⁺], 160 (11) [FeC₈H₈⁺], 121 (100) [CpFe⁺], 56 (13) [Fe⁺].

(η^5 -Cyclopentadienyl)(1,2,3,4,5- η -8-exo-(1',1',2',2'-tetraethoxycarbonyl)ethyl)-cyclooctatrien-6-yl)eisen(II) (2d)

Summenformel: C₂₇H₃₄FeO₈ (542.41)

Eigenschaften: Orangefarbenes Öl.

Löslich in Hexan, gut löslich in Benzol.



¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 5.71 (m, $^3J_{6,5}$ = 6.6 Hz, $^3J_{6,7}$ = 3.8 Hz, 1 H, 6-H), 5.55 (m, $^3J_{7,6}$ = 3.8 Hz, 1 H, 7-H), 5.39 (t', $^3J_{3,2}$ = 6.6 Hz, $^3J_{3,4}$ = 6.3 Hz, 1 H, 3-H), 4.94 (s, 1 H, 10-H), 4.35 (m, $^3J_{1,2}$ = 4.5 Hz, 1 H, 1-H), 4.28 (m, $^3J_{4,3}$ = 6.3 Hz, 2 H, 4-H, 8-H), 4.18–3.78 (m, $^3J_{\text{CH}_2,\text{CH}_3}$ = 7.1 Hz, 9 H, 2-H, 4 x CH₂), 4.01 (s, 5 H, Cp), 3.45 (m, $^3J_{5,6}$ = 6.6 Hz, 1 H, 5-H), 1.04 (dt, $^3J_{\text{CH}_3,\text{CH}_2}$ = 7.1 Hz, 6 H, 2 x CH₃), 1.00 (t, $^3J_{\text{CH}_3,\text{CH}_2}$ = 7.1 Hz, 3 H, CH₃), 0.91 (t, $^3J_{\text{CH}_3,\text{CH}_2}$ = 7.1 Hz, 3 H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆): δ = 169.8, 169.6, 168.4, 168.1 (s, C=O), 128.7 (s, C-6), 126.2 (s, C-7), 99.4 (s, C-3), 77.6 (s, C-4), 77.3 (s, Cp), 77.2 (s, C-2), 64.7 (s, C-9), 61.6, 61.4, 61.2, 61.1 (s, CH₂), 55.5 (s, C-10), 44.7 (s, C-8), 44.1 (s, C-5), 43.4 (s, C-1), 14.0, 13.9, 13.8 (s, CH₃) ppm.

IR (KBr): 3095 (w) ν (C-H, arom.), 2982 (s) ν (C-H, aliph.), 1732 (ss) ν (C=O), 1641 (w) ν (C=C), 1465 (m), 1445 (m) δ (CH₂/CH₃), 1368 (s) δ (CH₃), 1313 (s), 1234 (ss), 1176 (s), 1157 (s), 1111 (s), 1033 (s) ν (C-O) cm⁻¹.

CHN-Analyse [%]: Ber.: C: 59.79 H: 6.32

Gef.: C: 59.88 H: 6.92

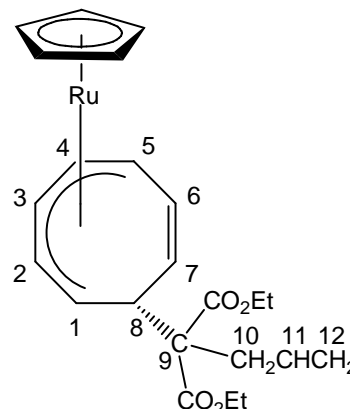
EI-MS (m/z, (%)): 542 (29) [M⁺], 496 (5) [M-CH₃CH₂O⁺], 476 (17) [M-Cp⁺], 383 (4) [M-CH(CO₂CH₂CH₃)₂⁺], 362 (80) [M-(CH₃CH₂O)₄⁺], 316 (10) [C(CO₂CH₂CH₃)₂CH(CO₂CH₂CH₃)₂⁺], 273 (58) [CH(CO₂CH₂CH₃)₂CH(CO₂CH₂CH₃)₂-OCH₂CH₃⁺], 225 (80) [CpFeC₈H₈⁺], 199 (100) [CpFeC₆H₆⁺], 173 (45) [CH₂CH(CO₂CH₂CH₃)₂⁺], 121 (95) [CpFe⁺], 99 (54) [CHCHCO₂CH₂CH₃⁺], 56 (14) [Fe⁺].

(η^5 -Cyclopentadienyl)[1,2,3,4,5- η -8-exo-(1',1'-diethoxycarbonyl-3'-buten-1'-yl)cyclo-octatrien-6-yl]ruthenium(II) (2e)

Summenformel: C₂₃H₂₈O₄Ru (469.54)

Eigenschaften: Gelbes Öl.

Löslich in Hexan, gut löslich in Benzol.



¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 6.19 (m, ³J_{11,10} = 6.6 Hz, ³J_{11,12} = 10.1 Hz, 1 H, 11-H), 5.85 (m, ³J_{6,5} = 5.0 Hz, 2 H, 6-H, 7-H), 5.55 (t, ³J_{3,2} = ³J_{3,4} = 5.8 Hz, 1 H, 3-H), 5.08 (m, ³J_{12,11} = 10.1 Hz, 2 H, 12-H), 4.48 (s, 5 H, Cp), 4.42 (m, ³J_{2,3} = ³J_{4,3} = 5.8 Hz, 2 H, 2-H, 4-H), 4.01 (q, ³J_{CH₂,CH₃} = 7.1 Hz, 4 H, CH₂), 3.94 (m, 1 H, 1-H), 3.72 (m, 1 H, 8-H), 3.68 (m, ³J_{5,6} = 5.0 Hz, 1 H, 5-H), 3.09 (m, ³J_{10,11} = 6.6 Hz, 2 H, 10-H), 0.94 (dt, ³J_{CH₃,CH₂} = 7.1 Hz, 6 H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆): δ = 171.2, 170.3 (s, C=O), 135.3 (s, C-11), 128.1 (s, C-6), 127.2 (s, C-7), 117.8 (s, C-12), 99.3 (s, C-3), 79.7 (s, Cp), 76.6 (s, C-2), 76.1 (s, C-4), 62.9 (s, C-9), 60.8, 60.7 (s, CH₂), 43.9 (s, C-5), 40.3 (s, C-8), 38.7 (s, C-10), 38.6 (s, C-1), 14.3, 14.2 (s, CH₃) ppm.

IR (KBr): 3077 (w) ν (C-H, arom.), 2980 (s) ν (C-H, aliph.), 1728 (ss) ν (C=O), 1638 (w) ν (C=C), 1444 (m) δ (CH₂/CH₃), 1288 (m), 1214 (ss), 1136 (m), 1102 (m) ν (C-O) cm⁻¹.

CHN-Analyse [%]: Ber.: C: 58.83 H: 6.01

Gef.: C: 58.75 H: 6.11

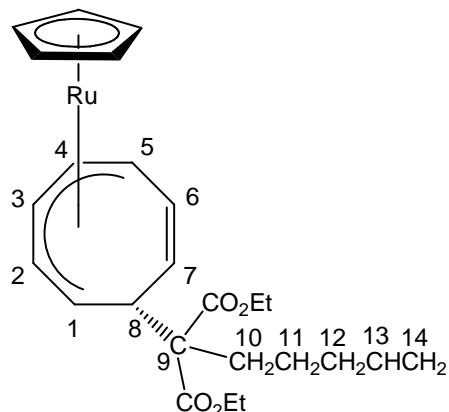
EI-MS (m/z, (%)): 469 (62) [M⁺], 443 (86) [M-C₂H₂⁺], 397 (14) [M-COOC₂H₅⁺], 323 (7) [M-(COOC₂H₅)₂⁺], 271 (79) [CpRuC₈H₈⁺], 245 (100) [CpRuC₆H₆⁺], 204 (4) [RuC₈H₈⁺], 167 (40) [CpRu⁺].

(η^5 -Cyclopentadienyl)[1,2,3,4,5- η -8-exo-(1',1'-diethoxycarbonyl-5'-hexen-1'-yl)cyclo-octatrien-6-yl]ruthenium(II) (2f)

Summenformel: C₂₅H₃₂O₄Ru (497.60)

Eigenschaften: Gelb-braunes Öl.

Löslich in Hexan, gut löslich in Benzol.



¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 5.81 (m, ³J_{13,14} = 10.1 Hz, 3 H, 6-H, 7-H, 13-H), 5.59 (t, 1 H, 3-H), 4.99 (m, ³J_{14,13} = 10.1 Hz, 2 H, 14-H), 4.50 (s, 5 H, Cp), 4.46 (m, 2 H, 2-H, 4-H), 3.99 (m, ³J_{CH₂,CH₃} = 7.1 Hz, 4 H, CH₂), 3.95 (m, 1 H, 1-H), 3.74 (m, 1 H, 8-H), 3.68 (m, 1 H, 5-H), 2.34 (m, 2 H, 10-H), 2.08 (m, 2 H, 12-H), 1.67 (m, 2 H, 11-H), 0.96 (dt, ³J_{CH₃,CH₂} = 7.1 Hz, 6 H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆): δ = 171.7, 170.7 (s, C=O), 138.7 (s, C-13), 128.3 (s, C-6), 127.1 (s, C-7), 115.0 (s, C-14), 99.2 (s, C-3), 79.7 (s, Cp), 76.8, 76.0 (s, C-2, C-4), 62.8 (s, C-9), 60.7, 60.6 (s, CH₂), 44.4 (s, C-5), 40.1 (s, C-8), 38.9 (s, C-1), 34.7 (s, C-12), 33.6 (s, C-10), 25.1 (s, C-11), 14.2, 14.1 (s, CH₃) ppm.

IR (KBr): 3078 (w) ν (C-H, arom.), 2979 (m), 2953 (m) ν (C-H, aliph.), 1729 (ss) ν (C=O), 1640 (w) ν (C=C), 1462 (w), 1444 (w) δ (CH₂/CH₃), 1297 (m), 1238 (s), 1202 (s), 1184 (s), 1103 (m) ν (C-O) cm⁻¹.

CHN-Analyse [%]: Ber.: C: 60.34 H: 6.48

Gef.: C: 60.50 H: 6.75

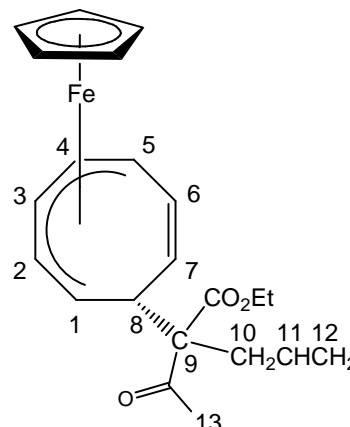
EI-MS (m/z, (%)): 496 (44) [M⁺], 470 (67) [M-C₂H₂⁺], 425 (12) [M-CO₂Et⁺], 271 (100) [CpRuC₈H₈⁺], 245 (93) [CpRuC₆H₆⁺], 167 (39) [CpRu⁺], 137 (15) [C(CO₂Et)(CO)(CH₂)₃CHCH₂⁺], 108 (12) [C₈H₉⁺].

(η^5 -Cyclopentadienyl)[1,2,3,4,5- η -8-exo-(1'-acetyl-1'-ethoxycarbonyl-3'-buten-1'-yl)-cyclooctatrien-6-yl]eisen(II) (2g**)**

Summenformel: C₂₂H₂₆FeO₃ (394.29)

Eigenschaften: Orangefarbenes Öl.

Löslich in Hexan, gut löslich in Benzol.



¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 6.14, 5.94 (m, ³J_{11,12} = 10.1 Hz, 1 H, 11-H), 5.74, 5.68 (ddd, ³J_{6,7} = 10.3 Hz, 1 H, 6-H), 5.54, 5.52 (ddd, ³J_{7,6} = 10.3 Hz, 1 H, 7-H), 5.37 (m, ³J_{3,2} = ³J_{3,4} = 8.9 Hz, 1 H, 3-H), 5.08 (m, ³J_{12,11} = 10.1 Hz, 2 H, 12-H), 4.26, 4.23 (ddd, ³J_{4,3} = 8.9 Hz, 1 H, 4-H), 4.09, 4.04 (ddd, ³J_{2,3} = 8.9 Hz, 1 H, 2-H), 3.90, 3.87 (s, 5 H, Cp), 3.85 (q, ³J_{CH₂,CH₃} = 7.1 Hz, 2 H, CH₂), 3.71 (m, 1 H, 1-H), 3.62 (m, 1 H, 8-H), 3.43 (m, 1 H, 5-H), 2.85, 2.81 (m, 2 H, 10-H), 2.02, 1.79 (s, 3 H, 13-H), 0.88, 0.83 (t, ³J_{CH₃,CH₂} = 7.1 Hz, 3 H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆): δ = 203.8, 203.5 (s, C=O), 171.9 (s, C=O), 135.6, 135.1 (s, C-11), 129.2, 128.9 (s, C-6), 126.9, 126.7 (s, C-7), 117.7, 117.7 (s, C-12), 99.4, 99.2 (s, C-3), 77.7, 77.6 (s, C-4), 77.5, 77.3 (s, C-2), 77.2, 77.1 (s, Cp), 68.6 (s, C-9), 60.6, 60.5 (s, CH₂), 45.0, 44.0 (s, C-1), 43.9, 43.1 (s, C-8), 43.9, 39.6 (s, C-5), 39.6, 37.2 (s, C-10), 30.3, 28.1 (s, C-13), 14.1, 13.9 (s, CH₃) ppm.

IR (KBr): 3078 (w) ν (C-H, arom.), 2953 (s), 2925 (ss) ν (C-H, aliph.), 1707 (ss) ν (C=O), 1639 (m) ν (C=C), 1455 (m) δ (CH₂/CH₃), 1208 (ss), 1129 (m), 1112 (m) ν (C-O) cm⁻¹.

CHN-Analyse [%]: Ber.: C: 67.02 H: 6.65

Gef.: C: 66.58 H: 6.72

EI-MS (m/z, (%)): 394 (37) [M⁺], 354 (23) [M-C₃H₄⁺], 351 (13) [M-COCH₃⁺], 328 (49) [M-Cp-H⁺], 287 (58) [M-Cp-C₃H₆⁺], 241 (40) [M-Cp-COCH₃-OCH₂CH₃⁺], 225 (40) [CpFeC₈H₈⁺], 199 (52) [CpFeC₆H₆⁺], 121 (100) [CpFe⁺], 43 (61) [COCH₃⁺].

Komplexierungsversuche von **2g mit Eu[tfc]₃:**

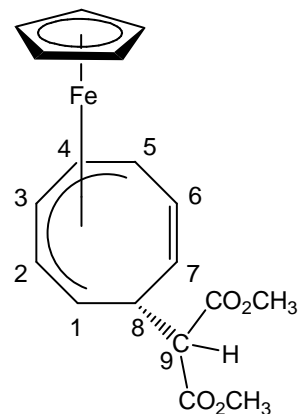
In einem NMR-Röhrchen wurden 8.0 mg (20 μ mol) **2g** in Benzol-d₆ gelöst. Dazu wird eine kontinuierlich steigende Menge Eu[tfc]₃ (2, 4, 5, 6, 7, 8, 9 mg) gegeben und das Komplexierungsverhalten von **2g** mit Eu[tfc]₃ ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht.

(η^5 -Cyclopentadienyl)[1,2,3,4,5- η -8-exo-(1',1'-dimethoxycarbonylmethyl)cyclooctatrien-6-yl]eisen(II) (2h)

Summenformel: C₁₈H₂₀FeO₄ (356.20)

Eigenschaften: Orangefarbenes Öl.

Löslich in Hexan, gut löslich in Benzol.



¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 5.79 (m, 1 H, 6-H), 5.40 (m, 2 H, 3-H, 7-H), 4.30 (dd, 1 H, 4-H), 4.07 (m, 2 H, 1-H, 2-H), 3.87 (s, 5 H, Cp), 3.81 (m, 1 H, 8-H), 3.51 (m, 1 H, 5-H), 3.41 (s, 3 H, CH₃), 3.24 (s, 3 H, CH₃), 3.10 (m, 1 H, 9-H) ppm.

8.3 Darstellung der protonierten Komplexe 3a–g

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Der Neutralkomplex **2a–h** wird in Diethylether gelöst, bei -78 °C langsam mit einer äquivalenten 54%-igen Tetrafluoroborsäurelösung in Diethylether versetzt und für 30 Minuten bei -78 °C gerührt. Nach dem Erwärmen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur scheidet sich das Produkt als farbiges Öl oder farbiger Feststoff ab. Das Lösungsmittel wird dekantiert und das Produkt wiederholt mit Diethylether gewaschen. Abschließend wird das Produkt im Hochvakuum getrocknet.

Tabelle 30: Übersicht der protonierten Komplexe 3a–g

Produkt	Edukt	2		Ausbeute	
		mg (mmol)	Nu ¹	mg (mmol)	%
3a	2a	361 (0.850)	C(CO ₂ Et) ₂ CH ₂ CHCH ₂	429 (0.838)	99
3b	2b	264 (0.560)	C(CO ₂ Et) ₂ (CH ₂) ₂ CHCH ₂	292 (0.555)	99
3c	2c	232 (0.512)	C(CO ₂ Et) ₂ (CH ₂) ₃ CHCH ₂	268 (0.496)	97
3d	2d	354 (0.653)	(EtO ₂ C) ₂ CCH(CO ₂ Et) ₂	397 (0.630)	97
3e	2e	521 (1.11)	C(CO ₂ Et) ₂ CH ₂ CHCH ₂	517 (0.928)	84
3f	2f	333 (0.669)	C(CO ₂ Et) ₂ (CH ₂) ₃ CHCH ₂	339 (0.580)	87
3g	2h	220 (0.616)	CH(CO ₂ CH ₃) ₂	263 (0.592)	96

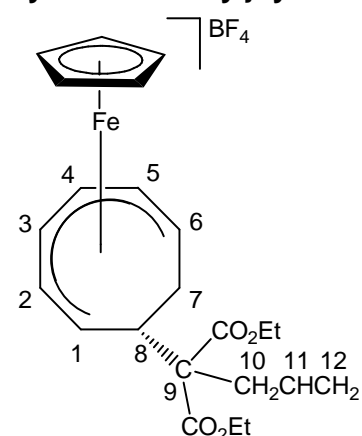
[(η^5 -Cyclopentadienyl)(1,2,3,4,5,6- η -8-*exo*-{1',1'-diethoxycarbonyl-3'-buten-1'-yl})cyclo-octa-1,3,5-trien]eisen(II)]tetrafluoroborat (3a**)**

Summenformel: C₂₃H₂₉BF₄FeO₄ (512.13)

Schmelzpunkt: 107 °C

Eigenschaften: Roter Feststoff.

Löslich in THF, gut löslich in Aceton.



¹H-NMR (400 MHz, CD₃C(O)CD₃): δ = 7.14 (dd, ³J_{4,5} = 7.8 Hz, 1 H, 4-H), 7.02 (m, 1 H, 1-H), 6.92 (t, 1 H, 3-H), 6.70 (dd, ³J_{5,4} = 7.8 Hz, ³J_{5,6} = 7.1 Hz, 1 H, 5-H), 5.88–5.70 (m, ³J_{6,5} = 7.1 Hz, ³J_{11,10} = 7.3 Hz, 3 H, 2-H, 6-H, 11-H), 5.32 (s, 5 H, Cp), 5.21 (dd, 2 H, 12-H), 4.20–4.08 (m, ³J_{8,7*exo*} = 11.8 Hz, ³J_{CH₂,CH₃} = 7.1 Hz, 5 H, 8-H, CH₂), 2.85–2.49 (m, ³J_{10,11} = 7.3 Hz, 2 H,

10-H), 1.48 (m, 1 H, 7_{endo-H}), 1.21 (dt, $^3J_{CH_3,CH_2} = 7$ Hz, 6 H, CH₃), -1.78 (ddd, $^3J_{7_{exo,8}} = 11.8$ Hz, 1 H, 7_{exo-H}) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CD₃C(O)CD₃): δ = 169.9, 169.8 (s, C=O), 133.3 (s, C-11), 119.8 (s, C-12), 105.0 (s, C-3), 97.8 (s, C-4), 95.1 (s, C-5), 93.2 (s, C-1), 90.4 (s, C-2), 86.5 (s, C-6), 83.1 (s, Cp), 63.4 (s, C-9), 62.0, 61.9 (s, CH₂), 53.7 (s, C-8), 38.7 (s, C-10), 26.0 (s, C-7), 14.4, 14.3 (s, CH₃) ppm.

IR (KBr): 3115 (w) ν(C-H, arom.), 2976 (w), 2940 (w) ν(C-H, aliph.), 1743 (m), 1722 (s) ν(C=O), 1639 (w) ν(C=C), 1460 (w), 1430 (w), 1420 (w) δ(CH₂/CH₃), 1270 (m), 1226 (m) ν(C-O), 1050 (ss, br) ν(BF₄⁻) cm⁻¹.

CHN-Analyse [%]: Ber.: C: 53.89 H: 5.71

Gef.: C: 53.80 H: 5.69

FAB-MS (m/z, (%)): 425 (100) [M⁺_{Kation}], 937 (2) [2M⁺BF₄⁻].

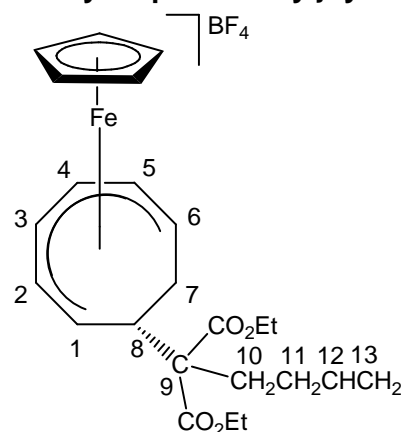
[(η⁵-Cyclopentadienyl)(1,2,3,4,5,6-η-8-exo-{1',1'-diethoxycarbonyl-4'-penten-1'-yl})cycloocta-1,3,5-trien]eisen(II)tetrafluoroborat (3b)

Summenformel: C₂₄H₃₁BF₄FeO₄ (526.16)

Eigenschaften: Orange-braunes Öl.

Löslich in THF, gut löslich in Aceton.

Hygroskopisch.



¹H-NMR (400 MHz, CD₃C(O)CD₃): δ = 7.14 (m, 1 H, 4-H), 7.01 (m, 1 H, 1-H), 6.92 (t, 1 H, 3-H), 6.70 (m, 1 H, 5-H), 5.83 (m, 1 H, 12-H), 5.76 (m, $^3J_{6,7_{exo}} = 10.6$ Hz, 2 H, 2-H, 6-H), 5.32 (s, 5 H, Cp), 5.02 (m, 2 H, 13-H), 4.26 (m, 1 H, 8-H), 4.14 (m, $^3J_{CH_2,CH_3} = 7.1$ Hz, 4 H, CH₂), 1.97 (m, 4 H, 10-H, 11-H), 1.44 (m, 1 H, 7_{endo-H}), 1.22 (dt, $^3J_{CH_3,CH_2} = 7.1$ Hz, 6 H, CH₃), -1.78 (m, $^3J_{7_{exo,6}} = 10.6$ Hz, 1 H, 7_{exo-H}) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CD₃C(O)CD₃): δ = 170.2 (s, C=O), 138.4 (s, C-12), 115.6 (s, C-13), 104.9 (s, C-3), 97.8 (s, C-4), 95.0 (s, C-5), 93.4 (s, C-1), 90.3 (s, C-2), 86.4 (s, C-6), 83.1 (s, Cp), 63.4 (s, C-9), 62.0, 61.9 (s, CH₂), 54.0 (s, C-8), 33.8 (s, C-10, C-11), 26.0 (s, C-7), 14.3 (s, CH₃) ppm.

IR (KBr): 3115 (w) ν (C-H, arom.), 2981 (w), 2940 (w) ν (C-H, aliph.), 1721 (s) ν (C=O), 1641 (w) ν (C=C), 1449 (w), 1431 (w), 1419 (w) δ (CH₂/CH₃), 1272 (m), 1219 (m) ν (C-O), 1054 (ss, br) ν (BF₄⁻) cm⁻¹.

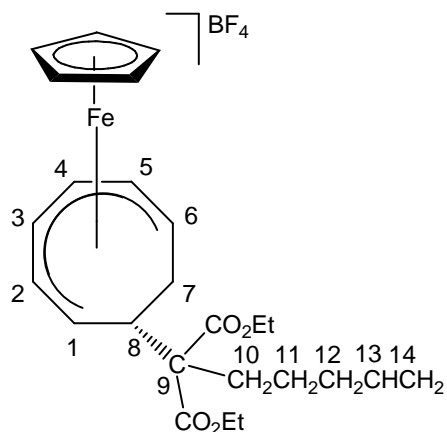
CHN-Analyse [%]: Ber.: C: 53.86 H: 6.03
für C₂₄H₃₁BF₄FeO₄ + 0.5 H₂O
Gef.: C: 53.54 H: 5.93

FAB-MS (m/z, (%)): 439 (100) [M⁺_{Kation}].

[(η^5 -Cyclopentadienyl)(1,2,3,4,5,6- η -8-*exo*-{1',1'-diethoxycarbonyl-5'-hexen-1'-yl})cycloocta-1,3,5-trien]eisen(II)]tetrafluoroborat (3c**)**

Summenformel: C₂₅H₃₃BF₄FeO₄ (540.19)

Eigenschaften: Rot-brauner Feststoff.
Löslich in THF, gut löslich in Aceton.
Sehr hygroskopisch.



¹H-NMR (400 MHz, CD₃C(O)CD₃): δ = 7.13 (dd, ³J_{4,5} = 7.4 Hz, 1 H, 4-H), 7.00 (m, 1 H, 1-H), 6.91 (t, 1 H, 3-H), 6.69 (dd, ³J_{5,4} = 7.4 Hz, 1 H, 5-H), 5.81 (m, ³J_{13,14} = 10.3 Hz, 1 H, 13-H), 5.74 (m, ³J_{6,7*exo*} = 10.5 Hz, 2 H, 2-H, 6-H), 5.30 (s, 5 H, Cp), 4.99 (m, ³J_{14,13} = 10.3 Hz, 2 H, 14-H), 4.24 (dt, ³J_{8,7*exo*} = 13.7 Hz, 1 H, 8-H), 4.13 (m, ³J_{CH₂,CH₃} = 7.1 Hz, 4 H, CH₂), 2.06 (m, 2 H, 10-H), 1.75 (m, ³J_{12,11} = 7.3 Hz, 2 H, 12-H), 1.43 (m, ²J_{7*endo*,7*exo*} = 12.4 Hz, ³J_{11,12} = 7.3 Hz, 3 H, 7_{*endo*}-H, 11-H), 1.21 (dt, ³J_{CH₃,CH₂} = 7.1 Hz, 6 H, CH₃), -1.81 (ddd, ³J_{7*exo*,6} = 10.5 Hz, ²J_{7*exo*,7*endo*} = 12.4 Hz, ³J_{7*exo*,8} = 13.7 Hz, 1 H, 7_{*exo*}-H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CD₃C(O)CD₃): δ = 170.4, 170.3 (s, C=O), 139.0 (s, C-13), 115.5 (s, C-14), 104.9 (s, C-3), 97.8 (s, C-4), 95.0 (s, C-5), 93.8 (s, C-1), 90.4 (s, C-2), 86.4 (s, C-6), 83.1 (s, Cp), 63.7 (s, C-9), 61.9, 61.8 (s, CH₂), 53.9 (s, C-8), 34.4 (s, C-12), 33.9 (s, C-10), 26.0 (s, C-7), 24.2 (s, C-11), 14.4, 14.3 (s, CH₃) ppm.

IR (KBr): 3116 (m) ν (C-H, arom.), 2980 (w), 2940 (w) ν (C-H, aliph.), 1723 (s) ν (C=O), 1640 (m) ν (C=C), 1455 (w), 1431 (w), 1420 (w) δ (CH₂/CH₃), 1369 (w) δ (CH₃), 1297 (m), 1256 (s), 1212 (s) ν (C-O), 1055 (ss) ν (BF₄⁻) cm⁻¹.

CHN-Analyse [%]: Ber.: C: 54.32 H: 6.27
für $C_{25}H_{33}BF_4FeO_4 + 0.7 H_2O$
Gef.: C: 54.32 H: 6.17

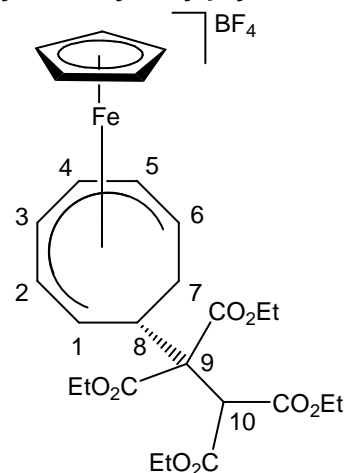
FAB-MS (m/z (%)): 425 (53) [$M^+ - C_2H_4$ Kation], 453 (100) [M^+ Kation].

[(η^5 -Cyclopentadienyl)(1,2,3,4,5,6- η -8-exo-{1',1',2',2'-tetraethoxycarbonyl}ethyl)cycloocta-1,3,5-trien)eisen(II)]tetrafluoroborat (3d)

Summenformel: $C_{27}H_{35}BF_4FeO_8$ (630.22)

Eigenschaften: Braunes Öl.

Löslich in THF, gut löslich in Aceton.



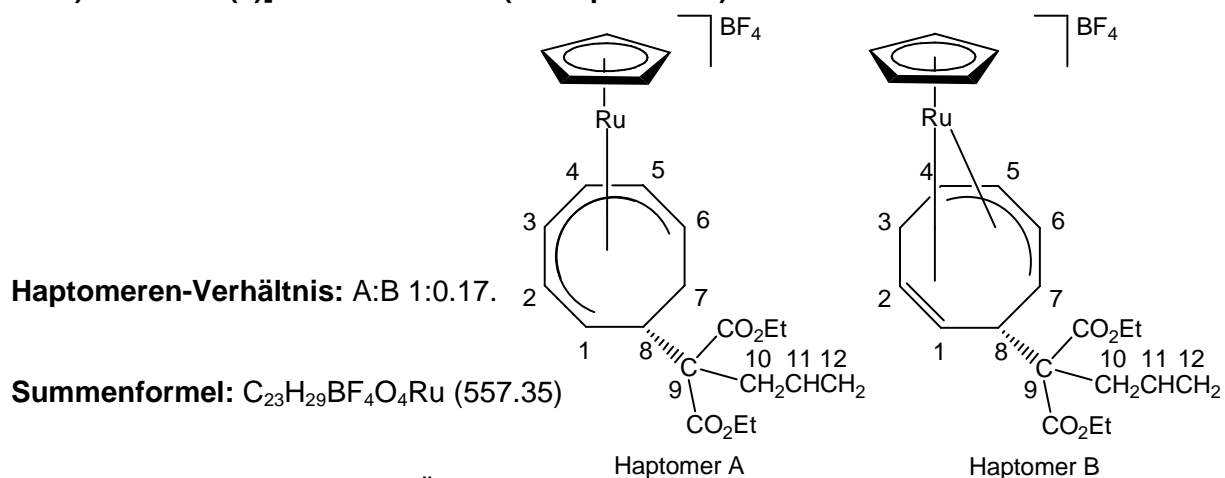
1H -NMR (400 MHz, $CD_3C(O)CD_3$): δ = 7.17 (m, 1 H, 4-H), 7.10 (m, 1 H, 1-H), 6.96 (t, $^3J_{3,2}$ = 9.3 Hz, 1 H, 3-H), 6.74 (m, 1 H, 5-H), 5.78 (m, $^3J_{2,3}$ = 9.3 Hz, 1 H, 2-H), 5.67 (m, $^3J_{6,7exo}$ = 10.5 Hz, 1 H, 6-H), 5.33 (s, 5 H, Cp), 4.27 (m, 1 H, 8-H), 4.20 (m, $^3J_{CH_2,CH_3}$ = 7.1 Hz, 8 H, CH_2), 3.76 (s, 1 H, 10-H), 1.32 (m, 1 H, 7_{endo} -H), 1.26 (m, $^3J_{CH_3,CH_2}$ = 7.1 Hz, 12 H, CH_3), -1.50 (m, $^3J_{7exo,6}$ = 10.5 Hz, 1 H, 7_{exo} -H).

^{13}C -NMR (100 MHz, $CD_3C(O)CD_3$): δ = 168.2, 167.5, 167.3 (s, C=O), 105.0 (s, C-3), 98.1 (s, C-4), 95.1 (s, C-5), 92.9 (s, C-1), 90.3 (s, C-2), 85.0 (s, C-6), 83.3 (s, Cp), 63.7 (s, C-9), 62.7, 62.5, 62.5, 62.4 (s, CH_2), 56.6 (s, C-10), 54.0 (s, C-8), 26.3 (s, C-7), 14.3, 14.2, 14.1, 14.1 (s, CH_3).

IR (KBr): 3115 (w) ν (C-H, arom.), 2985 (m), 2941 (w) ν (C-H, aliph.), 1732 (ss) ν (C=O), 1633 (w) ν (C=C), 1466 (m), 1448 (m), 1431 (w), 1420 (w) δ (CH_2/CH_3), 1300 (s), 1261 (s), 1223 (s) ν (C-O), 1034 (ss, br) ν (BF_4^-) cm^{-1} .

CHN-Analyse [%]: Ber.: C: 51.46 H: 5.60
Gef.: C: 51.03 H: 6.16

[[η^5 -Cyclopentadienyl](1,2,3,4,5,6- η -8-*exo*-{1',1'-diethoxycarbonyl-3'-buten-1'-yl})cycloocta-1,3,5-trien)ruthenium(II)]tetrafluoroborat (3e Haptomer A) und [[η^5 -Cyclopentadienyl](1,2- η :4,5,6,7- η -8-*exo*-{1',1'-diethoxycarbonyl-3'-buten-1'-yl})cycloocta-1,4,6-trien)ruthenium(II)]tetrafluoroborat (3e Haptomer B)



Eigenschaften: Gelb-braunes Öl.

Löslich in Dichlormethan, gut löslich in Aceton.

Haptomer A

¹H-NMR (400 MHz, CD₃C(O)CD₃): δ = 6.90 (t', ³J_{3,2} = ³J_{3,4} = 8.3 Hz, 1 H, 3-H), 6.78 (m, ³J_{4,3} = ³J_{4,5} = 8.3 Hz, 1 H, 4-H), 6.23 (m, ³J_{5,4} = 8.3, 2 H, 1-H, 5-H), 5.77 (m, ³J_{11,12} = 10.1 Hz, 1 H, 11-H), 5.65 (s, 5 H, Cp), 5.48 (m, ³J_{2,3} = 8.3 Hz, 1 H, 2-H), 5.34 (m, 1 H, 6-H), 5.18 (m, ³J_{12,11} = 10.1 Hz, 2 H, 12-H), 4.15 (m, ³J_{CH₂,CH₃} = 7.1 Hz, 4 H, CH₂), 3.75 (m, 1 H, 8-H), 2.85–2.54 (m, 2 H, 10-H), 1.75 (m, ²J_{7*endo*,7*exo*} = 13.6 Hz, 1 H, 7_{*endo*}-H), 1.23 (m, ³J_{CH₃,CH₂} = 7.1 Hz, 6 H, 2 x CH₃), –0.88 (ddd, ²J_{7*exo*,7*endo*} = 13.6 Hz, ³J_{7*exo*,6} = ³J_{7*exo*,8} = 10.1 Hz, 1 H, 7_{*exo*}-H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CD₃C(O)CD₃): δ = 170.0, 169.9 (s, C=O), 133.3 (s, C-11), 119.7 (s, C-12), 106.1 (s, C-3), 96.5 (s, C-4), 89.7 (s, C-5), 88.3 (s, C-2), 86.7 (s, Cp), 85.3 (s, C-5), 83.0 (s, C-1), 77.5 (s, C-6), 63.3 (s, C-9), 62.0, 62.0 (s, CH₂), 54.8 (s, C-8), 38.9 (s, C-10), 27.2 (s, C-3), 25.4 (s, C-7), 14.3, 14.2 (s, CH₃) ppm.

Haptomer B

¹H-NMR (400 MHz, CD₃C(O)CD₃): δ = 6.16 (m, 2 H, 5-H, 6-H), 5.93 (m, 1 H, 11-H), 5.69 (m, 2 H, 4-H, 7-H), 5.58 (s, 5 H, Cp), 5.06 (m, 2 H, 12-H), 4.43–4.27 (m, ³J_{CH₂,CH₃} = 7.1 Hz, 4 H, CH₂), 3.74 (m, 1 H, 8-H), 3.28 (m, 2 H, 10-H), 2.87 (m, 1 H, 2-H), 2.20 (m, 1 H, 1-H), 1.66 (m, 1 H, 3_{*endo*}-H), 1.33 (dt, ³J_{CH₃,CH₂} = 7.1 Hz, 6 H, 2 x CH₃), –0.24 (m, 1 H, 3_{*exo*}-H) ppm.

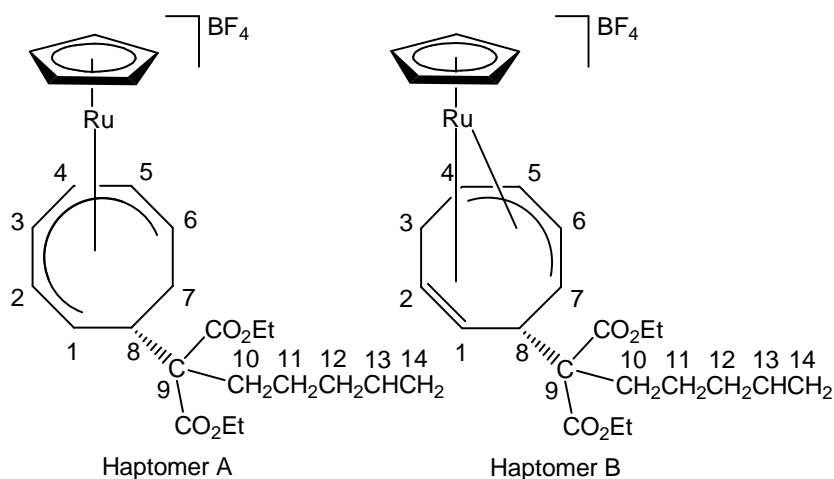
¹³C-NMR (100 MHz, CD₃C(O)CD₃): δ = 169.3 (s, C=O), 132.9 (s, C-11), 121.3 (s, C-12), 87.0 (s, Cp), 64.1 (s, C-9), 62.0 (s, CH₂), 41.6 (s, C-10), 14.2 (s, CH₃) ppm.

IR (KBr): 3115 (w) $\nu(\text{C-H, arom.})$, 2982 (m), 2939 (w) $\nu(\text{C-H, aliph.})$, 1732 (ss) $\nu(\text{C=O})$, 1640 (w) $\nu(\text{C=C})$, 1447 (m), 1416 (m) $\delta(\text{CH}_2/\text{CH}_3)$, 1368 (w) $\delta(\text{CH}_3)$, 1283 (s), 1225 (s) $\nu(\text{C-O})$, 1072 (ss, br) $\nu(\text{BF}_4^-)$ cm^{-1} .

FAB-MS (m/z, (%)): 471 (100) $[\text{M}^+_{\text{kation}}]$.

CHN-Analyse [%]: Ber.: C: 47.06 H: 5.04
für $\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{BF}_4\text{RuO}_4 + 1/2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$
Gef.: C: 47.22 H: 4.85

[(η^5 -Cyclopentadienyl)(1,2,3,4,5,6- η -8-exo-{1',1'-diethoxycarbonyl-5'-hexen-1'-yl}cycloocta-1,3,5-trien)ruthenium(II)]tetrafluoroborat (3f Haptomer A) und [(η^5 -Cyclopentadienyl)(1,2- η :4,5,6,7- η -8-exo-{1',1'-diethoxycarbonyl-5'-hexen-1'-yl}cycloocta-1,4,6-trien)ruthenium(II)]tetrafluoroborat (3f Haptomer B)



Haptomeren-Verhältnis: A:B 1:0.75.

Summenformel: $\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{BF}_4\text{O}_4\text{Ru}$ (585.41)

Eigenschaften: Orange-braunes Öl.

Löslich in Dichlormethan, gut löslich in Aceton.

Haptomer A

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CD}_3\text{C}(\text{O})\text{CD}_3$): $\delta = 6.90$ (m, 1 H, 3-H), 6.77 (m, 1 H, 4-H), 6.22 (m, 2 H, 1-H, 5-H), 5.77 (m, 1 H, 13-H), 5.72 (m, 1 H, 2-H), 5.66 (s, 5 H, Cp), 5.37 (m, 1 H, 6-H), 5.01 (m, 2 H, 14-H), 4.15 (m, 4 H, CH_2), 3.83 (m, 1 H, 8-H), 2.60–2.45 (m, 2 H, 10-H), 2.16 (m, 2 H, 12-H), 1.71 (m, 1 H, 7_{endo} -H), 1.62 (m, 2 H, 11-H), 1.23 (m, 6 H, CH_3), -0.89 (m, 1 H, 7_{exo} -H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CD₃C(O)CD₃): δ = 170.3, 170.3 (s, C=O), 130.8 (s, C-13), 115.5 (s, C-14), 106.0 (s, C-3), 96.5 (s, C-4), 89.7 (s, C-5), 88.2 (s, C-2), 87.0 (s, Cp), 85.1 (s, C-1), 77.5 (s, C-6), 63.9 (s, C-9), 61.9, 61.8 (s, CH₂), 55.0 (s, C-8), 39.5 (s, C-10), 36.9 (s, C-12), 25.5 (s, C-7), 18.1 (s, C-11), 14.3, 14.2 (s, CH₃) ppm.

Haptomer B

¹H-NMR (400 MHz, CD₃C(O)CD₃): δ = 6.22 (m, 2 H, 5-H, 6-H), 5.72 (m, 1 H, 13-H), 5.71 (m, 2 H, 4-H, 7-H), 5.56 (s, 5 H, Cp), 5.03 (m, 2 H, 14-H), 4.43–4.28 (m, 4 H, CH₂), 3.83 (m, 1 H, 8-H), 2.84 (m, 1 H, 2-H), 2.23 (m, 2 H, 10-H), 2.01 (m, 2 H, 12-H), 1.58 (m, 2 H, 11-H), 2.14 (m, 1 H, 1-H), 1.71 (m, 1 H, 3_{endo}-H), 1.32 (m, 6 H, CH₃), –0.16 (m, 1 H, 3_{exo}-H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CD₃C(O)CD₃): δ = 169.8, 169.7 (s, C=O), 130.3 (s, C-13), 115.5 (s, C-14), 86.7 (s, Cp), 69.2 (s, C-9), 63.4, 63.3 (s, CH₂), 55.0 (s, C-8), 39.5 (s, C-10), 36.9, 36.8 (s, C-1, C-2), 25.5 (s, C-3), 18.1 (s, C-11), 14.3, 14.2 (s, CH₃) ppm.

IR (KBr): 3116 (w) ν(C-H, arom.), 2980 (m), 2936 (m) ν(C-H, aliph.), 1723 (ss) ν(C=O), 1639 (w) ν(C=C), 1448 (m), 1416 (m) δ(CH₂/CH₃), 1369 (m) δ(CH₃), 1245 (s) ν(C-O), 1074 (ss, br) ν(BF₄⁻) cm⁻¹.

FAB-MS (m/z, (%)): 499 (100) [M⁺_{Kation}].

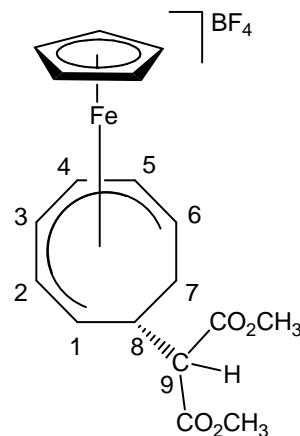
CHN-Analyse [%]: Ber.: C: 50.76 H: 5.63
für C₂₅H₃₃BF₄RuO₄ + 1/10 CH₂Cl₂
Gef.: C: 50.43 H: 5.65

[(η^5 -Cyclopentadienyl)(1,2,3,4,5,6- η -8-exo-{1',1'-dimethoxycarbonylmethyl}cycloocta-1,3,5-trien)eisen(II)]tetrafluoroborat (3g)

Summenformel: C₁₈H₂₁BF₄FeO₄ (444.01)

Eigenschaften: Orangefarbenes Öl.

Löslich in Dichlormethan, gut löslich in Aceton.



¹H-NMR (400 MHz, CD₃C(O)CD₃): δ = 7.20 (dd, 1 H, 4-H), 6.99 (dd, 1 H, 3-H), 6.89 (m, 1 H, 1-H), 6.71 (dd, 1 H, 5-H), 5.82 (m, 1 H, 6-H), 5.73 (dd, 1 H, 2-H), 5.32 (s, 5 H, Cp), 4.21 (m, 1 H, 8-H), 3.74 (s, 3 H, CH₃), 3.62 (s, 3 H, CH₃), 3.32 (d, 1 H, 9-H), 1.38 (m, 1 H, 7_{endo}-H), -1.76 (m, 1 H, 7_{exo}-H) ppm.

8.4 Darstellung der zweifach nucleophil addierten Komplexe 4a–i

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Methode A: Zu einer Suspension aus 3–10 Äquivalenten Natriumhydrid in THF werden 1.0–1.3 Äquivalente des organischen Nucleophils gegeben. Die Suspension wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das sich in Lösung befindliche Natriumsalz des Nucleophils wird mittels Filtration vom überschüssigen Natriumhydrid getrennt und unmittelbar zu einer Lösung aus 1 Äquivalent **3a–f** in THF gegeben. Die dadurch entstehende Reaktionslösung hellt sich nach einiger Zeit auf und wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Toluol extrahiert. Überschüssiges NaBF₄ wird abfiltriert und das Produkt aus Hexan umkristallisiert.

Methode B: Zu einer Lösung aus 1 Äquivalent **3g** und 1 Äquivalent des organischen Nucleophils in Dichlormethan wird 1 Äquivalent des polymergebundenem 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en (PS-TBD) zugefügt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die polymergebundene Base wird abfiltriert, das Filtrat im Vakuum bis zur Trockene eingengt und das Produkt aus Hexan umkristallisiert.

Tabelle 31: Übersicht der zweiten nucleophilen Additionen an Edukt 3a–g

Produkt	Edukt	3 mg (mmol)	HNu ²	HNu ² mg (mmol)	Base	Ausbeute mg (%)
4a	3a	337 (0.657)	CH(CO ₂ Et) ₂ CH ₂ CHCH ₂	132 (0.657)	NaH	369 (90)
4b	3a	429 (0.838)	CH(CO ₂ Et) ₂ (CH ₂) ₂ CHCH ₂	214 (1.00)	NaH	451 (84)
4c	3a	440 (0.860)	CH(CO ₂ Et) ₂ (CH ₂) ₃ CHCH ₂	217 (0.951)	NaH	470 (84)
4d	3b	254 (0.483)	CH(CO ₂ Et) ₂ (CH ₂) ₂ CHCH ₂	134 (0.625)	NaH	188 (60)
4e	3b	469 (0.892)	CH(CO ₂ Et) ₂ (CH ₂) ₃ CHCH ₂	202 (0.884)	NaH	541 (91)
4f	3c	656 (1.22)	CH(CO ₂ Et) ₂ (CH ₂) ₃ CHCH ₂	269 (1.18)	NaH	726 (88)
4g	3e	517 (0.928)	CH(CO ₂ Et) ₂ CH ₂ CHCH ₂	191 (0.956)	NaH	397 (59)
4h	3f	305 (0.521)	CH(CO ₂ Et) ₂ (CH ₂) ₃ CHCH ₂	151 (0.661)	NaH	308 (81)
4i	3g	263 (0.592)	CH ₂ (CO ₂ CH ₃) ₂	81 (0.61)	PS-TBD	234 (81)

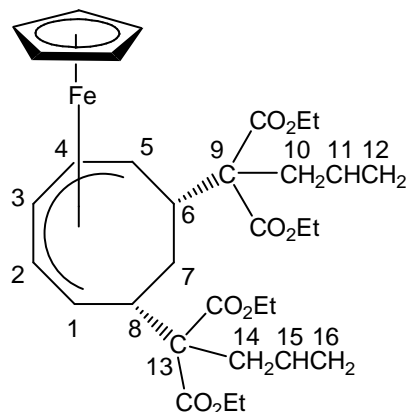
(η^5 -Cyclopentadienyl)[1,2,3,4,5- η -6,8-*exo,exo*-bis(1',1'-diethoxycarbonyl-3'-buten-1'-yl)-cyclooctadienyl]eisen(II) (4a)

Summenformel: C₃₃H₄₄FeO₈ (624.55)

Schmelzpunkt: 86 °C

Eigenschaften: Orangefarbener Feststoff.

Löslich in Hexan, gut löslich in Toluol.



¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 6.20 (m, $^3J_{11,10} = ^3J_{15,14} = 8.1$ Hz, $^3J_{11,12} = ^3J_{15,16} = 10.1$ Hz, 2 H, 11-H, 15-H), 5.59 (t, 1 H, 3-H), 5.14 (m, $^3J_{12,11} = ^3J_{16,15} = 10.1$ Hz, 4 H, 12-H, 16-H), 4.07 (q, $^3J_{\text{CH}_2,\text{CH}_3} = 7.1$ Hz, 8 H, CH₂), 3.98 (s, 5 H, Cp), 4.06–3.86 (m, 4 H, 1-H, 2-H, 4-H, 5-H), 3.06 (m, $^3J_{10,11} = ^3J_{14,15} = 8.1$ Hz, 4 H, 10-H, 14-H), 2.82 (dt, $^3J_{6,7\text{endo}} = ^3J_{8,7\text{endo}} = 2.0$ Hz, 2 H, 6-H, 8-H), 1.33 (m, $^2J_{7\text{endo},7\text{exo}} = 12.7$ Hz, $^3J_{7\text{endo},6} = ^3J_{7\text{endo},8} = 2.0$ Hz, 1 H, 7_{endo}-H), 1.03 (dt, $^3J_{\text{CH}_3,\text{CH}_2} = 7.1$ Hz, 12 H, CH₃), -0.71 (m, $^2J_{7\text{exo},7\text{endo}} = 12.7$ Hz, 1 H, 7_{exo}-H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆): δ = 170.8, 170.6 (s, C=O), 135.1 (s, C-11, C-15), 117.9 (s, C-12, C-16), 102.6 (s, C-3), 77.4 (s, Cp), 75.0 (s, C-2, C-4), 64.5 (s, C-9, C-13), 60.7, 60.6 (s, CH₂), 48.0 (s, C-6, C-8), 45.8 (s, C-1, C-5), 39.0 (s, C-10, C-14), 23.3 (s, C-7), 14.3 (s, CH₃) ppm.

IR (KBr): 3075 (w) ν (C-H, aromat.), 2980 (m), 2932 (w) ν (C-H, aliph.), 1730 (ss), 1718 (ss) ν (C=O), 1638 (w) ν (C=C), 1451 (w) δ (CH₂/CH₃), 1234 (s), 1214 (s) ν (C-O) cm⁻¹.

CHN-Analyse [%]: Ber.: C: 63.46 H: 7.10

Gef.: C: 63.53 H: 7.17

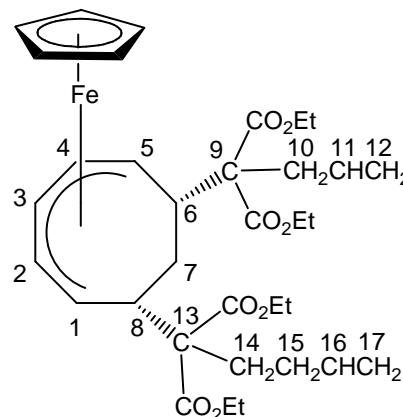
EI-MS (m/z, (%)): 624 (40) [M⁺], 583 (2) [M-CH₂CHCH₂⁺], 559 (56) [M-Cp⁺], 454 (100) [M-CH₂CCH₂-CH₂CCH₂⁺], 425 (51) [M-C(CO₂Et)₂CH₂CHCH₂⁺], 320 (47) [FeC₈H₉CH(CO₂Et)₂], 105 (83) [C₈H₉⁺], 41 (6) [CH₂CHCH₂⁺].

(η^5 -Cyclopentadienyl)[1,2,3,4,5- η -6-exo-(1',1'-diethoxycarbonyl-3'-buten-1'-yl)-8-exo-(1'',1''-diethoxycarbonyl-4''-penten-1''-yl)cyclooctadienyl]eisen(II) (4b)

Summenformel: C₃₄H₄₆FeO₈ (638.58)

Eigenschaften: Orangefarbenes Öl.

Löslich in Hexan, gut löslich in Toluol.



¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 6.20 (m, ³J_{11,10} = 8.2 Hz, ³J_{11,12} = 10.2 Hz, 1 H, 11-H), 5.92 (m, ³J_{16,17} = 10.2 Hz, 1 H, 16-H), 5.58 (t, ³J_{3,2} = ³J_{3,4} = 6.3 Hz, 1 H, 3-H), 5.11 (m, ³J_{12,11} = ³J_{17,16} = 10.2 Hz, 4 H, 12-H, 17-H), 4.07 (mq, ³J_{CH₂,CH₃} = 7.1 Hz, 8 H, CH₂), 3.97 (s, 5 H, Cp), 3.94 (m, ³J_{2,3} = ³J_{4,3} = 6.3 Hz, 2 H, 2-H, 4-H), 3.85 (m, 2 H, 1-H, 5-H), 3.07 (m, ³J_{10,11} = 8.2 Hz, 2 H, 10-H), 2.82 (m, 2 H, 6-H, 8-H), 2.40 (m, 4 H, 14-H, 15-H), 1.30 (m, ²J_{7endo,7exo} = 12.5 Hz, 1 H, 7_{endo}-H), 1.03 (qt, ³J_{CH₃,CH₂} = 7.1 Hz, 12 H, CH₃), -0.71 (m, ²J_{7exo,7endo} = 12.5 Hz, 1 H, 7_{exo}-H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆): δ = 171.2, 171.1, 170.8, 170.6 (s, C=O), 138.8 (s, C-16), 135.0 (s, C-11), 118.0 (s, C-12), 115.0 (s, C-17), 102.6 (s, C-3), 77.4 (s, Cp), 74.9, 74.9 (s, C-2, C-4), 64.5, 64.2 (s, C-9, C-13), 60.7, 60.7 (s, CH₂), 48.2, 48.0 (s, C-6, C-8), 46.3, 45.6 (s, C-1, C-5), 38.9 (s, C-10), 33.9 (s, C-15), 29.9 (s, C-14), 23.2 (s, C-7), 14.2 (s, CH₃) ppm.

IR (KBr): 3078 (w) ν (C-H, arom.), 2980 (s), 2936 (m), 2903 (m) ν (C-H, aliph.), 1723 (ss) ν (C=O), 1641 (m) ν (C=C), 1464 (m), 1446 (m) 1384 (m), 1367 (m) δ (CH₂/CH₃), 1217 (ss) ν (C-O) cm⁻¹.

CHN-Analyse [%]: Ber.: C: 63.95 H: 7.26

Gef.: C: 64.32 H: 7.29

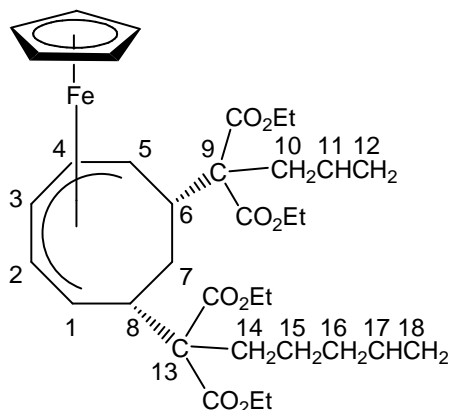
EI-MS (m/z, (%)): 638 (18) [M⁺], 573 (54) [M-Cp⁺], 439 (12) [M-C(CO₂Et)₂CH₂CHCH₂⁺], 425 (44) [M-C(CO₂Et)₂CH₂CH₂CHCH₂⁺], 293 (70) [CpFeC₈H₉CCH₂CH₂CHCH₂⁺], 225 (2) [FeC₈H₈⁺], 199 (4) [CpFeC₆H₆⁺], 160 (17) [FeC₈H₈⁺], 105 (100) [C₈H₉⁺], 40 (33) [CH₂CCH₂⁺].

(η^5 -Cyclopentadienyl)[1,2,3,4,5- η -6-exo-(1',1'-diethoxycarbonyl-3'-buten-1'-yl)-8-exo-(1'',1''-diethoxycarbonyl-5''-hexen-1''-yl)cyclooctadienyl]eisen(II) (4c)

Summenformel: C₃₅H₄₈FeO₈ (652.61)

Eigenschaften: Orangefarbenes Öl.

Löslich in Hexan, gut löslich in Toluol.



¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 6.20 (m, ³J_{11,10} = 8.2 Hz, ³J_{11,12} = 10.1 Hz, 1 H, 11-H), 5.86 (m, ³J_{17,18} = 10.1 Hz, ³J_{17,16} = 6.8 Hz, 1 H, 17-H), 5.59 (t, ³J_{3,2} = ³J_{3,4} = 6.0 Hz, 1 H, 3-H), 5.23–4.95 (m, ³J_{12,11} = ³J_{18,17} = 10.1 Hz, 4 H, 12-H, 18-H), 4.15–4.02 (m, ³J_{CH₂,CH₃} = 7.1 Hz, 8 H, CH₂), 3.99 (s, 5 H, Cp), 3.98–3.83 (m, ³J_{2,3} = ³J_{4,3} = 6.0 Hz, 4 H, 1-H, 2-H, 4-H, 5-H), 3.08 (m, ³J_{10,11} = 8.2 Hz, 2 H, 10-H), 2.82 (m, 2 H, 6-H, 8-H), 2.29 (m, 2 H, 14-H), 2.12 (m, ³J_{16,17} = 6.8 Hz, 2 H, 16-H), 1.70 (m, 2 H, 15-H), 1.31 (m, ²J_{endo,7exo} = 12.6 Hz, 1 H, 7_{endo}-H), 1.04 (m, ³J_{CH₃,CH₂} = 7.1 Hz, 12 H, CH₃), –0.73 (m, ²J_{exo,7endo} = 12.6 Hz, 1 H, 7_{exo}-H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆): δ = 171.3, 171.2, 170.8, 170.6 (s, C=O), 138.7 (s, C-17), 135.0 (s, C-11), 118.0 (s, C-12), 115.0 (s, C-18), 102.6 (s, C-3), 77.4 (s, Cp), 75.0, 74.9 (s, C-2, C-4), 64.5, 64.4 (s, C-9, C-13), 60.7, 60.6, 60.6 (s, CH₂), 48.0 (s, C-6, C-8), 46.6, 45.6 (s, C-1, C-5), 38.9 (s, C-10), 34.7 (s, C-16), 34.0 (s, C-14), 24.7 (s, C-15), 23.1 (s, C-7), 14.3 (s, CH₃) ppm.

IR (KBr): 3077 (w) ν (C-H, arom.), 2979 (s), 2935 (m), 2904 (m) ν (C-H, aliph.), 1723 (ss) ν (C=O), 1640 (m) ν (C=C), 1463 (m), 1446 (m) 1384 (w), 1367 (m) δ (CH₂/CH₃), 1218 (s) ν (C-O) cm⁻¹.

CHN-Analyse [%]: Ber.: C: 64.39 H: 7.42

Gef.: C: 64.92 H: 7.47

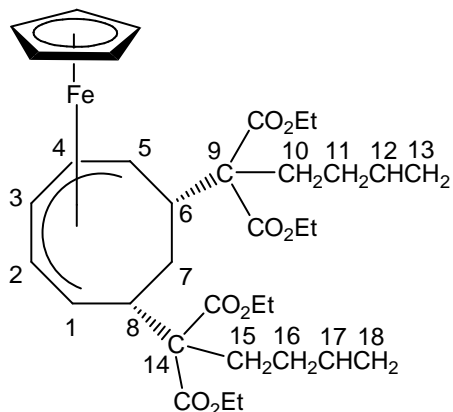
EI-MS (m/z, (%)): 652 (18) [M⁺], 587 (26) [M-Cp⁺], 454 (35) [M-CH₂CCH₂-CH₂CHCH₂CHCH₂⁺], 425 (29) [M-C(CO₂Et)₂(CH₂)₃CHCH₂⁺], 186 (64) [C(CO₂Et)₂CH₂CH₂⁺], 173 (25) [HC(CO₂Et)₂CH₂⁺], 105 (100) [C₈H₉⁺], 81 (16) [C(CH₂)₃CHCH₂⁺], 41 (15) [CH₂CHCH₂⁺].

(η^5 -Cyclopentadienyl)[1,2,3,4,5- η -6,8-*exo,exo*-bis(1',1'-diethoxycarbonyl-4'-penten-1'-yl)cyclooctadienyl]eisen(II) (4d)

Summenformel: C₃₅H₄₈FeO₈ (652.61)

Eigenschaften: Orangefarbenes Öl.

Löslich in Hexan, gut löslich in Toluol.



¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 5.92 (m, ³J_{12,13} = ³J_{17,18} = 10.1 Hz, 2 H, 12-H, 17-H), 5.58 (m, 1 H, 3-H), 5.11 (m, ³J_{13,12} = ³J_{18,17} = 10.1 Hz, 4 H, 13-H, 18-H), 4.06 (mq, ³J_{CH₂,CH₃} = 7.1 Hz, 8 H, CH₂), 3.96 (s, 5 H, Cp), 3.95–3.91 (m, 4 H, 1-H, 2-H, 4-H, 5-H), 2.82 (m, 2 H, 6-H, 8-H), 2.56–2.23 (m, 8 H, 10-H, 11-H, 15-H, 16-H), 1.27 (m, ²J_{7_{endo},7_{exo}} = 12.6 Hz, 1 H, 7_{endo}-H), 1.03 (dt, ³J_{CH₃,CH₂} = 7.1 Hz, 12 H, CH₃), –0.72 (m, ²J_{7_{exo},7_{endo}} = 12.6 Hz, 1 H, 7_{exo}-H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆): δ = 171.2, 171.0 (s, C=O), 138.8 (s, C-12, C-17), 115.0 (s, C-13, C-18), 102.6 (s, C-3), 77.4 (s, Cp), 74.9 (s, C-2, C-4), 64.2 (s, C-9, C-14), 60.7, 60.6 (s, CH₂), 48.3 (s, C-6, C-8), 46.1 (s, C-1, C-5), 33.9 (s, C-11, C-16), 30.0 (s, C-10, C-15), 23.0 (s, C-7), 14.2, 14.2 (s, CH₃) ppm.

IR (NaCl): 3078 (w) ν (C-H, arom.), 2979 (s), 2937 (m), 2904 (m) ν (C-H, aliph.), 1723 (ss) ν (C=O), 1641 (m) ν (C=C), 1446 (m), 1367 (m) δ (CH₂/CH₃), 1244 (s), 1216 (s) ν (C-O) cm⁻¹.

CHN-Analyse [%]: Ber.: C: 64.42 H: 7.41

Gef.: C: 64.38 H: 7.52

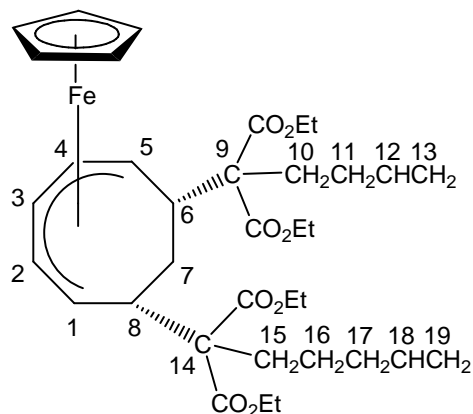
EI-MS (m/z, (%)): 652 (29) [M⁺], 587 (26) [M-Cp⁺], 441 (86) [M-CpFe-OEt-OEt⁺], 273 (100) [C₈H₉C(CO₂Et)(CO)CH₂CH₂CHCH₂⁺], 186 (32) [C(CO₂Et)₂CH₂CH₂⁺], 173 (14) [HC(CO₂Et)₂CH₂⁺], 105 (54) [C₈H₉⁺], 41 (4) [CH₂CHCH₂⁺].

(η^5 -Cyclopentadienyl)[1,2,3,4,5- η -6-exo-(1',1'-diethoxycarbonyl-4'-penten-1'-yl)-8-exo-(1'',1''-diethoxycarbonyl-5''-hexen-1''-yl)cyclooctadienyl]eisen(II) (4e)

Summenformel: C₃₆H₅₀FeO₈ (666.64)

Eigenschaften: Orangefarbenes Öl.

Löslich in Hexan, gut löslich in Toluol.



¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 5.98–5.80 (m, $^3J_{12,13} = ^3J_{18,19} = 10.1$ Hz, 2 H, 12-H, 18-H), 5.59 (m, 1 H, 3-H), 5.24–4.96 (m, $^3J_{13,12} = ^3J_{19,18} = 10.1$ Hz, 4 H, 13-H, 19-H), 4.15–4.01 (m, $^3J_{\text{CH}_2,\text{CH}_3} = 7.1$ Hz, 8 H, CH₂), 3.98 (s, 5 H, Cp), 4.01–3.90 (m, 4 H, 1-H, 2-H, 4-H, 5-H), 2.83 (m, 2 H, 6-H, 8-H), 2.47 (m, 2 H, 10-H), 2.42–2.20 (m, 4 H, 11-H, 15-H), 2.12 (m, 2 H, 17-H), 1.86–1.53 (m, 2 H, 16-H), 1.28 (m, $^2J_{7\text{endo},7\text{exo}} = 12.5$ Hz, 1 H, 7_{endo} -H), 1.04 (m, $^3J_{\text{CH}_3,\text{CH}_2} = 7.1$ Hz, 12 H, CH₃), –0.74 (m, $^2J_{7\text{exo},7\text{endo}} = 12.5$ Hz, 1 H, 7_{exo} -H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆): δ = 171.3, 171.2, 171.0 (s, C=O), 138.8, 138.7 (s, C-12, C-18), 115.0, 115.0 (s, C-13, C-19), 102.5 (s, C-3), 77.4 (s, Cp), 74.9, 74.9 (s, C-2, C-4), 64.4, 64.2 (s, C-9, C-14), 60.6, 60.6, 60.6 (s, CH₂), 48.2, 48.1 (s, C-6, C-8), 46.3, 46.1 (s, C-1, C-5), 34.7 (s, C-17), 34.0, 33.9 (s, C-11, C-15), 29.9 (s, C-10), 24.7 (s, C-16), 23.0 (s, C-7), 14.3 (s, CH₃) ppm.

IR (KBr): 3077 (w) ν (C-H, arom.), 2979 (s), 2935 (m), 2904 (m) ν (C-H, aliph.), 1723 (ss) ν (C=O), 1641 (m) ν (C=C), 1463 (w), 1446 (m) 1384 (w), 1367 (m) δ (CH₂/CH₃), 1239 (ss), 1216 (ss) ν (C-O) cm⁻¹.

CHN-Analyse [%]: Ber.: C: 64.86 H: 7.56

Gef.: C: 64.81 H: 7.30

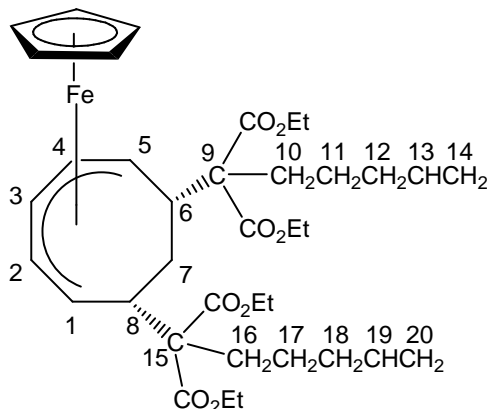
EI-MS (m/z, (%)): 666 (13) [M⁺], 651 (5) [M-CH₃⁺], 601 (23) [M-Cp⁺], 453 (25) [M-C(CO₂Et)₂CH₂CH₂CHCH₂⁺], 439 (28) [M-C(CO₂Et)₂(CH₂)₃CHCH₂⁺], 293 (45) [M-C(CO₂Et)₂(CH₂)₃CHCH₂-CO₂Et-CO₂Et⁺], 225 (6) [CpFeC₈H₈⁺], 186 (76) [CH(CO₂Et)₂CH₂CH₂⁺], 160 (100) [FeC₈H₈⁺], 105 (69) [C₈H₉⁺], 55 (34) [CH₂CH₂CHCH₂⁺], 41 (29) [CH₂CHCH₂⁺].

(η^5 -Cyclopentadienyl)[1,2,3,4,5- η -6,8-*exo,exo*-bis(1',1'-diethoxycarbonyl-5'-hexen-1'-yl)cyclooctadienyl]eisen(II) (4f)

Summenformel: C₃₇H₅₂FeO₈ (680.66)

Eigenschaften: Orangefarbenes Öl.

Löslich in Hexan, gut löslich in Toluol.



¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 5.86, 5.65 (m, ³J_{13,14} = ³J_{19,20} = 10.1 Hz, 2 H, 13-H, 19-H), 5.60 (m, 1 H, 3-H), 5.01 (m, ³J_{14,13} = ³J_{20,19} = 10.1 Hz, 4 H, 14-H, 20-H), 4.08 (dq, ³J_{CH₂,CH₃} = 7.1 Hz, 8 H, CH₂), 4.00 (s, 5 H, Cp), 3.99–3.90 (m, 4 H, 1-H, 2-H, 4-H, 5-H), 2.83 (d, 2 H, 6-H, 8-H), 2.38–1.32 (m, 12 H, 10-H, 11-H, 12-H, 16-H, 17-H, 18-H), 1.26 (m, ²J_{7*exo*,7*endo*} = 12.7 Hz, 1 H, 7_{*endo*}-H), 1.05 (dt, ³J_{CH₃,CH₂} = 7.1 Hz, 9 H, CH₃), 0.90 (t, ³J_{CH₃,CH₂} = 7.1 Hz, 3 H, CH₃), –0.76 (m, ²J_{7*exo*,7*endo*} = 12.7 Hz, 1 H, 7_{*exo*}-H) ppm.

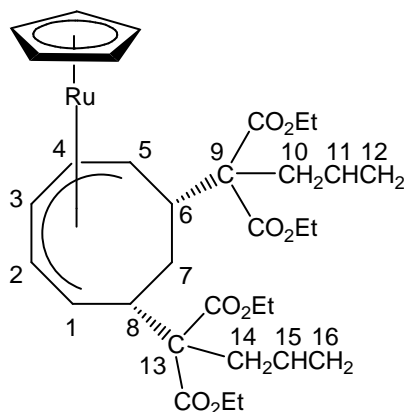
¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆): δ = 171.3, 171.2, 169.3 (s, C=O), 138.7, 138.2 (s, C-13, C-19), 115.1, 115.0 (s, C-14, C-20), 102.5 (s, C-3), 77.4 (s, Cp), 74.9 (s, C-2, C-4), 64.4 (s, C-9, C-15), 61.1, 60.6, 60.6 (s, CH₂), 48.1 (s, C-6, C-8), 46.3 (s, C-1, C-5), 34.7, 33.9, 33.6, 28.7 (s, C-10, C-12, C-16, C-18), 26.9, 24.7 (s, C-11, C-17), 22.9 (s, C-7), 14.3, 14.1 (s, CH₃) ppm.

IR (KBr): 3076 (w) ν (C-H, arom.), 2979 (s), 2936 (m) ν (C-H, aliph.), 1733 (s), 1717 (s) ν (C=O), 1652 (m), 1640 (m) ν (C=C), 1456 (m), 1446 (m), 1417 (m) δ (CH₂/CH₃), 1368 (m) δ (CH₃), 1239 (s), 1215 (s) ν (C-O) cm⁻¹.

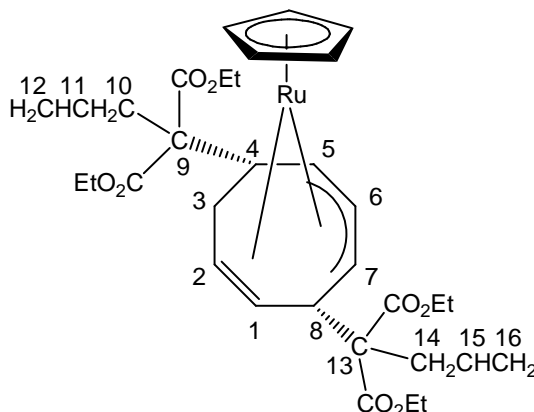
CHN-Analyse [%]: Ber.: C: 64.30 H: 7.34
für C₃₇H₅₂FeO₈ + 1/11 NaBF₄
Gef.: C: 64.35 H: 7.59

EI-MS (m/z, (%)): 680 (6) [M⁺], 615 (20) [M-Cp⁺], 453 (34) [M-C(CO₂Et)₂(CH₂)₃CHCH₂⁺], 293 (12) [M-C(CO₂Et)₂(CH₂)₃CHCH₂-CO₂Et-CO₂Et⁺], 199 (28) [C(CO₂Et)₂CH₂CH₂CH₂⁺], 160 (34) [FeC₈H₈⁺], 105 (100) [C₈H₉⁺], 41 (15) [CH₂CHCH₂⁺].

(η^5 -Cyclopentadienyl)[1,2,3,4,5- η -6,8-*exo,exo*-bis(1',1'-diethoxycarbonyl-3'-buten-1'-yl)-cyclooctadienyl]ruthenium(II) (4g Haptomer C) und (η^5 -Cyclopentadienyl)[1,2- η :5,6,7- η -4,8-*exo,exo*-bis(1',1'-diethoxycarbonyl-3'-buten-1'-yl)-cycloocta-1,5-dienyl]-ruthenium(II) (4g Haptomer D)



Haptomer C



Haptomer D

Haptomeren-Verhältnis: C:D 1:0.17.

Summenformel: C₃₃H₄₄O₈Ru (669.78)

Schmelzpunkt: 68 °C

Eigenschaften: Gelber Feststoff.

Löslich in Hexan, gut löslich in Toluol.

Haptomer C

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 6.20 (m, $^3J_{11,10} = ^3J_{15,14} = 8.1$ Hz, $^3J_{11,12} = ^3J_{15,16} = 10.1$ Hz, 2 H, 11-H, 15-H), 5.68 (t, $^3J_{3,2} = ^3J_{3,4} = 6.0$ Hz, 1 H, 3-H), 5.12 (m, $^3J_{12,11} = ^3J_{16,15} = 10.1$ Hz, 4 H, 12-H, 16-H), 4.55 (s, 5 H, Cp), 4.19–3.86 (m, $^3J_{2,3} = ^3J_{4,3} = 6.0$ Hz, 12 H, 4 x CH₂, 1-H, 2-H, 4-H, 5-H), 3.09 (m, $^3J_{10,11} = ^3J_{14,15} = 8.1$ Hz, 4 H, 10-H, 14-H), 2.81 (m, $^3J_{6,7exo} = ^3J_{8,7exo} = 12.1$ Hz, 2 H, 6-H, 8-H), 1.58 (m, $^2J_{7endo,exo} = 13.0$ Hz, 1 H, 7_{endo}-H), 1.06 (t, $^3J_{CH_3,CH_2} = 7.1$ Hz, 6 H, 2 x CH₃), 1.03 (t, $^3J_{CH_3,CH_2} = 7.1$ Hz, 6 H, 2 x CH₃), 0.13 (m, $^3J_{7exo,6} = ^3J_{7exo,8} = 12.1$ Hz, $^2J_{7exo,endo} = 13.0$ Hz, 1 H, 7_{exo}-H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆): δ = 170.8, 170.7 (s, C=O), 135.0 (s, C-11, C-15), 117.9 (s, C-12, C-16), 102.3 (s, C-3), 80.0 (s, Cp), 74.2 (s, C-2, C-4), 64.8 (s, C-9, C-13), 61.1, 60.7 (s, CH₂), 48.6 (s, C-6, C-8), 41.3 (s, C-1, C-5), 39.1 (s, C-10, C-14), 24.9 (s, C-7), 14.3, 14.2 (s, CH₃) ppm.

Haptomer D

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 6.27, 6.10 (m, ³J_{11,10} = ³J_{15,14} = 8.1 Hz, ³J_{11,12} = ³J_{15,16} = 10.1 Hz, 2 H, 11-H, 15-H), 5.45 (m, 2 H, 1-H, 2-H), 5.11 (m, ³J_{12,11} = ³J_{16,15} = 10.1 Hz, 4 H, 12-H, 16-H), 4.65 (s, 5 H, Cp), 4.49 (m, 1 H, 6-H), 3.92 (m, 8 H, CH₂), 3.71 (m, 2 H, 5-H, 7-H), 3.12 (m, 4 H, 10-H, 14-H), 2.78 (m, 1 H, 4-H), 2.32 (m, 1 H, 8-H), 1.58 (m, 1 H, 3_{endo}-H), 0.87 (m, 12 H, CH₃), 0.35 (m, 1 H, 3_{exo}-H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆): δ = 170.8, 170.7 (s, C=O), 135.3 (s, C-11, C-15), 127.2 (s, C-1, C-2), 117.7 (s, C-12, C-16), 80.5 (s, Cp), 73.0 (s, C-6), 64.8 (s, C-9, C-13), 61.1, 60.8 (s, CH₂), 46.5 (s, C-4), 41.9 (s, C-5), 42.5 (s, C-10, C-14), 40.2 (s, C-7), 31.8 (s, C-8), 22.1 (s, C-3), 14.1, 14.0 (s, CH₃) ppm.

IR (KBr): 3078 (m) ν(C-H, arom.), 2980 (s), 2934 (s) ν(C-H, aliph.), 1730 (ss), 1714 (ss) ν(C=O), 1640 (m) ν(C=C), 1445 (s), 1416 (m) δ(CH₂/CH₃), 1368 (s) δ(CH₃), 1234 (s, br), 1215 (s, br), 1033 (s, br) ν(C-O) cm⁻¹.

CHN-Analyse [%]: Ber.: C: 59.18 H: 6.62

Gef.: C: 58.67 H: 6.51

EI-MS (m/z, (%)): 670 (71) [M⁺], 471 (100) [M-C(CO₂Et)₂CH₂CHCH₂⁺], 271 (20) [CpRuC₈H₉⁺], 245 (4) [CpRuC₈H₇⁺].

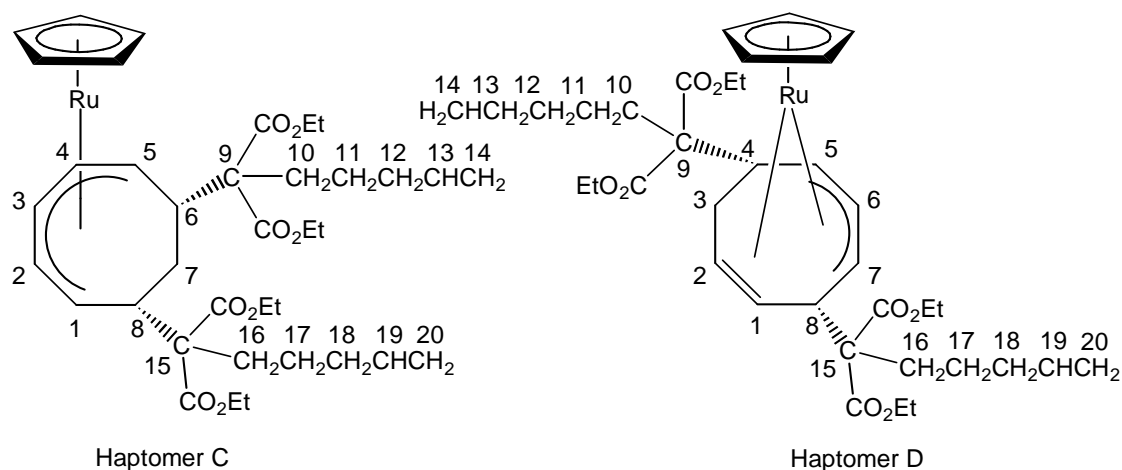
(η⁵-Cyclopentadienyl)[1,2,3,4,5-η-6,8-*exo,exo*-bis(1',1'-diethoxycarbonyl-5'-hexen-1'-yl)cyclooctadienyl]ruthenium(II) (4h Haptomer C) und (η⁵-Cyclopentadienyl)[1,2-η:5,6,7-η-4,8-*exo,exo*-bis(1',1'-diethoxycarbonyl-5'-hexen-1'-yl)-cycloocta-1,5-dienyl]-ruthenium(II) (4h Haptomer D)

Haptomeren-Verhältnis: C:D 1:0.92.

Summenformel: C₃₇H₅₂O₈Ru (725.89)

Eigenschaften: Braunes Öl.

Löslich in Hexan, gut löslich in Toluol.



Haptomer C

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 5.74$ (m, $^3J_{13,14} = ^3J_{19,20} = 10.1$ Hz, 2 H, 13-H, 19-H), 5.61 (t', 1 H, 3-H), 4.94 (m, $^3J_{14,13} = ^3J_{20,19} = 10.1$ Hz, 4 H, 14-H, 20-H), 4.59 (s, 5 H, Cp), 4.14–4.06 (m, 4 H, 1-H, 2-H, 4-H, 5-H), 4.06–3.87 (m, $^3J_{\text{CH}_2,\text{CH}_3} = 7.1$ Hz, 8 H, CH_2), 2.74 (m, 2 H, 6-H, 8-H), 2.24 (m, 4 H, 10-H, 16-H), 2.02 (m, 4 H, 11-H, 17-H), 1.48 (m, 4 H, 12-H, 18-H), 1.44 (m, 1 H, 7_{endo}-H), 0.92 (m, $^3J_{\text{CH}_3,\text{CH}_2} = 7.1$ Hz, 12 H, CH_3), 0.02 (m, 1 H, 7_{exo}-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 171.3, 171.2$ (s, C=O), 138.7 (s, C-13, C-19), 115.1, 115.0 (s, C-14, C-20), 102.2 (s, C-3), 80.6 (s, Cp), 74.1 (s, C-2, C-4), 64.7 (s, C-9, C-15), 61.2, 61.0 (s, CH_2), 48.8 (s, C-6, C-8), 39.7 (s, C-1, C-5), 34.6 (s, C-12, C-18), 32.9 (s, C-10, C-16), 18.1 (s, C-11, C-17), 24.8 (s, C-7), 14.3, 14.2, 14.0 (s, CH_3) ppm.

Haptomer D

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 5.74$ (m, $^3J_{13,14} = ^3J_{19,20} = 10.1$ Hz, 2 H, 13-H, 19-H), 5.45 (m, 2 H, 1-H, 2-H), 4.94 (m, $^3J_{14,13} = ^3J_{20,19} = 10.1$ Hz, 4 H, 14-H, 20-H), 4.47 (s, 5 H, Cp), 4.45 (m, 1 H, 6-H), 4.06–3.87 (m, $^3J_{\text{CH}_2,\text{CH}_3} = 7.1$ Hz, 8 H, CH_2), 3.87 (m, 1 H, 5-H), 3.65 (m, 1 H, 7-H), 2.69 (m, 1 H, 4-H), 2.28 (m, 1 H, 8-H), 2.24 (m, 4 H, 10-H, 16-H), 2.02 (m, 4 H, 11-H, 17-H), 1.48 (m, 4 H, 12-H, 18-H), 1.44 (m, 1 H, 3_{endo}-H), 0.92 (m, $^3J_{\text{CH}_3,\text{CH}_2} = 7.1$ Hz, 12 H, CH_3), 0.27 (m, 1 H, 3_{exo}-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 171.3, 171.2$ (s, C=O), 138.7 (s, C-13, C-19), 115.1, 115.0 (s, C-14, C-20), 131.4 (s, C-1), 125.4 (s, C-2), 80.0 (s, Cp), 73.1 (s, C-6), 64.5 (s, C-9, C-15), 61.2, 61.0 (s, CH_2), 46.8 (s, C-4), 41.9 (s, C-5), 41.7 (s, C-7), 34.6 (s, C-12, C-18), 34.0 (s, C-8), 32.9 (s, C-10, C-16), 22.7 (s, C-3), 18.1 (s, C-11, C-17), 14.3, 14.2, 14.0 (s, CH_3) ppm.

IR (KBr): 3078 (w) $\nu(\text{C-H, aromat.})$, 2979 (s), 2936 (m) $\nu(\text{C-H, aliph.})$, 1732 (ss), 1716 (ss) $\nu(\text{C=O})$, 1640 (m) $\nu(\text{C=C})$, 1456 (m), 1446 (m), 1417 (m) $\delta(\text{CH}_2/\text{CH}_3)$, 1367 (m) $\delta(\text{CH}_3)$, 1239 (s), 1184 (s) $\nu(\text{C-O}) \text{ cm}^{-1}$.

CHN-Analyse [%]: Ber.: C: 61.22 H: 7.22

Gef.: C: 60.91 H: 7.33

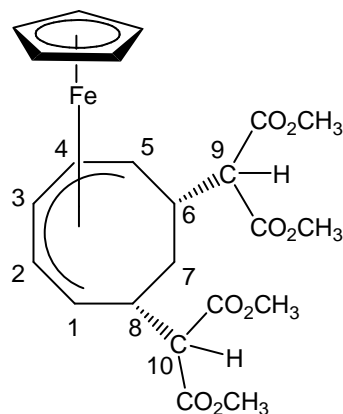
EI-MS (m/z, (%)): 726 (5) $[\text{M}^+]$, 499 (100) $[\text{M}-\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})_2(\text{CH}_2)_3\text{CHCH}_2^+]$, 271 (70) $[\text{CpRuC}_8\text{H}_9^+]$, 245 (25) $[\text{CpRuC}_6\text{H}_7^+]$, 160 (63) $[\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{Et})_2^+]$, 81 (29) $[\text{CHCHCH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2^+]$, 55 (73) $[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2^+]$.

(η^5 -Cyclopentadienyl)[1,2,3,4,5- η -6,8-exo,exo-bis(1',1'-dimethoxycarbonylmethyl)cyclo-octadienyl]eisen(II) (4i)

Summenformel: $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{FeO}_8$ (488.32)

Eigenschaften: Orangefarbenes Öl.

Löslich in Hexan, gut löslich in Toluol.



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 5.55$ (m, 1 H, 3-H), 3.88 (s, 5 H, Cp), 3.78 (m, 4 H, 1-H, 2-H, 4-H, 5-H), 3.39 (s, 6 H, CH_3), 3.34 (s, 6 H, CH_3), 3.31 (m, 2 H, 9-H, 10-H), 2.82 (m, 2 H, 6-H, 8-H), 1.03 (m, 1 H, 7_{endo}-H), -0.64 (m, 1 H, 7_{exo}-H) ppm.

8.5 Darstellung der *cis*-5,7-disubstituierten Cycloocta-1,3-diene 5a–f

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung aus 1 Äquivalent **4a–f** in Acetonitril werden bei Raumtemperatur 10 Äquivalente Trifluoressigsäure gegeben und für 3 h gerührt. Die Reaktionslösung verfärbt sich innerhalb von 30 Minuten von rot über violett hin zu hell orange. Das Lösungsmittel wird anschließend im Hochvakuum entfernt, so dass ein hellbraunes Öl zurückbleibt, das säulenchromatographisch weiter aufgearbeitet wird.

Tabelle 32: Übersicht der dargestellten Cyclooctadien-Derivate 5a–f

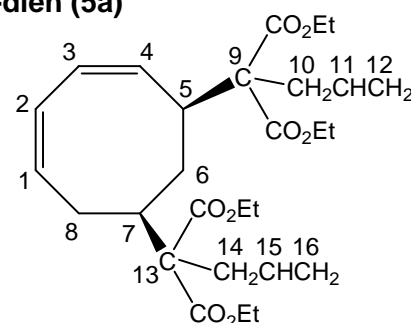
Produkt	Edukt	4 mg (mmol)	Nu ¹ (n) / Nu ² (n) C(CO ₂ Et) ₂ (CH ₂) _n CHCH ₂	Ausbeute	
				mg (mmol)	%
5a	4a	130 (0.208)	1 / 1	79.9 (0.159)	76
5b	4b	451 (0.706)	1 / 2	182 (0.351)	50
5c	4c	470 (0.720)	1 / 3	264 (0.495)	69
5d	4d	174 (0.272)	2 / 2	100 (0.187)	69
5e	4e	413 (0.619)	2 / 3	182 (0.332)	54
5f	4f	375 (0.551)	3 / 3	126 (0.225)	41

5,7-Bis[(1',1'-diethoxycarbonyl)but-3'-enyl]-cycloocta-1,3-dien (**5a**)

Summenformel: C₂₈H₄₀O₈ (504.62)

Eigenschaften: Klares Öl.

Löslich in Hexan, gut löslich in Toluol.



Säulenchromatographie: Eluent: PE:EE 3:1, R_f(Produkt) = 0.57, R_f(Nucleophil) = 0.71, Säulenmaße: h = 28 cm, Ø = 2 cm

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 6.28, 5.83 (m, ³J_{11,12} = ³J_{15,16} = 10.1 Hz, 2 H, 11-H, 15-H), 6.05 (m, 1 H, 1-H), 5.95–5.86 (m, 3 H, 2-H, 3-H, 4-H), 5.16–4.99 (m, ³J_{12,11} = ³J_{16,15} = 10.1 Hz, 4 H, 12-H, 16-H), 4.17–3.88 (m, ³J_{CH₂,CH₃} = 7.1 Hz, 8 H, CH₂), 3.11–2.89 (m, ³J_{5,6trans} = 9.6 Hz, 5 H, 5-H, 10-H, 14-H), 2.72 (m, ²J_{8cis,8trans} = 13.0 Hz, 1 H, 8_{cis}-H), 2.41 (m, ²J_{6cis,6trans} = 12.6 Hz, ³J_{7,8trans} = 9.1 Hz, 2 H, 6_{cis}-H, 7-H), 2.10 (dt, ³J_{8trans,7} = 9.1 Hz, ²J_{8trans,8cis} = 13.0 Hz, 1 H,

$\delta_{\text{trans-H}}$, 1.20 (m, $^3J_{6\text{trans},5} = 9.6$ Hz, $^2J_{6\text{trans},6\text{cis}} = 12.6$ Hz, 1 H, $6_{\text{trans-H}}$), 1.04, 0.96, 0.94, 0.91 (4t, $^3J_{\text{CH}_3,\text{CH}_2} = 7.1$ Hz, 12 H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 170.8, 170.7, 170.6, 170.4$ (s, C=O), 134.6, 133.3 (s, C-11, C-15), 133.3 (s, C-1), 132.2 (s, C-4), 127.4, 127.0 (s, C-2, C-3), 118.8, 118.3 (s, C-12, C-16), 63.2, 62.4 (s, C-9, C-13), 61.2, 61.1, 61.0, 60.9 (s, CH_2), 41.6 (s, C-5), 40.2 (s, C-7), 39.5, 39.1 (s, C-10, C-14), 33.3 (s, C-8), 29.7 (s, C-6), 14.2, 14.1, 14.1 (s, CH_3) ppm.

IR (NaCl): 2981 (m), 2936 (w) $\nu(\text{C-H, aliph.})$, 1727 (ss) $\nu(\text{C=O})$, 1640 (w) $\nu(\text{C=C})$, 1446 (m) $\delta(\text{CH}_2/\text{CH}_3)$, 1368 (m) $\delta(\text{CH}_3)$, 1276 (m), 1224 (s), 1200 (s) $\nu(\text{C-O})$ cm^{-1} .

CHN-Analyse [%]: Ber.: C: 66.65 H: 7.99

Gef.: C: 66.52 H: 8.24

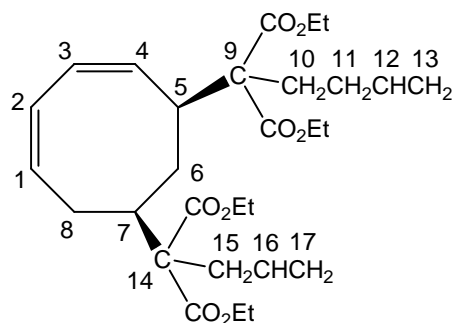
EI-MS (m/z, (%)): 504 (29) $[\text{M}^+]$, 459 (43) $[\text{M-OEt}^+]$, 431 (13) $[\text{M-CO}_2\text{Et}^+]$, 305 (65) $[\text{M-C}(\text{CO}_2\text{Et})_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2^+]$, 200 (100) $[\text{HC}(\text{CO}_2\text{Et})_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2^+]$, 154 (28) $[\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{-OEt}^+]$, 105 (46) $[\text{C}_8\text{H}_9^+]$.

7-[(1',1'-Diethoxycarbonyl)but-3'-enyl]-5-[(1'',1''-diethoxycarbonyl)pent-4''-enyl]-cyclo-octa-1,3-dien (5b)

Summenformel: $\text{C}_{29}\text{H}_{42}\text{O}_8$ (518.65)

Eigenschaften: Klares Öl.

Löslich in Hexan, gut löslich in Toluol.



Säulenchromatographie: Eluent: PE:EE 4:1, $R_{\text{f}}(\text{Produkt}) = 0.73$, $R_{\text{f}}(\text{Nucleophil}) = 0.87$, Säulenmaße: h = 28 cm, $\varnothing = 3$ cm

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 6.27$ (m, $^3J_{16,17} = 10.1$ Hz, 1 H, 16-H), 6.07 (m, 1 H, 1-H), 5.97–5.78 (m, 3 H, 2-H, 3-H, 4-H), 5.75 (m, $^3J_{12,13} = 10.1$ Hz, 1 H, 12-H), 5.14 (m, $^3J_{17,16} = 10.1$ Hz, 2 H, 17-H), 4.98 (m, $^3J_{13,12} = 10.1$ Hz, 2 H, 13-H), 4.03 (m, $^3J_{\text{CH}_2,\text{CH}_3} = 7.1$ Hz, 8 H, CH_2), 3.09 (m, 1 H, 5-H), 2.97 (dd, 2 H, 15-H), 2.77 (m, 1 H, $8_{\text{cis-H}}$), 2.63 (m, 2 H, 10-H), 2.40 (m, 2 H, $6_{\text{cis-H}}$, 7-H), 2.17 (m, 2 H, 11-H), 2.04 (m, 1 H, $8_{\text{trans-H}}$), 1.17 (m, 1 H, $6_{\text{trans-H}}$), 1.05 (t, $^3J_{\text{CH}_3,\text{CH}_2} = 7.1$ Hz, 3 H, CH_3), 0.94 (m, $^3J_{\text{CH}_3,\text{CH}_2} = 7.1$ Hz, 9 H, CH_3) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆): δ = 171.4, 170.7, 170.7, 170.4 (s, C=O), 138.6 (s, C-16), 138.1 (s, C-12), 134.5 (s, C-1), 133.5 (s, C-4), 133.4, 133.2 (s, C-2, C-3), 119.0, 118.8 (s, C-13, C-17), 62.4, 61.9 (s, C-9, C-14), 61.0, 60.9, 60.8, 60.7 (s, CH₂), 41.3 (s, C-5), 40.1 (s, C-15), 39.5 (s, C-7), 34.1 (s, C-10), 33.9 (s, C-8), 29.7 (s, C-6), 28.3 (s, C-11), 14.2, 14.1 (s, CH₃) ppm.

IR (KBr): 2981 (s), 2937 (m) ν(C-H, aliph.), 1724 (ss) ν(C=O), 1641 (m) ν(C=C), 1446 (m) δ(CH₂/CH₃), 1368 (m) δ(CH₃), 1298 (m), 1223 (s), 1200 (s) ν(C-O) cm⁻¹.

CHN-Analyse [%]: Ber.: C: 67.16 H: 8.16

Gef.: C: 66.82 H: 8.02

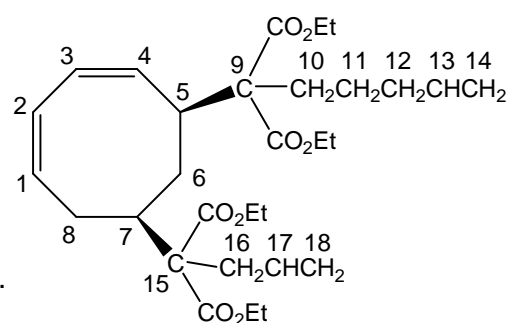
EI-MS (m/z, (%)): 518 (17) [M⁺], 473 (20) [M-OEt⁺], 445 (13) [M-CO₂Et⁺], 319 (26) [M-C(CO₂Et)₂CH₂CHCH₂⁺], 305 (47) [M-C(CO₂Et)₂(CH₂)₂CHCH₂⁺], 200 (36) [HC(CO₂Et)₂CH₂CHCH₂⁺], 173 (95) [HC(CO₂Et)₂CH₂⁺], 105 (100) [C₈H₉⁺].

7-[(1',1'-Diethoxycarbonyl)but-3'-enyl]-5-[(1'',1''-diethoxycarbonyl)hex-5''-enyl]-cyclo-octa-1,3-dien (5c)

Summenformel: C₃₀H₄₄O₈ (532.67)

Eigenschaften: Klares Öl.

Löslich in Hexan, gut löslich in Toluol.



Säulenchromatographie: Eluent: PE:EE 4:1, R_f(Produkt) = 0.64, R_f(Nucleophil) = 0.72, Säulenmaße: h = 28 cm, Ø = 3 cm

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 6.28 (m, ³J_{17,18} = 10.1 Hz, 1 H, 17-H), 6.08 (m, 1 H, 1-H), 6.01–5.77 (m, 3 H, 2-H, 3-H, 4-H), 5.81 (m, ³J_{13,14} = 10.1 Hz, 1 H, 13-H), 5.17–4.90 (m, ³J_{14,13} = ³J_{18,17} = 10.1 Hz, 4 H, 14-H, 18-H), 4.18–3.89 (m, ³J_{CH₂,CH₃} = 7.1 Hz, 8 H, CH₂), 3.10 (m, 1 H, 5-H), 2.99 (m, 2 H, 16-H), 2.75 (m, 1 H, 8_{cis}-H), 2.41 (m, 2 H, 6_{cis}-H, 7-H), 2.29 (m, 1 H, 10A-H), 2.20–1.31 (m, 6 H, 8_{trans}-H, 10B-H, 11-H, 12-H), 1.17 (m, 1 H, 6_{trans}-H), 1.05 (dt, ³J_{CH₃,CH₂} = 7.1 Hz, 3 H, CH₃), 0.94 (m, ³J_{CH₃,CH₂} = 7.1 Hz, 9 H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆): δ = 171.5, 171.3, 170.8, 170.6 (s, C=O), 138.6, (s, C-17), 138.4 (s, C-13), 134.5 (s, C-1), 133.5 (s, C-4), 133.2, 133.2 (s, C-2, C-3), 115.0, 115.0 (s, C-14,

C-18), 62.6 (s, C-15), 62.4 (s, C-9), 60.9, 60.8, 60.7, 60.7 (s, CH₂), 41.4 (s, C-5), 40.1 (s, C-16) 39.5 (s, C-7), 34.6, 34.5 (s, C-10, C-12), 33.9 (s, C-8), 29.4 (s, C-6), 24.1 (s, C-11), 14.2, 14.2, 14.1 (s, CH₃) ppm.

IR (KBr): 2980 (s), 2937 (m) ν (C-H, aliph.), 1723 (ss) ν (C=O), 1641 (w) ν (C=C), 1446 (m) δ (CH₂/CH₃), 1368 (m) δ (CH₃), 1297 (s), 1224 (s), 1201 (s) ν (C-O) cm⁻¹.

CHN-Analyse [%]: Ber.: C: 67.65 H: 8.33

Gef.: C: 68.12 H: 8.37

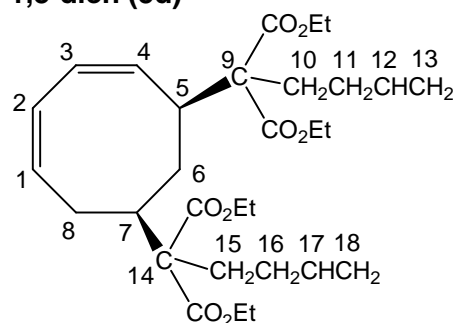
EI-MS (m/z, (%)): 532 (12) [M⁺], 487 (35) [M-OEt⁺], 459 (11) [M-CO₂Et⁺], 333 (27) [M-C(CO₂Et)₂CH₂CHCH₂⁺], 305 (55) [M-C(CO₂Et)₂(CH₂)₃CHCH₂⁺], 200 (35) [HC(CO₂Et)₂CH₂CHCH₂⁺], 173 (56) [HC(CO₂Et)₂CH₂⁺], 105 (100) [C₈H₉⁺].

5,7-Bis[(1',1'-diethoxycarbonyl)pent-4'-enyl]-cycloocta-1,3-dien (5d)

Summenformel: C₃₀H₄₄O₈ (532.67)

Eigenschaften: Klares Öl.

Löslich in Hexan, gut löslich in Toluol.



Säulenchromatographie: Eluent: PE:EE 5:1, R_f(Produkt) = 0.55, R_f(Nucleophil) = 0.68, Säulenmaße: h = 28 cm, Ø = 2 cm

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 6.10 (m, 1 H, 1-H), 5.97–5.88 (m, 3 H, 2-H, 3-H, 4-H), 5.88, 5.75 (m, ³J_{12,13} = ³J_{17,18} = 10.1 Hz, 2 H, 12-H, 17-H), 5.23–4.90 (m, ³J_{13,12} = ³J_{18,17} = 10.1 Hz, 4 H, 13-H, 18-H), 4.17–3.88 (m, ³J_{CH₂,CH₃} = 7.1 Hz, 8 H, CH₂), 3.11 (m, ³J_{5,6trans} = 8.6 Hz, 1 H, 5-H), 2.78 (m, ²J_{8cis,8trans} = 12.6 Hz, 1 H, 8_{cis}-H), 2.63–1.99 (m, ²J_{6cis,6trans} = 12.3 Hz, ²J_{8trans,8cis} = 12.6 Hz, 11 H, 6_{cis}-H, 7-H, 8_{trans}-H, 10-H, 11-H, 15-H, 16-H), 1.15 (m, ³J_{6trans,5} = 8.6 Hz, ²J_{6trans,6cis} = 12.3 Hz, 1 H, 6_{trans}-H), 1.05, 0.95, 0.92 (t, ³J_{CH₃,CH₂} = 7.1 Hz, 12 H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆): δ = 171.4, 171.2, 170.8, 170.7 (s, C=O), 138.6, 138.1 (s, C-12, C-17), 133.7 (s, C-1), 132.1 (s, C-4), 127.3, 126.8 (s, C-2, C-3), 115.0, 115.0 (s, C-13, C-18), 62.4, 61.8 (s, C-9, C-14), 61.1, 61.0, 60.9, 60.8 (s, CH₂), 41.3 (s, C-5), 39.5 (s, C-7), 34.3, 33.9 (s, C-10, C-15), 33.5 (s, C-8), 29.4 (s, C-6), 29.3, 28.8 (s, C-11, C-16), 14.2, 14.1 (s, CH₃) ppm.

IR (KBr): 2980 (s), 2938 (m) $\nu(\text{C-H, aliph.})$, 1723 (ss) $\nu(\text{C=O})$, 1641 (m) $\nu(\text{C=C})$, 1464 (m), 1446 (m) $\delta(\text{CH}_2/\text{CH}_3)$, 1367 (m) $\delta(\text{CH}_3)$, 1298 (s), 1221 (s), 1197 (s) $\nu(\text{C-O}) \text{ cm}^{-1}$.

CHN-Analyse [%]: Ber.: C: 66.64 H: 8.35
für $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{O}_8 + 1/2 \text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4$
Gef.: C: 66.69 H: 8.17

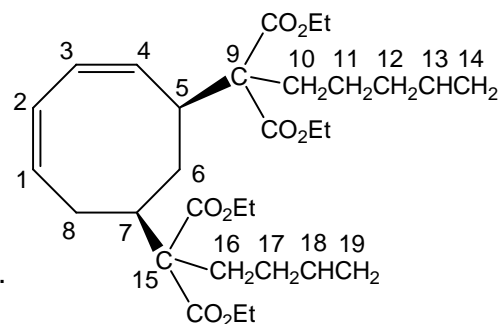
EI-MS (m/z, (%)): 532 (8) $[\text{M}^+]$, 487 (13) $[\text{M-OEt}^+]$, 459 (9) $[\text{M-CO}_2\text{Et}^+]$, 319 (54) $[\text{M-C}(\text{CO}_2\text{Et})_2(\text{CH}_2)_2\text{CHCH}_2^+]$, 173 (96) $[\text{HC}(\text{CO}_2\text{Et})_2\text{CH}_2^+]$, 105 (100) $[\text{C}_8\text{H}_9^+]$.

5-[(1',1'-Diethoxycarbonyl)hex-5'-enyl]-7-[(1'',1''-diethoxycarbonyl)pent-4''-enyl]-cyclo-octa-1,3-dien (5e)

Summenformel: $\text{C}_{31}\text{H}_{46}\text{O}_8$ (546.70)

Eigenschaften: Klares Öl.

Löslich in Hexan, gut löslich in Toluol.



Säulenchromatographie: Eluent: PE:EE 7:1, $R_{f(\text{Produkt})} = 0.48$, $R_{f(\text{Nucleophil})} = 0.61$, Säulenmaße: $h = 28 \text{ cm}$, $\varnothing = 3 \text{ cm}$

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 6.11$ (m, 1 H, 1-H), 5.99–5.87 (m, 3 H, 2-H, 3-H, 4-H), 5.86 (m, $^3J_{18,19} = 10.1 \text{ Hz}$, 1 H, 18-H), 5.73 (m, $^3J_{13,14} = 10.1 \text{ Hz}$, 1 H, 13-H), 5.23–4.90 (m, $^3J_{14,13} = ^3J_{19,18} = 10.1 \text{ Hz}$, 4 H, 14-H, 19-H), 4.19–3.88 (m, $^3J_{\text{CH}_2, \text{CH}_3} = 7.1 \text{ Hz}$, 8H, CH_2), 3.11 (m, 1 H, 5-H), 2.79 (m, $^2J_{8\text{cis}, 8\text{trans}} = 12.6 \text{ Hz}$, 1 H, 8_{cis}-H), 2.64–2.12 (m, $^2J_{6\text{cis}, 6\text{trans}} = 12.6 \text{ Hz}$, 6 H, 6_{cis}-H , 7-H, 10-H, 16-H), 2.12–1.52 (m, $^2J_{8\text{trans}, 8\text{cis}} = 12.6 \text{ Hz}$, 4 H, $8_{\text{trans}}\text{-H}$, 12-H, 17-H), 1.35 (m, 2 H, 11-H), 1.13 (m, $^2J_{6\text{trans}, 6\text{cis}} = 12.6 \text{ Hz}$, 1 H, $6_{\text{trans}}\text{-H}$), 1.09–0.89 (m, $^3J_{\text{CH}_3, \text{CH}_2} = 7.1 \text{ Hz}$, 12 H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 171.4$, 171.4, 171.2, 170.8 (s, C=O), 138.6 (s, C-18), 138.4 (s, C-13), 133.7, 133.7 (s, C-1, C-4), 132.2, 132.2 (s, C-2, C-3), 115.0, 115.0 (s, C-14, C-19), 62.6, 62.4 (s, C-9, C-15), 61.1, 61.0, 60.9, 60.8 (s, CH_2), 41.3 (s, C-5), 39.5 (s, C-7), 34.6, 33.9 (s, C-12, C-17), 33.5 (s, C-8), 29.3 (s, C-6), 29.2, 28.8 (s, C-10, C-16), 23.5 (s, C-11), 14.2, 14.1, 14.1 (s, CH_3) ppm.

IR (KBr): 2979 (m), 2932 (m) $\nu(\text{C-H, aliph.})$, 1724 (ss) $\nu(\text{C=O})$, 1641 (w) $\nu(\text{C=C})$, 1446 (m) $\delta(\text{CH}_2/\text{CH}_3)$, 1368 (w) $\delta(\text{CH}_3)$, 1254 (s), 1221 (s), 1201 (s) $\nu(\text{C-O}) \text{ cm}^{-1}$.

CHN-Analyse [%]: Ber.: C: 68.11 H: 8.48

Gef.: C: 68.11 H: 8.22

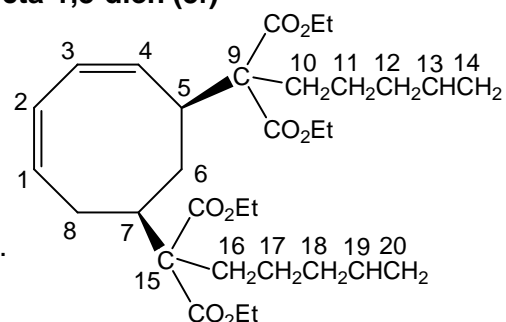
EI-MS (m/z, (%)): 546 (4) $[\text{M}^+]$, 501 (7) $[\text{M-OEt}^+]$, 473 (6) $[\text{M-CO}_2\text{Et}^+]$, 427 (2) $[\text{M-CO}_2\text{Et-OEt-H}^+]$, 399 (1) $[\text{M-CO}_2\text{Et-CO}_2\text{Et-H}^+]$, 333 (19) $[\text{M-C}(\text{CO}_2\text{Et})_2(\text{CH}_2)_2\text{CHCH}_2^+]$, 319 (15) $[\text{M-C}(\text{CO}_2\text{Et})_2(\text{CH}_2)_3\text{CHCH}_2^+]$, 228 (8) $[\text{HC}(\text{CO}_2\text{Et})_2(\text{CH}_2)_3\text{CHCH}_2^+]$, 173 (65) $[\text{HC}(\text{CO}_2\text{Et})_2\text{CH}_2^+]$, 105 (100) $[\text{C}_8\text{H}_9^+]$.

5,7-Bis[(1',1'-diethoxycarbonyl)hex-5'-enyl]-cycloocta-1,3-dien (5f)

Summenformel: $\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{O}_8$ (560.72)

Eigenschaften: Klares Öl.

Löslich in Hexan, gut löslich in Toluol.



Säulenchromatographie: Eluent: PE:EE 10:1, $R_{f(\text{Produkt})} = 0.41$ (PE/EE 5/1), $R_{f(\text{Nucleophil})} = 0.59$ (PE/EE 5/1), Säulenmaße: h = 28 cm, $\varnothing = 3$ cm

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 6.12$ (m, 1 H, 1-H), 6.00–5.91 (m, 3 H, 2-H, 3-H, 4-H), 5.79 (m, $^3J_{13,14} = ^3J_{19,20} = 10.1$ Hz, 2 H, 13-H, 19-H), 5.11–4.92 (m, $^3J_{14,13} = ^3J_{20,19} = 10.1$ Hz, 4 H, 14-H, 20-H), 4.19–3.87 (m, $^3J_{\text{CH}_2,\text{CH}_3} = 7.1$ Hz, 8 H, CH_2), 3.12 (m, 1 H, 5-H), 2.81 (m, 1 H, $8_{\text{cis-H}}$), 2.49–1.93 (m, $^2J_{6_{\text{cis}},6_{\text{trans}}} = 12.5$ Hz, 12 H, $6_{\text{cis-H}}$, 7-H, $8_{\text{trans-H}}$, 10-H, 12-H, 16-H, 18-H), 1.93–1.31 (3m, 4 H, 11-H, 17-H), 1.13 (m, $^2J_{6_{\text{trans}},6_{\text{cis}}} = 12.5$ Hz, 1 H, $6_{\text{trans-H}}$), 1.08 (t, $^3J_{\text{CH}_3,\text{CH}_2} = 7.1$ Hz, 3 H, CH_3), 0.95 (m, $^3J_{\text{CH}_3,\text{CH}_2} = 7.1$ Hz, 9 H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 171.6, 171.3, 170.9, 170.8$ (s, C=O), 138.7, 138.4 (s, C-13, C-19), 133.7 (s, C-1), 132.3 (s, C-4), 127.1, 126.8 (s, C-2, C-3), 115.0, 115.0 (s, C-14, C-20), 62.6, 62.1 (s, C-9, C-15), 61.1, 61.0, 60.9, 60.8 (s, CH_2), 41.3 (s, C-5), 39.5 (s, C-7), 34.6, 34.5, 34.2, 34.0 (s, C-10, C-12, C-16, C-18), 33.5 (s, C-8), 29.4 (s, C-6), 24.1, 23.6 (s, C-11, C-17), 14.2, 14.1 (s, CH_3) ppm.

IR (KBr): 2979 (m), 2931 (m) $\nu(\text{C-H, aliph.})$, 1723 (ss) $\nu(\text{C=O})$, 1641 (w) $\nu(\text{C=C})$, 1446 (m) $\delta(\text{CH}_2/\text{CH}_3)$, 1368 (m) $\delta(\text{CH}_3)$, 1297 (m), 1239 (s), 1201 (s) $\nu(\text{C-O}) \text{ cm}^{-1}$.

CHN-Analyse [%]: Ber.: C: 65.87 H: 8.73
für $C_{32}H_{48}O_8 + 1.5 C_4H_8O_2$
Gef.: C: 65.61 H: 8.59

EI-MS (m/z, (%)): 560 (7) $[M^+]$, 515 (30) $[M-OEt^+]$, 487 (36) $[M-CO_2Et^+]$, 333 $[M-C(CO_2Et)_2(CH_2)_3CHCH_2^+]$, 173 (100) $[HC(CO_2Et)_2CH_2^+]$, 160 (84) $[CH_2(CO_2Et)_2^+]$, 105 (53) $[C_8H_9^+]$.

8.6 Grubbs-Metathesen an *cis*-5,7-disubstituierten Cycloocta-1,3-dienen

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Die *cis*-5,7-disubstituierten Cycloocta-1,3-diene **5a–f** werden in Dichlormethan gelöst, bei Raumtemperatur mit dem Grubbs-Katalysator der ersten Generation versetzt und 7 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt.

Tabelle 33: Übersicht der Grubbs-Metathesen an Verbindung 5a–f

Edukt	5	Nu ¹ (n) / Nu ² (n)	G1	Produkt	Ausbeute	
	mg (mmol)	C(CO ₂ Et) ₂ (CH ₂) _n CHCH ₂	mg (mol%)		mg (mmol)	%
5a	166 (0.328)	1 / 1	11.8 (4)	6a	86 (0.19)	58
5b	206 (0.386)	1 / 2	15.5 (5)	a)	-	-
5c	232 (0.436)	1 / 3	13.0 (5)	a)	-	-
5d	164 (0.307)	2 / 2	13.0 (5)	6b	90 (0.19)	60
5e	315 (0.577)	2 / 3	23.2 (5)	6b	24 (0.051)	9
5f	262 (0.467)	3 / 3	18.0 (5)	a)	-	-

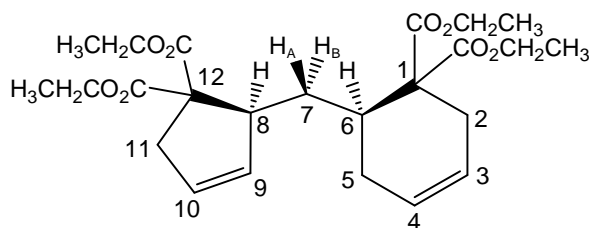
a) kein definierbares Produkt

1,1-Diethoxycarbonyl-6-(5',5'-diethoxycarbonylcyclopent-2'-enylmethyl)cyclohex-3-en (**6a**)

Summenformel: C₂₄H₃₄O₈ (450.23)

Eigenschaften: Klares Öl.

Löslich in Hexan, gut löslich in Toluol.



Säulenchromatographie: Eluent: PE:EE 7:2, $R_{f(\text{Produkt})} = 0.50$, $R_{f(\text{Nebenprodukte})} = 0.88, 0.66, 0.26, 0.15, 0.12, 0.10$, Säulenmaße: $h = 25 \text{ cm}$, $\varnothing = 1.5 \text{ cm}$

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): $\delta = 5.65$ (m, $^3J_{9,10} = 6.0 \text{ Hz}$, 1 H, 9-H), 5.59 (m, $^3J_{3,4} = 10.1 \text{ Hz}$, 1 H, 3-H), 5.51 (m, $^3J_{4,3} = 10.1 \text{ Hz}$, 1 H, 4-H), 5.41 (m, $^3J_{10,9} = 6.0 \text{ Hz}$, 1 H, 10-H), $4.19\text{--}3.84$ (m, $^3J_{\text{CH}_2, \text{CH}_3} = 7.1 \text{ Hz}$, 8 H, CH₂), 3.94 (m, 1 H, 8-H), 3.49 (m, $^2J_{11B,11A} = 17.4 \text{ Hz}$, 1 H, 11B-H), 2.85 (m, $^2J_{11A,11B} = 17.4 \text{ Hz}$, 3 H, 2-H, 11A-H), 2.72 (m, $^3J_{6,7A} = 7.6 \text{ Hz}$, $^3J_{6,7B} = 3.3 \text{ Hz}$, 1 H, 6-H), 2.60 (m, $^2J_{5A,5B} = 18.4 \text{ Hz}$, 1 H, 5A-H), 2.16 (m, $^2J_{5B,5A} = 18.4 \text{ Hz}$, 1 H,

5B-H), 1.99 (ddd, $^3J_{7B,6} = 3.3$ Hz, $^2J_{7B,7A} = 13.9$ Hz, 1 H, 7B-H), 1.54 (ddd, $^3J_{7A,6} = 7.6$ Hz, $^2J_{7A,7B} = 13.9$ Hz, 1 H, 7A-H), 1.06 (dt, $^3J_{CH_3,CH_2} = 7.1$ Hz, 6 H, CH₃), 0.98 (t, $^3J_{CH_3,CH_2} = 7.1$ Hz, 3 H, CH₃), 0.91 (t, $^3J_{CH_3,CH_2} = 7.1$ Hz, 3 H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆): $\delta = 172.0, 171.4, 170.3, 170.2$ (s, C=O), 133.7 (s, C-9), 127.3 (s, C-10), 126.1 (s, C-4), 124.1 (s, C-3), 64.1 (s, C-1), 61.4, 61.2 (s, CH₂), 57.8 (s, C-12), 50.3 (s, C-8), 40.3 (s, C-11), 36.7 (s, C-6), 33.5 (s, C-7), 30.5 (s, C-5), 30.1 (s, C-2), 14.1, 14.1, 14.0, 14.0 (s, CH₃) ppm.

IR (KBr): 2982 (m), 2938 (w) ν (C-H, aliph.), 1731 (ss) ν (C=O), 1660 (w) ν (C=C), 1465 (w), 1447 (w) δ (CH₂/CH₃), 1367 (w) δ (CH₃), 1253 (s), 1227 (m), 1180 (s) 1095 (m), 1075 (m), 1049 (m) ν (C-O) cm⁻¹.

CHN-Analyse [%]: Ber.: C: 63.98 H: 7.61

Gef.: C: 64.03 H: 7.72

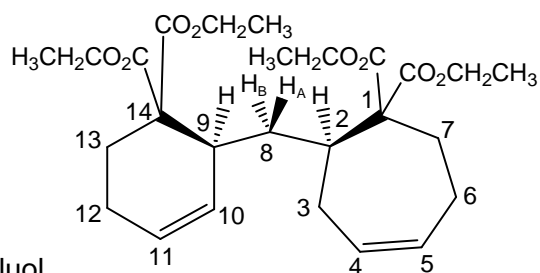
EI-MS (m/z, (%)): 450 (100) [M⁺], 405 (46) [M-OEt⁺], 330 (60) [M-CO₂Et-OEt-H₂⁺], 285 (26) [M-CO₂Et-OEt-OEt-H₂⁺], 257 (31) [M-CO₂Et-OEt-OEt-H₂-C₂H₆⁺], 239 (20) [C₇H₉(CO₂Et)₂⁺], 211 (19) [C₅H₅(CO₂Et)₂⁺], 183 (34) [C(CO₂Et)₂CCH⁺], 152 (28) [C₆H₇(CO₂Et)⁺], 79 (38) [C₆H₇⁺].

1,1-Diethoxycarbonyl-2-(6',6'-diethoxycarbonylcyclohex-2'-enylmethyl)cyclohept-4-en (6b)

Summenformel: C₂₆H₃₈O₈ (478.58)

Eigenschaften: Klares Öl.

Löslich in Hexan, gut löslich in Toluol.



Säulenchromatographie: Eluent: PE:EE 10:3, R_f(Produkt) = 0.30 (PE/EE 10/1), R_f(Nebenprodukte) = 0.84, 0.75, 0.39 (PE/EE 10/1), Säulenmaße: h = 25 cm, $\varnothing = 1.5$ cm

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): $\delta = 5.95$ (m, $^3J_{10,9} = 5.0$ Hz, $^3J_{10,11} = 10.1$ Hz, 1 H, 10-H), 5.67 (m, 2 H, 4-H, 5-H), 5.52 (m, $^3J_{11,10} = 10.1$ Hz, 1 H, 11-H), 4.27–3.92 (m, $^3J_{CH_2,CH_3} = 7.1$ Hz, 8 H, CH₂), 3.42 (m, $^3J_{9,8A} = 8.9$ Hz, $^3J_{9,8B} = 5.5$ Hz, $^3J_{9,10} = 5.0$ Hz, 1 H, 9-H), 2.88 (ddt, $^3J_{2,8A} = 8.9$ Hz, $^3J_{2,8B} = 2.6$ Hz, 1 H, 2-H), 2.68 (m, 2 H, 3-H), 2.43 (m, $^2J_{13B,13A} = 13.8$ Hz, 3 H, 7-H,

13B-H), 2.18 (ddd, $^2J_{13A,13B} = 13.8$ Hz, 1 H, 13A-H), 2.08 (m, 2 H, 6-H), 1.91 (m, 2 H, 12-H), 1.75 (ddd, $^3J_{8B,2} = 2.6$ Hz, $^2J_{8B,8A} = 13.9$ Hz, $^3J_{8B,9} = 5.5$ Hz, 1 H, 8B-H), 1.57 (ddd, $^3J_{8A,2} = 8.9$ Hz, $^2J_{8A,8B} = 13.9$ Hz, $^3J_{8A,9} = 8.9$ Hz, 1 H, 8A-H), 1.10 (t, $^3J_{CH_3,CH_2} = 7.1$ Hz, 3 H, CH₃), 1.08 (t, $^3J_{CH_3,CH_2} = 7.1$ Hz, 3 H, CH₃), 0.95 (t, $^3J_{CH_3,CH_2} = 7.1$ Hz, 3 H, CH₃), 0.91 (t, $^3J_{CH_3,CH_2} = 7.1$ Hz, 3 H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆): $\delta = 171.7, 171.1, 171.0, 170.6$ (s, C=O), 132.3 (s, C-5), 130.7 (s, C-10), 129.9 (s, C-4), 125.1 (s, C-11), 63.3 (s, C-1), 61.3, 61.3, 61.0 (s, CH₂), 57.6 (s, C-14), 39.2 (s, C-2), 37.8 (s, C-9), 34.1 (s, C-8), 30.1, 29.9 (s, C-7, C-13), 24.9 (s, C-6), 24.3 (s, C-3), 23.0 (s, C-12), 14.1 (s, CH₃) ppm.

IR (NaCl): 2926 (ss), 2873 (m), 2850 (m) ν (C-H, aliph.), 1731 (s) ν (C=O), 1654 (w) ν (C=C), 1464 (s), 1447 (s) δ (CH₂/CH₃), 1390 (m), 1367 (s) δ (CH₃), 1263 (s), 1240 (s), 1161 (s), 1095 (s), 1066 (s), 1049 (s) ν (C-O) cm⁻¹.

CHN-Analyse [%]: Ber.: C: 65.24 H: 8.01

Gef.: C: 65.31 H: 8.01

EI-MS (m/z, (%)): 478 (9) [M⁺], 411 (16) [M-CH₂CHCHCH₂CH⁺], 306 (53) [M-CH₂C(CO₂Et)₂⁺], 173 (100) [H₃CC(CO₂Et)₂⁺], 127 (26) [CHCHCH₂CH₂CO₂Et⁺], 99 (8) [CHCHCO₂Et⁺], 79 (14) [C₆H₇⁺].

8.7 Sicherheitsdaten verwendeter Chemikalien^[139]

Substanz	Gefahrensymbole	R-Sätze S-Sätze
Aceton	F	R: 11 S: 9-16-23.2-33
Acetonitril	F, Xn	R: 11-20/21/22-36 S: 16-36/37
Benzol-d6	T, F	R: 45-46-11-36/38-48/23/24/25-65 S: 53-45
3-Brom-1-propen	T, F, N	R: 11-23/25-36/37/38-50 S: 16-26-36/37/39-45-60-61
4-Brom-1-buten	Xi, F	R: 11-36/37-42/43 S: 16-26-27-36/37/39
5-Brom-1-penten	Xi	R: 10-36/37/38 S: 23-24/25
Chloroform	Xn, Xi	R: 22-38-40-48/20/22 S: 36/37
1,3,5,7-Cyclooctatetraen	Xi	R: 10-36/37/38-65 S: 26-36-62
Dichlormethan	Xn	R: 40 S: 23.2-24/25-36/37
Diethylether	F ⁺ , Xn	R: 12-19-22-66-67 S: 9-16-29-33
Propandisäurediethylester	-	R: - S: 24/25
Diethylzink	F, C, N	R: 14-17-34-50/53 S: 16-43-45-60-61
Diiodmethan	C	R: 34 S: 26-27-36/37/39
N,N-Dimethylformamid	T	R: 61-E20/21-36 S: 53-45
(1S,2S)-1,2-Diphenyl-1,2-ethandiamin	Xi	R: 36/37/38 S: 26-36
Ethanol	F	R: 11 S: 7-16

Ethylacetat	F, Xi	R: 11-36-66-67 S: 16-26-33
G1	Xi	R: 36/37/38 S: 26-36
Natrium	C, F	R: 14/15-34 S: 5.3-8-43.7-45
Oxalylchlorid	T	R: 14-23-29-34-37 S: 26-36/37/39-45
Petrolether 50/70	F, Xn, N	R: 11-38-48/20-51/53-62-65-67 S: 16-23.2-24-33-36/37-61-62
(S)-1-Phenylethylamin	C	R: 21/22-34 S: 26-28.1-36/37/39-45
Tetrafluoroborsäure 54% in Diethylether	C	R: 34 S: 26-27-36/37/39-45
Tetrahydrofuran	F, Xi	R: 11-19-36/37 S: 16-29-33
<i>N,N,N,N</i> -Tetramethylguanidin	C	R: 10-22-34 S: 26-36/37/39-45
Toluol	F, Xn	R: 11-20 S: 16-25-29-33
1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5- en, Polymer gebunden	C	R: 34 S: 26-36/37/39-45
Triethylamin	F, C	R: 11-20/21/22-35 S: 3-16-26-29-36/37/39-45
Trifluoressigsäure	C	R: 20-35-52/53 S: 9-26-27-28.1-45-61

Entsorgung:

Die organischen Lösungsmittel wurden nach halogenfrei und halogenhaltig getrennt und in lösungsmittelbeständigen, bruch sicheren Gebinden mit einem maximalen Volumen von 5 L gesammelt.

9. Literaturverzeichnis

- [1] G. Mehta, V. Singh, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 881–930.
- [2] a) D. J. Faulkner, *Nat. Prod. Reports* **1984**, *1*, 251–280. b) D. J. Faulkner, *Nat. Prod. Reports* **1988**, *5*, 613–663.
- [3] T. Oishi, Y. Ohtsuka in: *Studies in Natural Products Chemistry*; Vol. 3 (Ed. A. Rahman), Elsevier, Amsterdam, **1989**, 73.
- [4] M. C. Wani, H. L. Taylor, M. E. Wall, P. Coggon, A. T. McPhail, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2325–2327.
- [5] C. Liu, M. Tamm, M. W. Nötzel, K. Rauch, A. de Meijere, J. K. Schilling, A. Lakdawala, J. P. Snyder, S. L. Bane, N. Shanker, R. Ravindra, D. G. I. Kingston, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 3962–3972.
- [6] R. Geney, J. Chen, I. Ojima, *Med. Chem.* **2005**, *1*, 125–139.
- [7] a) C. Bucker, S. de Souza, M. Fernandes, *J. Plant Nutrition* **2006**, *29*, 485–496. b) M. Malerba, P. Crosti, R. Cerana, R. Bianchetti, *Physiologia Plantarum* **2004**, *120*, 386–394.
- [8] O. D. Hensens, D. Zink, J. M. Williamson, V. J. Lotti, R. S. L. Chang, M. A. Goetz, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3399–3403.
- [9] K. Yoganathan, C. Rossant, R. P. Glover, S. Cao, J. J. Vittal, S. Ng, Y. Huang, A. D. Buss, M. Butler, *J. Nat. Prod.* **2004**, *67*, 1681–1684.
- [10] H. Fujimoto, E. Nakamura, E. Okuyama, M. Ishibashi, *Chem. Pharm. Bull.* **2000**, *48*, 1436–1441.
- [11] K. C. Nicolaou, J.-J. Liu, Z. Yang, H. Uneo, E. J. Sorensen, C. F. Claiborne, R. K. Guy, C. K. Hwang, M. Nakada, P. G. Nantermet, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 634–644.
- [12] T. Hamura, N. Kawano, S. Tsuji, T. Matsumoto, K. Suzuki, *Chem. Lett.* **2002**, 1042–1043.
- [13] T. Watanabe, K. Yasumoto, M. Murata, M. Tagawa, H. Narushima, T. Furusato, M. Kuwahara, M. Hanaue, T. Seki, *Jp. Kokai Tokkyo Koho*, 1994, JP 06-184157, EP 582267, US 5346919; *Chem. Abstr.* **1994**, *121*, 7432.
- [14] M. Futagawa, A. M. Rimando, M. R. Tellez, D. E. Wedge, *J. Agric. Food Chem.* **2002**, *50*, 7007–7012.
- [15] H. Watanabe, Y. Nakajima, M. Adachi, H. Hotta, K. Arai, Y. Baba, C. Noutary, S. Ichikawa, T. Kusumoto, T. Hiyama, *Chem. Comm.* **1999**, 1753–1754.
- [16] a) S. G. Davies, *Organotransition Metal Chemistry: Applications to Organic Synthesis*, Pergamon Press, Oxford, **1982**. b) A. J. Pearson, *Metallo-organic Chemistry*, Wiley, Chichester, **1985**. c) A. Yamamoto, *Organotransition Metal Chemistry-Fundamental Concepts and Applications*, Wiley, New York, **1986**. d) M. Beller, C. Bolm, *Transition Metals for Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.

- [17] H.-J. Knölker, B. Ahrens, P. Gonser, M. Heininger, P. G. Jones, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 2259–2271.
- [18] L. S. Hegedus, *Organische Synthese mit Übergangsmetallen*, 1. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, **1995**.
- [19] a) S. Chaudhury, W. A. Donaldson, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5984–5985. b) A. J. Pearson, *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 4, Pergamon Press, Oxford, **1991**, 663–714.
- [20] O. Kataeva, M. P. Krahl, H.-J. Knölker, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 3099–3101.
- [21] T.-S. Wu, S.-C. Huang, P.-L. Wu, C.-M. Teng, *Phytochemistry* **1996**, *43*, 133–140.
- [22] S. G. Davies, M. L. H. Green, D. M. P. Mingos, *Tetrahedron* **1978**, *34*, 3047–3077.
- [23] a) P. T. Beurskens, W. P. Bosman, H. C. Brussard, J. Heck, R. J. M. Klein Gebbink, M. Maters, J. M. M. Smits, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *469*, 197–203. b) E. T. K. Haupt, J. Heck, M. Maters, B. Voss, *Organometallics* **1995**, *14*, 44–48. c) M. Maters, *Dissertation*, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg, **1991**.
- [24] a) J. Heck, G. Lange, O. Reimelt, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 533–535. b) G. Lange, O. Reimelt, L. Jessen, J. Heck, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1941–1952. c) G. Lange, *Dissertation*, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg, **1997**.
- [25] O. Reimelt, *Dissertation*, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg, **2001**.
- [26] P. Auchter-Krummel, G. Krummel, J. Lexx, K. Müllen, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2819–2831.
- [27] J. H. Rigby, S. Scribner, M. J. Heeg, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 8569–8572.
- [28] a) K. Broadley, N. G. Connelly, R. M. Mills, M. W. Whiteley, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 683–688. b) B. F. G. Johnson, J. Lewis, G. L. P. Randall, *J. Chem. Soc.* **1971**, 422–429.
- [29] M. Kröner, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 3162–3171.
- [30] A. J. Pearson, X. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13326–13327.
- [31] A. J. Pearson, K. Srinivasan, *Chem. Commun.* **1991**, 392–396.
- [32] A. J. Pearson, K. Srinivasan, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 7295–7298.
- [33] J. D. Dudones, A. J. Pearson, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 8037–8040.
- [34] A. J. Pearson, Md. Nazrul I. Khan, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 1407–1410.
- [35] A. J. Pearson, S. Balasubramanian, K. Srinivasan, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 5663–5672.
- [36] a) D. J. Fox, R. G. Bergman, *Organometallics* **2004**, *23*, 1656–1670. b) M. Rosenblum, *Chemistry of Iron Group Metallocenes: Ferrocene, Ruthenocene, Osmocene*, Interscience, New York, **1965**, Part 1. c) M. D. Rausch, E. O. Fischer, H. Grubert, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 76–82.
- [37] K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, *Organische Chemie*, 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, **1995**.

- [38] a) H. Gleiter, I. Hyla-Kryspin, M. L. Ziegler, G. Sergeson, *Organometallics* **1989**, *8*, 298–306. b) G. E. Herberich, W. Klein, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 2125–2128.
- [39] R. C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, 60th Edition, CRC Press, **1980**.
- [40] M. Green, S. Greenfield, M. Kersting, *Chem. Commun.* **1985**, 18–20.
- [41] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie – Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, 2. neubearb. Aufl., Berlin, de Gruyter, **1995**.
- [42] N. V. Sidgwick, *The electronic Theory of Valency*, Cornell University, Ithaca, **1927**, 736.
- [43] a) Ch. Elschenbroich, J. Koch, J. Schneider, B. Spangenberg, P. Schiess, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *317*, 41–54. b) Ch. Elschenbroich, J. Schneider, H. Mellinghoff, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *333*, 37–45.
- [44] A. J. Pearson, S. Katiyar, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 2297–2304.
- [45] a) A. J. Pearson, X. Wang, I. B. Dorange, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2535–2538. b) H.-J. Knölker, G. Schlechtingen, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1997**, *1*, 349–350.
- [46] A. J. Pearson, A. M. Gelormini, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 4561–4570.
- [47] A. J. Pearson, H. Paramahamsan, J. D. Dudones, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2121–2124.
- [48] T. P. Gill, K.R. Mann, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1986–1991.
- [49] H.-J. Knölker, H. Goesmann, R. Klauss, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 727–731.
- [50] a) O. P. H. Diels, K. Alder, *Ber.* **1929**, *62*, 2081. b) K. C. Nicolaou, S. A. Snyder, T. Montagnon, G. Vassilikogiannakis, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1742–1773.
- [51] a) G. Wittig, U. Schöllkopf, *Ber.* **1954**, *87*, 1318–1330. b) K. C. Nicolaou, M. W. Härter, J. L. Gunzner, A. Nadin, *Liebigs Ann.* **1997**, 1283–1301.
- [52] H. G. Richey, *Grignard-Reagents: New Developments*, Wiley, Chichester, **2000**, S. 418.
- [53] R. D. A. Hudson, B. M. Foxman, M. Rosenblum, *Organometallics* **1999**, *18*, 4098–4106.
- [54] R. H. Grubbs, *Handbook of metathesis*, Vol. 1–3, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [55] http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2005/
- [56] a) B. Schmidt, J. Hermanns, *Top. Organomet. Chem.* **2004**, *13*, 223–267. b) A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3140–3172.
- [57] K. C. Nicolaou, P. G. Bulger, D. Sarlah, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4564–4601.
- [58] a) R. H. Grubbs, S. J. Miller, G. C. Fu, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 446–452. b) S. J. Miller, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5855–5856.
- [59] a) M. F. Schneider, N. Lucas, J. Velder, S. Blechert, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 257–259. b) M. L. Randall, J. A. Tallarico, M. L. Snapper, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9610–9611.
- [60] a) R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 158–165. b) F. Stelzer, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *7*, 941–952.
- [61] K. B. Wagener, J. M. Boncella, J. G. Nel, *Macromolecules* **1991**, *24*, 2649–2657.
- [62] S. J. Connon, S. Blechert, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1944–1968.

- [63] R. R. Schrock, J. S. Murdzek, G. C. Bazan, J. Robbins, M. DiMare, M. O'Regan, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3875–3886.
- [64] a) J. McGinnis, T. J. Katz, S. Hurwitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 605–606. b) T. J. Katz, J. McGinnis, C. Altus, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 605–606. c) T. J. Katz, S. J. Lee, N. Acton, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 4247–4250. d) T. J. Katz, N. Acton, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 4251–4254.
- [65] R. Toreki, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2448–2449.
- [66] S. T. Nguyen, L. K. Johnson, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3974–3975.
- [67] a) P. Schwab, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 100–110. b) P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2179–2181.
- [68] a) T. Weskamp, F. J. Kohl, W. Hieringer, D. Gleich, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2573–2576. b) L. Ackermann, A. Fürstner, T. Weskamp, F. J. Kohl, W. A. Herrmann, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4787–4790.
- [69] M. Scholl, T. M. Trnka, J. P. Morgan, R. H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2247–2250.
- [70] a) J. Huang, E. D. Stevens, S. P. Nolan, J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2674–2678. b) J. Huang, H.-J. Schanz, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **1999**, *18*, 5375–5380.
- [71] M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953–956.
- [72] J. L. Herrison, Y. Chauvin, *Makromol. Chem.* **1971**, *141*, 161–176.
- [73] a) K. C. Nicolaou, T. Montagnon, G. Vassilikogiannakis, C. J. N. Mathison, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8872–8888. b) G. Vassilikogiannakis, I. Margaros, M. Tofi, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 205–208. c) K. C. Nicolaou, G. Vassilikogiannakis, T. Montagnon, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3410–3415.
- [74] S. Barluenga, P. Lopez, E. Moulin, N. Winssinger, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3549–3552.
- [75] R. E. Maleczka, Jr., L. R. Terrell, F. Geng, J. S. Ward III, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2841–2844.
- [76] T. J. Seiders, D. W. Ward, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3225–3228.
- [77] W. Stüer, B. Weberndörfer, J. Wolf, H. Werner, *Dalton. Trans.* **2005**, 1796–1803.
- [78] W. J. Zuercher, M. Hashimoto, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6634–6640.
- [79] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 2. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1983**.
- [80] M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2870–2871.
- [81] F. Neese, ORCA, Version 2.5, Lehrstuhl für Physikalische und Theoretische Chemie, Universität Bonn, **2006**.
- [82] a) S. Ma, B. Ni, Z. Liang, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 6305–6309. b) M. Schaudt, S. Blechert, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 2913–2920. c) J. Zaminer, C. Stapper, S. Blechert, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 6739–6741. d) C. Stapper, S. Blechert, *J. Org. Chem.* **2002**,

- 67, 6456–6460. e) S. Blechert, C. Stapper, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 2855–2858. f) K. C. Nicolaou, J. A. Vega, G. Vassilikogiannakis, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4573–4577. g) J. Zaminer, C. Stapper, S. Blechert, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 6739–6741.
- [83] G. Mehta, J. Nandakumar, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 699–702.
- [84] a) S. J. Miller, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5855–5856. b) S. J. Miller, S.-H. Kim, Z.-R. Chen, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2108–2109. c) S.-H. Kim, N. Bowden, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10801–10802.
- [85] E. Banaszak, C. Comoy, Y. Fort, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 6235–6238.
- [86] a) M. Arisawa, Y. Terada, M. Nakagawa, A. Nishida, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4926–4928. b) C. Cadot, P. I. Dalko, J. Cossy, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 1839–1841.
- [87] a) M. A. Hillmyer, R. H. Grubbs, *Macromolecules* **1995**, *28*, 8662–8667. b) T. H. Jozefiak, E. J. Ginsburg, C. B. Gorman, R. H. Grubbs, N. S. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4705–4713.
- [88] a) A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363. b) M. B. Dinger, P. Nieczypor, J. C. Mol, *Organometallics* **2003**, *22*, 5291–5296.
- [89] a) E. L. Dias, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3887–3897. b) O. M. Aagaard, R. J. Meier, F. Buda, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7174–7182.
- [90] a) H. E. Simmons, T. L. Cairns, S. A. Vladuchick, C. M. Hoiness, *Org. React.* **1973**, *20*, 1–31. b) K.-P. Zeller, H. Gugel, In *Houben-Weyl; Methoden der Organischen Chemie*; Ed.: M. Regitz, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1989**, Band EXIXb, 195–212.
- [91] V. K. Aggarwal, G. Y. Fang, G. Meek, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4417–4420.
- [92] H. E. Simmons, R. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 5323–5324.
- [93] J. Furukawa, N. Kawabata, J. Nishimura, *Tetrahedron Lett.* **1966**, *7*, 3353–3354.
- [94] a) E. J. Corey, S. C. Virgil, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6429–6431. b) J. Ezquerro, W. He, L. A. Paquette, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 6979–6982.
- [95] T. Takahashi, M. Ishikawa, S. Huo, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 388–389.
- [96] Y. Yamamoto, S. Kojima, In: *The Chemistry of Amidines and Imidates*; S. Patai, Z. Rappoport, Eds.; John Wiley & Sons: New York, **1991**; Vol. 2, Chapter 10.
- [97] M. Costa, G. P. Chiusoli, D. Taffurelli, G. Dalmonego, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1998**, 1541–1546.
- [98] a) P. Gund, *J. Chem. Educ.* **1972**, *49*, 100–103. b) N. S. Mills, J. Shapiro, M. Hollingsworth, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1263–1264. c) T. Ohwada, A. Itai, K. Shudo, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7036–7041. d) K. B. Wiberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4177–4182. e) A. Gobbi, G. Frenking *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2362–2372.
- [99] A. C. Forsyth, R. O. Gould, R. M. Paton, I. H. Sadler, I. Watt, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1993**, 2737–2741.

- [100] a) D. Ma, K. Cheng, *Tetrahedron: Asymmetry* **10**, **1999**, 713–719. b) T. Ishikawa, Y. Araki, T. Kumamoto, H. Seki, K. Fukuda, T. Isobe, *Chem. Commun.* **2001**, 245–246.
- [101] T. Isobe, K. Fukuda, T. Ishikawa, *Tetrahedron: Assymetry* **1998**, **9**, 1729–1735.
- [102] T. Isobe, K. Fukuda, Y. Araki, T. Ishikawa, *Chem. Commun.* **2001**, 243–244.
- [103] M. L. Anderson, R. N. Hammer, *J. Chem. Eng. Data* **1967**, **3**, 442–447.
- [104] A. Porzelle, W.-D. Fessner, *Angew. Chem.* **2005**, **117**, 4802–4806.
- [105] R. B. Merrifield, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, **85**, 2149–2154.
- [106] S. Kobayashi, S. Nagayama, *J. Org. Chem.* **1996**, **61**, 2256–2257.
- [107] S. V. McKinley, J. W. Rakshys, *Chem. Commun.* **1972**, 134–135.
- [108] E. Dominguez, M. J. O'Donnell, W. L. Scott, *Tetrahedron Lett.* **1998**, **39**, 2167–2179.
- [109] M. M. Miller, D. C. Sherrington, *J. Catal.* **1995**, **152**, 368–376.
- [110] S. Kanemoto, H. Saimoto, K. Oshima, H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.* **1984**, **25**, 3317–3320.
- [111] D. E. Bergbreiter, J. R. Blanton, *J. Org. Chem.* **1987**, **52**, 472–473.
- [112] Y. Uozumi, H. Danjo, T. Hayashi, *Tetrahedron Lett.* **1997**, **38**, 3557–3560.
- [113] S. Jang, *Tetrahedron Lett.* **1997**, **38**, 1793–1796.
- [114] J. S. Früchtel, G. Jung, *Angew. Chem.* **1996**, **108**, 19–46.
- [115] R. H. Grubbs, L. C. Kroll, *J. Amer. Chem. Soc.* **1971**, **93**, 3062–3063.
- [116] A. C. Blanc, D. J. Macquarrie, S. Valle, G. Renard, C. R. Quinn, D. Brunel, *Green Chemistry* **2000**, **2**, 283–288.
- [117] R. I. Storer, T. Takemoto, P. S. Jackson, D. S. Brown, I. R. Baxendale, S. V. Ley, *Chem. Eur. J.* **2004**, **10**, 2529–2547.
- [118] M. Rappo-Abiuso, M.-F. Llauro, Y. Chevalier, P. Le Perchec, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2001**, **3**, 99–106.
- [119] T. Tajima, T. Fuchigami, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, **44**, 4760–4763.
- [120] B. Gutte, R. B. Merrifield, *J. Biol. Chem.* **1971**, **246**, 1922–1941.
- [121] Sigma-Aldrich: *Laborchemikalien und analytische Reagenzien*, Buchs SG, **2005/2006**.
- [122] W. Sankhvasi, M. Yamamoto, S. Kohmoto, K. Yamada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, **64**, 1425–1427.
- [123] E. L. Eliel, S. H. Wilen, *Stereochemistry of Organic Compounds*, 1. Auflage, Wiley-Interscience, New York, **1994**, 677.
- [124] a) D. Parker, *Chem. Rev.* **1991**, **91**, 1441–1457. b) V. Schurig, Current Methods for Determination of Enantiomeric Compositions (Part 2): NMR Spectroscopy with Chiral Lanthanide Shift Reagents, Darmstadt, **1985**, 22.
- [125] Autorenkollektiv, *Organikum*, Johann Ambrosius Barth Verlag Heidelberg, 20. Auflage, **1996**.
- [126] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, D. R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, 2nd Edition, Pergamon Press, **1983**.

- [127] W. A. Herrman, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, Vol. 8, Thieme Verlag, Stuttgart, **1997**, 18.
- [128] J. Heck, W. Massa, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 376, C15–C19.
- [129] T. P. Gill, K. R. Mann, *Organometallics* **1982**, 1, 485–488.
- [130] R. G. Salomon, D. J. Coughlin, S. Ghosh, M. G. Zagorski, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 998–1007.
- [131] G. Deleris, J. Dunogues, A. Gadras, *Tetrahedron* **1988**, 44, 4243–4258.
- [132] W. J. Bailey, W. R. Sorensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 2287–2290.
- [133] Bruker Industrial Automation, SAINT 6.02 A, Program for data reduction, **2000**.
- [134] SADABS, Program for area detector absorption corrections, Siemens Analytical X-Ray Instruments.
- [135] G. Sheldrick, SHELXTL-NT V 5.1, Bruker Crystallographic Research Systems, Bruker Analytical X-Ray Instr. Inc., Madison, Wisconsin, USA, **1997**.
- [136] G. Sheldrick, SHELXS-97, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, **1997**.
- [137] G. Sheldrick, SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, **1997**.
- [138] Bruker AXS, XSELL, V 4.01, **2000**.
- [139] W. Baden, *Merck Chemikalien, Reagenzien*, Darmstadt, **2006**.

10. Anhang

10.1 Kristallographischer Anhang

Tabelle 34: Kristallographische Daten von 2a

Summenformel	$C_{23}H_{28}FeO_4$
Molare Masse (in g/mol)	424.32
Messtemperatur (in K)	153(2)
Wellenlänge (in pm)	71.073
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Zellparameter	$a = 1280.8(2) \text{ pm}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 1196.22(19) \text{ pm}$ $\beta = 105.257(2)^\circ$ $c = 1383.4(2) \text{ pm}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen (in nm^3)	2.0449(6)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Berechnete Dichte (in Mg/m^3)	1.378
Absorptionskoeffizient (in mm^{-1})	0.763
F(000)	896
Kristallgrösse (in mm^3)	0.29 x 0.12 x 0.05
2 Θ – Messbereich (in $^\circ$)	2.37 bis 24.99
Indexbereich	-15 $\leq h \leq 15$, -14 $\leq k \leq 14$, -16 $\leq l \leq 16$
Gemessene Reflexe	19858
Unabhängige Reflexe	3602 [R(int) = 0.0941]
Vollständigkeit bis $\Theta = 24.99^\circ$	99.8%
Max. und min. Transmission	0.9628 und 0.8090
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate an F^2
Anzahl der Parameter	3602 / 5 / 258
Gof an F^2	0.979
R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0488, wR2 = 0.0950
R-Werte für alle Reflexe	R1 = 0.0817, wR2 = 0.1026
Extinktionskoeffizient	0
Restelektronendichte (in $e/\text{Å}^{-3}$)	0.733 und -0.285
Hinterlegungsnummer	CCDC-620935

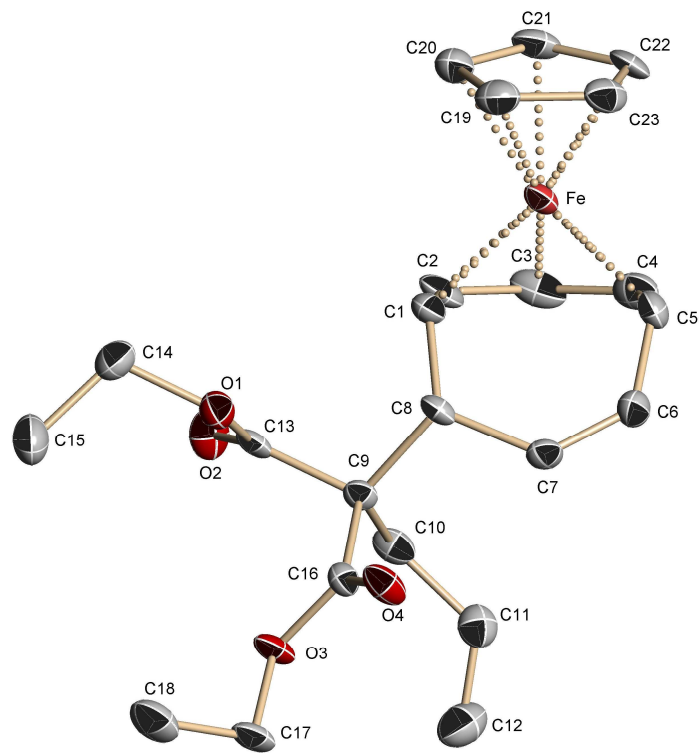


Abbildung 58: Festkörperstruktur von 2a

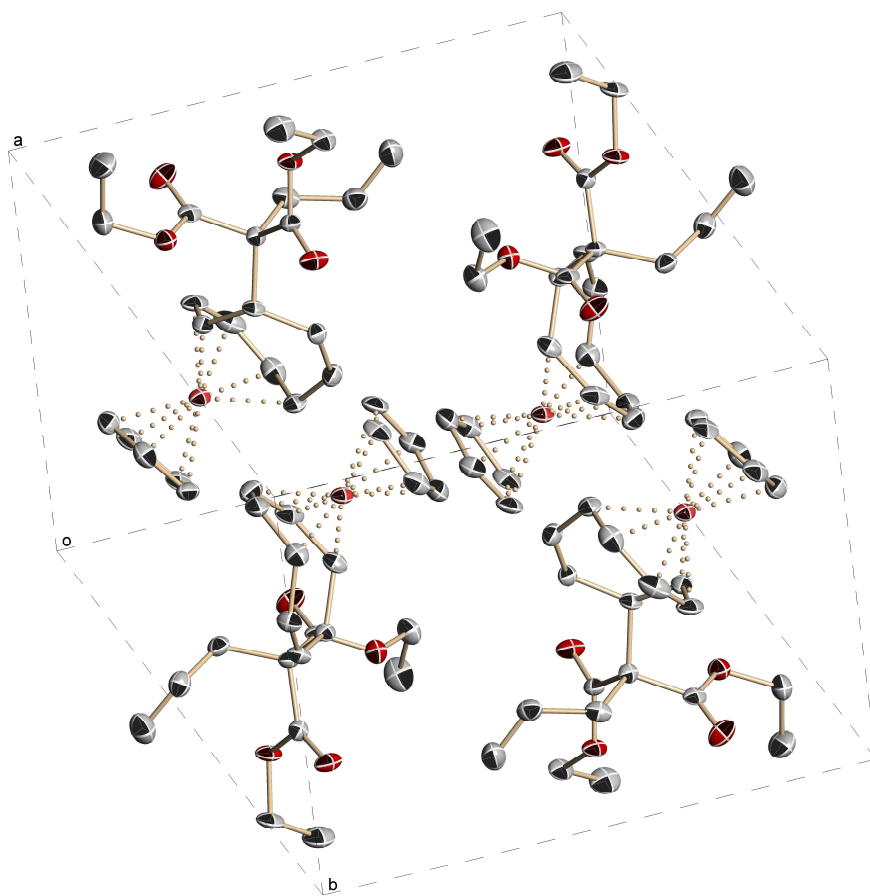


Abbildung 59: Elementarzelle von 2a

Tabelle 35: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) ausgewählter Atome für 2a

	x	y	z	U(eq)
Fe	5881(1)	8741(1)	7661(1)	20(1)
C(1)	4222(3)	8817(3)	7426(3)	23(1)
C(2)	4658(3)	9820(4)	7125(3)	30(1)
C(3)	5392(3)	9880(4)	6517(3)	34(1)
C(4)	5910(3)	8960(4)	6229(3)	30(1)
C(5)	5664(3)	7805(3)	6373(3)	25(1)
C(6)	4647(3)	7243(3)	5879(3)	25(1)
C(7)	3660(3)	7346(3)	6019(3)	22(1)
C(8)	3361(3)	8044(3)	6801(3)	19(1)
C(9)	2264(3)	8686(3)	6352(3)	18(1)
C(10)	2268(3)	9443(3)	5448(3)	25(1)
C(11)	2157(3)	8875(3)	4465(3)	29(1)
C(12)	1280(1)	8899(1)	3726(1)	41(1)
O(1)	1875(1)	8750(1)	7926(1)	25(1)
O(2)	1971(1)	10406(1)	7186(1)	33(1)
C(13)	2023(1)	9404(1)	7184(1)	20(1)
C(14)	1616(1)	9305(1)	8770(1)	31(1)
C(15)	432(3)	9504(4)	8574(3)	42(1)
O(3)	390(2)	8422(2)	5699(2)	24(1)
O(4)	1376(2)	6857(2)	6107(2)	28(1)
C(16)	1323(3)	7862(3)	6049(3)	19(1)
C(17)	-584(3)	7763(3)	5329(3)	27(1)
C(18)	-1201(3)	7678(4)	6108(3)	39(1)
C(19)	6186(3)	7986(4)	9042(3)	30(1)
C(20)	6341(3)	9138(3)	9159(3)	28(1)
C(21)	7176(3)	9450(4)	8711(3)	31(1)
C(22)	7508(3)	8473(3)	8315(3)	30(1)
C(23)	6908(3)	7566(3)	8531(3)	29(1)
H(1)	4070(30)	8980(30)	8033(18)	28
H(2)	4600(30)	10520(20)	7460(30)	36
H(3)	5770(30)	10550(20)	6480(30)	41

H(4)	6597(19)	9180(30)	6160(30)	36
H(5)	6230(20)	7330(20)	6350(30)	30

Tabelle 36: Bindungslängen [pm] und Winkel [°] ausgewählter Atome für 2a

Fe-C(4)	200.9(4)
Fe-C(2)	201.4(4)
Fe-C(20)	205.5(4)
Fe-C(19)	205.5(4)
Fe-C(3)	205.6(4)
Fe-C(5)	206.1(4)
Fe-C(1)	206.5(4)
Fe-C(22)	206.7(4)
Fe-C(21)	207.7(4)
Fe-C(23)	207.9(4)
C(1)-C(2)	143.2(5)
C(1)-C(8)	152.2(5)
C(1)-H(1)	93.5(18)
C(2)-C(3)	141.8(6)
C(2)-H(2)	97.2(18)
C(3)-C(4)	139.6(6)
C(3)-H(3)	94.4(18)
C(4)-C(5)	144.3(5)
C(4)-H(4)	94.6(18)
C(5)-C(6)	146.5(5)
C(5)-H(5)	92.8(18)
C(6)-C(7)	133.4(5)
C(6)-H(6)	95.00
C(7)-C(8)	149.5(5)
C(7)-H(7)	95.00
C(8)-C(9)	157.8(5)
C(8)-H(8)	100.00
C(9)-C(16)	152.7(5)
C(9)-C(13)	153.1(4)
C(9)-C(10)	154.5(5)
C(10)-C(11)	149.2(5)
C(10)-H(10A)	99.00
C(10)-H(10B)	99.00
C(11)-C(12)	130.6(4)
C(11)-H(11)	95.00

C(12)-H(12A)	95.00
C(12)-H(12B)	95.00
O(1)-C(13)	134.30
O(1)-C(14)	145.57
O(2)-C(13)	120.04
C(14)-C(15)	148.8(4)
C(14)-H(14A)	99.00
C(14)-H(14B)	99.00
C(15)-H(15A)	98.00
C(15)-H(15B)	98.00
C(15)-H(15C)	98.00
O(3)-C(16)	134.4(4)
O(3)-C(17)	145.1(4)
O(4)-C(16)	120.6(4)
C(17)-C(18)	149.9(5)
C(17)-H(17A)	99.00
C(17)-H(17B)	99.00
C(18)-H(18A)	98.00
C(18)-H(18B)	98.00
C(18)-H(18C)	98.00
C(19)-C(20)	139.6(5)
C(19)-C(23)	139.6(5)
C(19)-H(19)	95.00
C(20)-C(21)	142.0(5)
C(20)-H(20)	95.00
C(21)-C(22)	140.3(5)
C(21)-H(21)	95.00
C(22)-C(23)	140.6(5)
C(22)-H(22)	95.00
C(23)-H(23)	95.00
C(4)-Fe-C(2)	76.56(18)
C(4)-Fe-C(20)	152.81(17)
C(2)-Fe-C(20)	102.29(17)
C(4)-Fe-C(19)	157.74(18)
C(2)-Fe-C(19)	124.31(18)
C(20)-Fe-C(19)	39.71(15)
C(4)-Fe-C(3)	40.15(17)

C(2)-Fe-C(3)	40.75(17)
C(20)-Fe-C(3)	124.85(18)
C(19)-Fe-C(3)	162.03(18)
C(4)-Fe-C(5)	41.51(16)
C(2)-Fe-C(5)	96.60(17)
C(20)-Fe-C(5)	159.21(16)
C(19)-Fe-C(5)	120.92(16)
C(3)-Fe-C(5)	75.54(18)
C(4)-Fe-C(1)	97.16(16)
C(2)-Fe-C(1)	41.07(15)
C(20)-Fe-C(1)	99.17(16)
C(19)-Fe-C(1)	95.84(16)
C(3)-Fe-C(1)	75.99(17)
C(5)-Fe-C(1)	89.36(16)
C(4)-Fe-C(22)	99.99(17)
C(2)-Fe-C(22)	149.01(17)
C(20)-Fe-C(22)	66.76(16)
C(19)-Fe-C(22)	66.53(17)
C(3)-Fe-C(22)	120.47(17)
C(5)-Fe-C(22)	100.65(16)
C(1)-Fe-C(22)	162.33(16)
C(4)-Fe-C(21)	114.69(17)
C(2)-Fe-C(21)	113.37(17)
C(20)-Fe-C(21)	40.18(15)
C(19)-Fe-C(21)	66.93(17)
C(3)-Fe-C(21)	107.04(17)
C(5)-Fe-C(21)	136.69(16)
C(1)-Fe-C(21)	133.77(16)
C(22)-Fe-C(21)	39.59(14)
C(4)-Fe-C(23)	119.06(18)
C(2)-Fe-C(23)	163.51(18)
C(20)-Fe-C(23)	66.56(16)
C(19)-Fe-C(23)	39.47(15)
C(3)-Fe-C(23)	155.67(18)
C(5)-Fe-C(23)	93.08(16)
C(1)-Fe-C(23)	126.09(17)
C(22)-Fe-C(23)	39.64(15)
C(21)-Fe-C(23)	66.65(17)

C(2)-C(1)-C(8)	128.6(3)
C(2)-C(1)-Fe	67.6(2)
C(8)-C(1)-Fe	128.6(3)
C(2)-C(1)-H(1)	106(2)
C(8)-C(1)-H(1)	110(2)
Fe-C(1)-H(1)	109(2)
C(3)-C(2)-C(1)	125.8(4)
C(3)-C(2)-Fe	71.2(2)
C(1)-C(2)-Fe	71.4(2)
C(3)-C(2)-H(2)	113(2)
C(1)-C(2)-H(2)	120(2)
Fe-C(2)-H(2)	122(2)
C(4)-C(3)-C(2)	124.7(4)
C(4)-C(3)-Fe	68.1(2)
C(2)-C(3)-Fe	68.0(2)
C(4)-C(3)-H(3)	111(2)
C(2)-C(3)-H(3)	120(2)
Fe-C(3)-H(3)	123(2)
C(3)-C(4)-C(5)	125.3(4)
C(3)-C(4)-Fe	71.7(3)
C(5)-C(4)-Fe	71.2(2)
C(3)-C(4)-H(4)	110(2)
C(5)-C(4)-H(4)	121(2)
Fe-C(4)-H(4)	113(2)
C(4)-C(5)-C(6)	125.0(4)
C(4)-C(5)-Fe	67.3(2)
C(6)-C(5)-Fe	123.6(3)
C(4)-C(5)-H(5)	112(2)
C(6)-C(5)-H(5)	108(2)
Fe-C(5)-H(5)	116(2)
C(7)-C(6)-C(5)	130.6(4)
C(7)-C(6)-H(6)	114.7
C(5)-C(6)-H(6)	114.7
C(6)-C(7)-C(8)	126.1(4)
C(6)-C(7)-H(7)	116.9
C(8)-C(7)-H(7)	116.9
C(7)-C(8)-C(1)	117.7(3)
C(7)-C(8)-C(9)	111.0(3)

C(1)-C(8)-C(9)	111.5(3)
C(7)-C(8)-H(8)	105.2
C(1)-C(8)-H(8)	105.2
C(9)-C(8)-H(8)	105.2
C(16)-C(9)-C(13)	105.5(3)
C(16)-C(9)-C(10)	109.1(3)
C(13)-C(9)-C(10)	108.9(3)
C(16)-C(9)-C(8)	110.5(3)
C(13)-C(9)-C(8)	108.1(2)
C(10)-C(9)-C(8)	114.3(3)
C(11)-C(10)-C(9)	116.8(3)
C(11)-C(10)-H(10A)	108.1
C(9)-C(10)-H(10A)	108.1
C(11)-C(10)-H(10B)	108.1
C(9)-C(10)-H(10B)	108.1
H(10A)-C(10)-H(10B)	107.3
C(12)-C(11)-C(10)	124.0(3)
C(12)-C(11)-H(11)	118.0
C(10)-C(11)-H(11)	118.0
C(11)-C(12)-H(12A)	120.0
C(11)-C(12)-H(12B)	120.0
H(12A)-C(12)-H(12B)	120.0
C(13)-O(1)-C(14)	117.1
O(2)-C(13)-O(1)	124.1
O(2)-C(13)-C(9)	125.78(15)
O(1)-C(13)-C(9)	110.16(15)
O(1)-C(14)-C(15)	111.34(18)
O(1)-C(14)-H(14A)	109.4
C(15)-C(14)-H(14A)	109.4
O(1)-C(14)-H(14B)	109.4
C(15)-C(14)-H(14B)	109.4
H(14A)-C(14)-H(14B)	108.0
C(14)-C(15)-H(15A)	109.5
C(14)-C(15)-H(15B)	109.5
H(15A)-C(15)-H(15B)	109.5
C(14)-C(15)-H(15C)	109.5
H(15A)-C(15)-H(15C)	109.5
H(15B)-C(15)-H(15C)	109.5

C(16)-O(3)-C(17)	117.1(3)
O(4)-C(16)-O(3)	123.4(3)
O(4)-C(16)-C(9)	126.8(3)
O(3)-C(16)-C(9)	109.8(3)
O(3)-C(17)-C(18)	110.5(3)
O(3)-C(17)-H(17A)	109.6
C(18)-C(17)-H(17A)	109.6
O(3)-C(17)-H(17B)	109.6
C(18)-C(17)-H(17B)	109.6
H(17A)-C(17)-H(17B)	108.1
C(17)-C(18)-H(18A)	109.5
C(17)-C(18)-H(18B)	109.5
H(18A)-C(18)-H(18B)	109.5
C(17)-C(18)-H(18C)	109.5
H(18A)-C(18)-H(18C)	109.5
H(18B)-C(18)-H(18C)	109.5
C(20)-C(19)-C(23)	108.7(4)
C(20)-C(19)-Fe	70.1(2)
C(23)-C(19)-Fe	71.2(2)
C(20)-C(19)-H(19)	125.7
C(23)-C(19)-H(19)	125.7
Fe-C(19)-H(19)	124.6
C(19)-C(20)-C(21)	108.1(4)
C(19)-C(20)-Fe	70.2(2)
C(21)-C(20)-Fe	70.8(2)
C(19)-C(20)-H(20)	126.0
C(21)-C(20)-H(20)	126.0
Fe-C(20)-H(20)	124.7
C(22)-C(21)-C(20)	106.9(4)
C(22)-C(21)-Fe	69.8(2)
C(20)-C(21)-Fe	69.1(2)
C(22)-C(21)-H(21)	126.5
C(20)-C(21)-H(21)	126.5
Fe-C(21)-H(21)	126.1
C(21)-C(22)-C(23)	108.7(4)
C(21)-C(22)-Fe	70.6(2)
C(23)-C(22)-Fe	70.7(2)
C(21)-C(22)-H(22)	125.6

C(23)-C(22)-H(22)	125.6
Fe-C(22)-H(22)	124.7
C(19)-C(23)-C(22)	107.6(4)
C(19)-C(23)-Fe	69.3(2)
C(22)-C(23)-Fe	69.7(2)
C(19)-C(23)-H(23)	126.2
C(22)-C(23)-H(23)	126.2
Fe-C(23)-H(23)	126.3

Symmetrietransformation um symmetrieverwandte Atome zu generieren:

#1-X, 0.5+Y, 0.5-Z

Tabelle 37: Kristallographische Daten von 2b

Summenformel	$C_{24}H_{30}FeO_4$
Molare Masse (in g/mol)	438.35
Messtemperatur (in K)	153(2)
Wellenlänge (in pm)	71.073
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
Zellparameter	$a = 766.27(17)$ pm $\alpha = 109.987(4)^\circ$ $b = 1204.4(3)$ pm $\beta = 98.118(4)^\circ$ $c = 1326.8(3)$ pm $\gamma = 106.197(4)^\circ$
Volumen (in nm ³)	1.0665(4)
Formeleinheiten pro Zelle	2
Berechnete Dichte (in Mg/m ³)	1.365
Absorptionskoeffizient (in mm ⁻¹)	0.734
F(000)	464
Kristallgrösse (in mm ³)	0.38 x 0.34 x 0.14
2 Θ – Messbereich (in $^\circ$)	1.92 bis 27.50
Indexbereich	-9 $\leq h \leq$ 9, -15 $\leq k \leq$ 15, -17 $\leq l \leq$ 17
Gemessene Reflexe	12810
Unabhängige Reflexe	4758 [R(int) = 0.0392]
Vollständigkeit bis $\Theta = 27.50^\circ$	97.4%
Max. und min. Transmission	0.9042 und 0.7678
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate an F ²
Anzahl der Parameter	4758 / 5 / 279
Gof an F ²	0.920
R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0397, wR2 = 0.0722
R-Werte für alle Reflexe	R1 = 0.0560, wR2 = 0.0763
Extinktionskoeffizient	0
Restelektronendichte (in e/Å ⁻³)	0.504 und -0.389
Hinterlegungsnummer	CCDC-620936

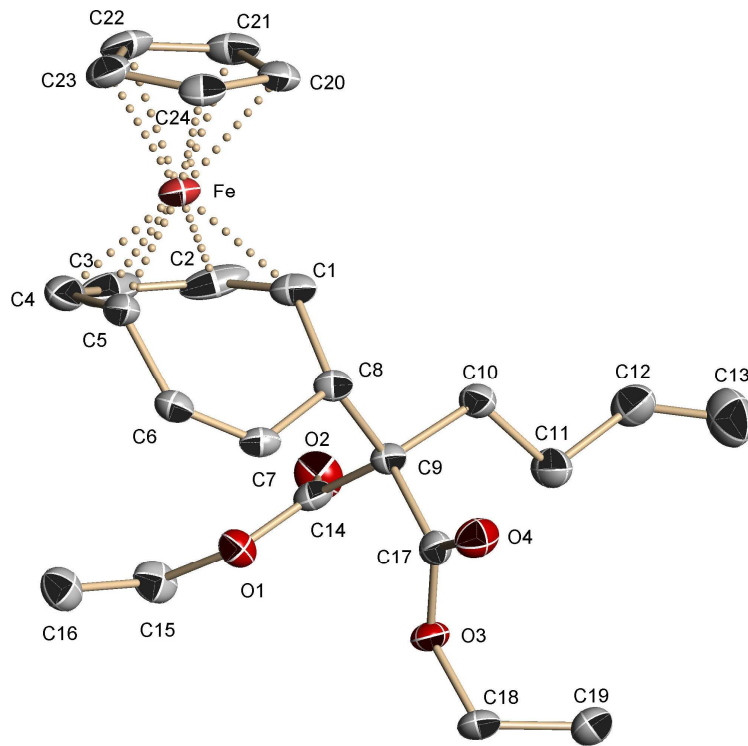


Abbildung 60: Festkörperstruktur von 2b

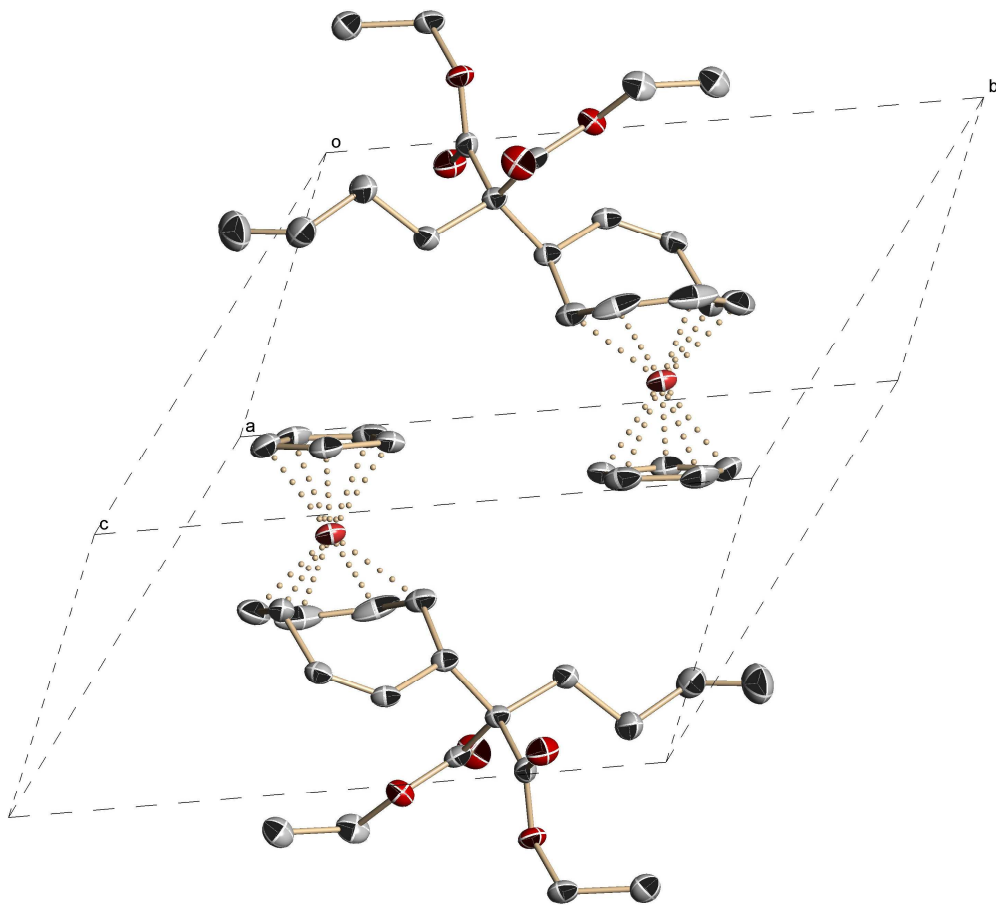


Abbildung 61: Elementarzelle von 2b

Tabelle 38: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) ausgewählter Atome für 2b

	x	y	z	U(eq)
Fe	6103(1)	2935(1)	5878(1)	24(1)
C(1)	7813(3)	4796(2)	6636(2)	27(1)
C(2)	8740(3)	4024(3)	6037(2)	43(1)
C(3)	8770(3)	2883(3)	6093(2)	50(1)
C(4)	7712(4)	2249(2)	6640(2)	43(1)
C(5)	6746(3)	2803(2)	7387(2)	29(1)
C(6)	7707(3)	3875(2)	8468(2)	24(1)
C(7)	8498(3)	5075(2)	8683(2)	22(1)
C(8)	8423(3)	5675(2)	7865(2)	22(1)
C(9)	10284(3)	6818(2)	8135(2)	20(1)
C(10)	9969(3)	7562(2)	7426(2)	25(1)
C(11)	11510(3)	8846(2)	7765(2)	32(1)
C(12)	11107(3)	9476(2)	7022(2)	36(1)
C(13)	10945(3)	10574(2)	7333(2)	51(1)
C(14)	11890(3)	6338(2)	7904(2)	23(1)
C(15)	13617(3)	5134(2)	8359(2)	31(1)
C(16)	13087(3)	4040(2)	8688(2)	33(1)
C(17)	10705(3)	7723(2)	9351(2)	22(1)
C(18)	13100(3)	9185(2)	10994(2)	30(1)
C(19)	13181(3)	10460(2)	11030(2)	35(1)
C(20)	3812(3)	3305(2)	5218(2)	29(1)
C(21)	4649(3)	2806(2)	4368(2)	35(1)
C(22)	4574(3)	1602(2)	4302(2)	35(1)
C(23)	3712(3)	1364(2)	5112(2)	32(1)
C(24)	3237(3)	2417(2)	5675(2)	28(1)
O(1)	12227(2)	5732(1)	8538(1)	25(1)
O(2)	12696(2)	6441(1)	7205(1)	35(1)
O(3)	12554(2)	8245(1)	9853(1)	24(1)
O(4)	9511(2)	7978(1)	9783(1)	31(1)
H(1)	7430(30)	5232(17)	6265(16)	33
H(2)	9100(30)	4180(20)	5433(15)	51
H(3)	9230(30)	2410(20)	5542(17)	59
H(4)	7460(30)	1368(15)	6363(18)	52

H(5)

5760(20)

2161(17)

7450(17)

34

Tabelle 39: Bindungslängen [pm] und Winkel [°] ausgewählter Atome f für 2b

Fe-C(4)	200.2(2)
Fe-C(2)	201.5(2)
Fe-C(3)	204.4(2)
Fe-C(23)	204.9(2)
Fe-C(1)	205.0(2)
Fe-C(24)	205.9(2)
Fe-C(5)	206.4(2)
Fe-C(22)	207.1(2)
Fe-C(20)	207.8(2)
Fe-C(21)	208.4(2)
C(1)-C(2)	142.2(3)
C(1)-C(8)	152.6(3)
C(1)-H(1)	90.9(14)
C(2)-C(3)	140.8(4)
C(2)-H(2)	94.3(15)
C(3)-C(4)	140.2(4)
C(3)-H(3)	94.0(16)
C(4)-C(5)	141.7(3)
C(4)-H(4)	94.7(15)
C(5)-C(6)	147.3(3)
C(5)-H(5)	95.6(15)
C(6)-C(7)	131.0(3)
C(6)-H(6)	95.00
C(7)-C(8)	149.8(3)
C(7)-H(7)	95.00
C(8)-C(9)	157.6(3)
C(8)-H(8)	100.00
C(9)-C(14)	152.5(3)
C(9)-C(17)	153.2(3)
C(9)-C(10)	154.2(3)
C(10)-C(11)	153.1(3)
C(10)-H(10A)	99.00
C(10)-H(10B)	99.00
C(11)-C(12)	148.3(3)
C(11)-H(11A)	99.00

C(11)-H(11B)	99.00
C(12)-C(13)	129.1(3)
C(12)-H(12)	95.00
C(13)-H(13A)	95.00
C(13)-H(13B)	95.00
C(14)-O(2)	120.7(2)
C(14)-O(1)	133.0(2)
C(15)-O(1)	144.7(2)
C(15)-C(16)	149.6(3)
C(15)-H(15A)	99.00
C(15)-H(15B)	99.00
C(16)-H(16A)	98.00
C(16)-H(16B)	98.00
C(16)-H(16C)	98.00
C(17)-O(4)	120.2(2)
C(17)-O(3)	134.0(2)
C(18)-O(3)	146.1(2)
C(18)-C(19)	150.3(3)
C(18)-H(18A)	99.00
C(18)-H(18B)	99.00
C(19)-H(19A)	98.00
C(19)-H(19B)	98.00
C(19)-H(19C)	98.00
C(20)-C(24)	140.1(3)
C(20)-C(21)	141.6(3)
C(20)-H(20)	95.00
C(21)-C(22)	140.6(3)
C(21)-H(21)	95.00
C(22)-C(23)	140.8(3)
C(22)-H(22)	95.00
C(23)-C(24)	140.9(3)
C(23)-H(23)	95.00
C(24)-H(24)	95.00
C(4)-Fe-C(2)	76.89(12)
C(4)-Fe-C(3)	40.54(11)
C(2)-Fe-C(3)	40.58(11)
C(4)-Fe-C(23)	99.68(10)

C(2)-Fe-C(23)	154.49(9)
C(3)-Fe-C(23)	123.96(11)
C(4)-Fe-C(1)	97.60(10)
C(2)-Fe-C(1)	40.95(9)
C(3)-Fe-C(1)	75.79(11)
C(23)-Fe-C(1)	160.17(9)
C(4)-Fe-C(24)	123.17(11)
C(2)-Fe-C(24)	158.12(11)
C(3)-Fe-C(24)	161.30(11)
C(23)-Fe-C(24)	40.12(8)
C(1)-Fe-C(24)	120.85(9)
C(4)-Fe-C(5)	40.75(9)
C(2)-Fe-C(5)	94.90(10)
C(3)-Fe-C(5)	74.25(11)
C(23)-Fe-C(5)	98.57(9)
C(1)-Fe-C(5)	88.22(8)
C(24)-Fe-C(5)	96.51(9)
C(4)-Fe-C(22)	110.55(10)
C(2)-Fe-C(22)	117.01(9)
C(3)-Fe-C(22)	106.93(9)
C(23)-Fe-C(22)	39.96(8)
C(1)-Fe-C(22)	139.10(9)
C(24)-Fe-C(22)	67.02(9)
C(5)-Fe-C(22)	132.38(9)
C(4)-Fe-C(20)	162.74(10)
C(2)-Fe-C(20)	119.99(11)
C(3)-Fe-C(20)	156.25(11)
C(23)-Fe-C(20)	66.83(9)
C(1)-Fe-C(20)	94.27(9)
C(24)-Fe-C(20)	39.58(8)
C(5)-Fe-C(20)	127.71(9)
C(22)-Fe-C(20)	66.61(9)
C(4)-Fe-C(21)	146.46(10)
C(2)-Fe-C(21)	101.90(10)
C(3)-Fe-C(21)	120.66(10)
C(23)-Fe-C(21)	66.88(9)
C(1)-Fe-C(21)	102.85(9)
C(24)-Fe-C(21)	66.82(8)

C(5)-Fe-C(21)	163.02(9)
C(22)-Fe-C(21)	39.57(8)
C(20)-Fe-C(21)	39.76(8)
C(2)-C(1)-C(8)	128.19(19)
C(2)-C(1)-Fe	68.20(13)
C(8)-C(1)-Fe	128.84(14)
C(2)-C(1)-H(1)	112.0(13)
C(8)-C(1)-H(1)	106.0(13)
Fe-C(1)-H(1)	109.3(13)
C(3)-C(2)-C(1)	125.4(2)
C(3)-C(2)-Fe	70.84(15)
C(1)-C(2)-Fe	70.85(13)
C(3)-C(2)-H(2)	116.3(14)
C(1)-C(2)-H(2)	116.5(14)
Fe-C(2)-H(2)	121.5(14)
C(4)-C(3)-C(2)	125.4(2)
C(4)-C(3)-Fe	68.12(14)
C(2)-C(3)-Fe	68.58(14)
C(4)-C(3)-H(3)	117.4(15)
C(2)-C(3)-H(3)	114.3(15)
Fe-C(3)-H(3)	125.5(15)
C(3)-C(4)-C(5)	123.2(2)
C(3)-C(4)-Fe	71.35(15)
C(5)-C(4)-Fe	71.96(13)
C(3)-C(4)-H(4)	115.2(14)
C(5)-C(4)-H(4)	120.4(15)
Fe-C(4)-H(4)	119.8(14)
C(4)-C(5)-C(6)	123.4(2)
C(4)-C(5)-Fe	67.29(13)
C(6)-C(5)-Fe	125.58(15)
C(4)-C(5)-H(5)	110.1(13)
C(6)-C(5)-H(5)	111.6(13)
Fe-C(5)-H(5)	111.8(12)
C(7)-C(6)-C(5)	129.18(19)
C(7)-C(6)-H(6)	115.4
C(5)-C(6)-H(6)	115.4
C(6)-C(7)-C(8)	126.25(18)
C(6)-C(7)-H(7)	116.9

C(8)-C(7)-H(7)	116.9
C(7)-C(8)-C(1)	116.96(17)
C(7)-C(8)-C(9)	112.50(15)
C(1)-C(8)-C(9)	110.87(15)
C(7)-C(8)-H(8)	105.1
C(1)-C(8)-H(8)	105.1
C(9)-C(8)-H(8)	105.1
C(14)-C(9)-C(17)	112.22(16)
C(14)-C(9)-C(10)	110.21(16)
C(17)-C(9)-C(10)	106.54(16)
C(14)-C(9)-C(8)	109.95(16)
C(17)-C(9)-C(8)	108.01(15)
C(10)-C(9)-C(8)	109.83(15)
C(11)-C(10)-C(9)	115.55(16)
C(11)-C(10)-H(10A)	108.4
C(9)-C(10)-H(10A)	108.4
C(11)-C(10)-H(10B)	108.4
C(9)-C(10)-H(10B)	108.4
H(10A)-C(10)-H(10B)	107.5
C(12)-C(11)-C(10)	111.66(17)
C(12)-C(11)-H(11A)	109.3
C(10)-C(11)-H(11A)	109.3
C(12)-C(11)-H(11B)	109.3
C(10)-C(11)-H(11B)	109.3
H(11A)-C(11)-H(11B)	107.9
C(13)-C(12)-C(11)	125.6(2)
C(13)-C(12)-H(12)	117.2
C(11)-C(12)-H(12)	117.2
C(12)-C(13)-H(13A)	120.0
C(12)-C(13)-H(13B)	120.0
H(13A)-C(13)-H(13B)	120.0
O(2)-C(14)-O(1)	124.19(19)
O(2)-C(14)-C(9)	124.64(18)
O(1)-C(14)-C(9)	111.09(16)
O(1)-C(15)-C(16)	107.30(16)
O(1)-C(15)-H(15A)	110.3
C(16)-C(15)-H(15A)	110.3
O(1)-C(15)-H(15B)	110.3

C(16)-C(15)-H(15B)	110.3
H(15A)-C(15)-H(15B)	108.5
C(15)-C(16)-H(16A)	109.5
C(15)-C(16)-H(16B)	109.5
H(16A)-C(16)-H(16B)	109.5
C(15)-C(16)-H(16C)	109.5
H(16A)-C(16)-H(16C)	109.5
H(16B)-C(16)-H(16C)	109.5
O(4)-C(17)-O(3)	124.10(18)
O(4)-C(17)-C(9)	123.44(18)
O(3)-C(17)-C(9)	112.37(17)
O(3)-C(18)-C(19)	111.58(16)
O(3)-C(18)-H(18A)	109.3
C(19)-C(18)-H(18A)	109.3
O(3)-C(18)-H(18B)	109.3
C(19)-C(18)-H(18B)	109.3
H(18A)-C(18)-H(18B)	108.0
C(18)-C(19)-H(19A)	109.5
C(18)-C(19)-H(19B)	109.5
H(19A)-C(19)-H(19B)	109.5
C(18)-C(19)-H(19C)	109.5
H(19A)-C(19)-H(19C)	109.5
H(19B)-C(19)-H(19C)	109.5
C(24)-C(20)-C(21)	108.2(2)
C(24)-C(20)-Fe	69.48(12)
C(21)-C(20)-Fe	70.35(12)
C(24)-C(20)-H(20)	125.9
C(21)-C(20)-H(20)	125.9
Fe-C(20)-H(20)	125.8
C(22)-C(21)-C(20)	107.7(2)
C(22)-C(21)-Fe	69.71(12)
C(20)-C(21)-Fe	69.89(11)
C(22)-C(21)-H(21)	126.2
C(20)-C(21)-H(21)	126.2
Fe-C(21)-H(21)	125.8
C(21)-C(22)-C(23)	108.1(2)
C(21)-C(22)-Fe	70.72(12)
C(23)-C(22)-Fe	69.17(12)

C(21)-C(22)-H(22)	126.0
C(23)-C(22)-H(22)	126.0
Fe-C(22)-H(22)	125.7
C(22)-C(23)-C(24)	108.1(2)
C(22)-C(23)-Fe	70.88(12)
C(24)-C(23)-Fe	70.34(12)
C(22)-C(23)-H(23)	126.0
C(24)-C(23)-H(23)	126.0
Fe-C(23)-H(23)	124.4
C(20)-C(24)-C(23)	107.96(19)
C(20)-C(24)-Fe	70.94(12)
C(23)-C(24)-Fe	69.54(12)
C(20)-C(24)-H(24)	126.0
C(23)-C(24)-H(24)	126.0
Fe-C(24)-H(24)	125.1
C(14)-O(1)-C(15)	117.87(15)
C(17)-O(3)-C(18)	116.32(15)

Tabelle 40: Kristallographische Daten von 4a

Summenformel	$C_{33}H_{44}FeO_8$
Molare Masse (in g/mol)	624.55
Messtemperatur (in K)	153(2)
Wellenlänge (in pm)	71.073
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Zellparameter	$a = 1552.32(14)$ pm $\alpha = 90^\circ$ $b = 976.72(9)$ pm $\beta = 91.152(2)^\circ$ $c = 2060.31(19)$ pm $\gamma = 90^\circ$
Volumen (in nm ³)	3.1232(5)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Berechnete Dichte (in Mg/m ³)	1.328
Absorptionskoeffizient (in mm ⁻¹)	0.532
F(000)	1328
Kristallgrösse (in mm ³)	0.24 x 0.24 x 0.12
2 Θ – Messbereich (in °)	2.31 bis 27.00
Indexbereich	-19 $\leq h \leq$ 19, -12 $\leq k \leq$ 12, -26 $\leq l \leq$ 26
Gemessene Reflexe	35670
Unabhängige Reflexe	6823 [R(int) = 0.0886]
Vollständigkeit bis $\Theta = 27.00^\circ$	99.9%
Max. und min. Transmission	0.9389 und 0.8829
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate an F ²
Anzahl der Parameter	6823 / 5 / 398
Gof an F ²	0.772
R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0434, wR2 = 0.0605
R-Werte für alle Reflexe	R1 = 0.0981, wR2 = 0.0692
Extinktionskoeffizient	0
Restelektronendichte (in e/Å ⁻³)	0.586 und -0.320
Hinterlegungsnummer	CCDC-620937

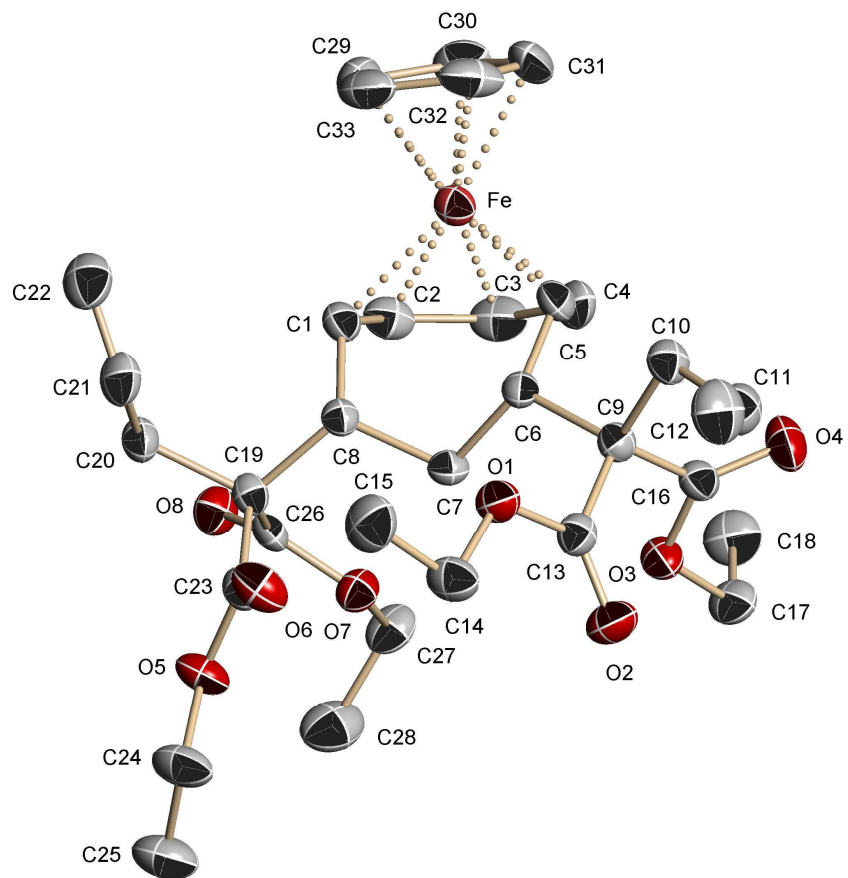


Abbildung 62: Festkörperstruktur von 4a

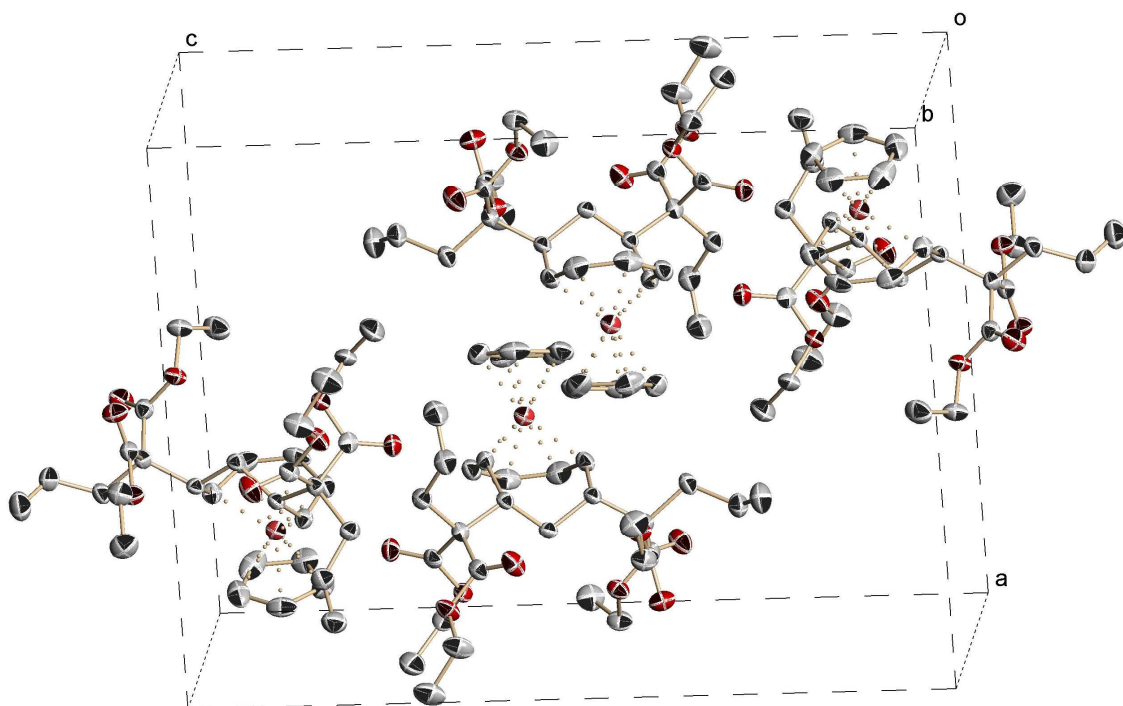


Abbildung 63: Elementarzelle von 4a

Tabelle 41: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) ausgewählter Atome für 4a

	x	y	z	U(eq)
Fe	6123(1)	3090(1)	5704(1)	29(1)
O(1)	7532(1)	7318(2)	4094(1)	33(1)
O(2)	8883(1)	6623(2)	3909(1)	41(1)
O(3)	9078(1)	4126(2)	4596(1)	32(1)
O(4)	8467(1)	2861(2)	3807(1)	44(1)
O(5)	8629(1)	8488(2)	6607(1)	37(1)
O(6)	7806(1)	8699(2)	5701(1)	42(1)
O(7)	8813(1)	5592(2)	6539(1)	31(1)
O(8)	8012(1)	5677(2)	7435(1)	36(1)
C(1)	6612(2)	4793(3)	6167(1)	28(1)
C(2)	6973(2)	3551(3)	6412(1)	36(1)
C(3)	7326(2)	2532(3)	6019(2)	41(1)
C(4)	7246(2)	2477(3)	5337(2)	40(1)
C(5)	6888(2)	3517(3)	4934(1)	31(1)
C(6)	7258(2)	4925(2)	4798(1)	25(1)
C(7)	7759(1)	5502(2)	5376(1)	26(1)
C(8)	7127(2)	5961(2)	5886(1)	24(1)
C(9)	7762(2)	4940(2)	4141(1)	27(1)
C(10)	7133(2)	4680(2)	3560(1)	33(1)
C(11)	7474(2)	5053(3)	2908(1)	41(1)
C(12)	7181(2)	6076(3)	2556(1)	55(1)
C(13)	8150(2)	6368(3)	4039(1)	30(1)
C(14)	7797(2)	8723(2)	4000(1)	40(1)
C(15)	7002(2)	9581(3)	4048(1)	52(1)
C(16)	8465(2)	3855(3)	4149(1)	30(1)
C(17)	9788(2)	3168(3)	4654(1)	38(1)
C(18)	9569(2)	1976(3)	5072(1)	49(1)
C(19)	7519(2)	6843(2)	6452(1)	25(1)
C(20)	6807(2)	7439(2)	6889(1)	31(1)
C(21)	6065(2)	8054(3)	6519(1)	39(1)
C(22)	5251(2)	7768(3)	6613(1)	48(1)
C(23)	7998(2)	8094(3)	6190(1)	29(1)

C(24)	9091(2)	9718(3)	6443(1)	48(1)
C(25)	9879(2)	9813(3)	6857(1)	58(1)
C(26)	8135(2)	5983(2)	6879(1)	28(1)
C(27)	9439(2)	4707(3)	6862(1)	38(1)
C(28)	10056(2)	5516(3)	7272(1)	56(1)
C(29)	5047(2)	2785(3)	6251(1)	41(1)
C(30)	5306(2)	1542(3)	5974(2)	46(1)
C(31)	5276(2)	1691(3)	5302(2)	51(1)
C(32)	4995(2)	3011(3)	5159(1)	49(1)
C(33)	4855(2)	3675(3)	5738(2)	45(1)
H(1)	6179(12)	5110(20)	6459(9)	34
H(2)	6856(14)	3290(20)	6843(8)	43
H(3)	7472(15)	1702(18)	6209(11)	49
H(4)	7341(15)	1644(18)	5122(10)	48
H(5)	6639(13)	3130(20)	4552(8)	37

Tabelle 42: Bindungslängen [pm] und Winkel [°] ausgewählter Atome für 4a

Fe-C(2)	199.9(3)
Fe-C(4)	200.6(3)
Fe-C(3)	203.9(3)
Fe-C(5)	204.4(3)
Fe-C(33)	205.2(3)
Fe-C(29)	205.5(3)
Fe-C(1)	205.6(2)
Fe-C(30)	205.7(2)
Fe-C(31)	205.9(3)
Fe-C(32)	206.3(3)
O(1)-C(13)	134.1(3)
O(1)-C(14)	144.7(2)
O(2)-C(13)	119.9(3)
O(3)-C(16)	133.6(3)
O(3)-C(17)	144.9(2)
O(4)-C(16)	120.0(3)
O(5)-C(23)	134.6(3)
O(5)-C(24)	144.2(3)
O(6)-C(23)	120.2(3)
O(7)-C(26)	133.2(3)
O(7)-C(27)	145.2(3)
O(8)-C(26)	120.3(3)
C(1)-C(2)	142.5(3)
C(1)-C(8)	151.4(3)
C(1)-H(1)	96.2(14)
C(2)-C(3)	140.2(4)
C(2)-H(2)	94.5(15)
C(3)-C(4)	141.0(4)
C(3)-H(3)	92.6(15)
C(4)-C(5)	141.8(3)
C(4)-H(4)	93.9(15)
C(5)-C(6)	151.8(3)
C(5)-H(5)	94.8(14)
C(6)-C(7)	151.8(3)
C(6)-C(9)	157.6(3)

C(6)-H(6)	100.00
C(7)-C(8)	152.0(3)
C(7)-H(7A)	99.00
C(7)-H(7B)	99.00
C(8)-C(19)	156.3(3)
C(8)-H(8)	100.00
C(9)-C(16)	152.2(3)
C(9)-C(13)	153.6(3)
C(9)-C(10)	155.2(3)
C(10)-C(11)	149.8(3)
C(10)-H(10A)	99.00
C(10)-H(10B)	99.00
C(11)-C(12)	131.0(3)
C(11)-H(11)	95.00
C(12)-H(12A)	95.00
C(12)-H(12B)	95.00
C(14)-C(15)	149.6(3)
C(14)-H(14A)	99.00
C(14)-H(14B)	99.00
C(15)-H(15A)	98.00
C(15)-H(15B)	98.00
C(15)-H(15C)	98.00
C(17)-C(18)	149.3(3)
C(17)-H(17A)	99.00
C(17)-H(17B)	99.00
C(18)-H(18A)	98.00
C(18)-H(18B)	98.00
C(18)-H(18C)	98.00
C(19)-C(23)	153.3(3)
C(19)-C(26)	153.6(3)
C(19)-C(20)	155.3(3)
C(20)-C(21)	149.4(3)
C(20)-H(20A)	99.00
C(20)-H(20B)	99.00
C(21)-C(22)	131.3(3)
C(21)-H(21)	95.00
C(22)-H(22A)	95.00
C(22)-H(22B)	95.00

C(24)-C(25)	148.1(3)
C(24)-H(24A)	99.00
C(24)-H(24B)	99.00
C(25)-H(25A)	98.00
C(25)-H(25B)	98.00
C(25)-H(25C)	98.00
C(27)-C(28)	149.1(3)
C(27)-H(27A)	99.00
C(27)-H(27B)	99.00
C(28)-H(28A)	98.00
C(28)-H(28B)	98.00
C(28)-H(28C)	98.00
C(29)-C(33)	139.6(3)
C(29)-C(30)	140.3(3)
C(29)-H(29)	95.00
C(30)-C(31)	139.2(3)
C(30)-H(30)	95.00
C(31)-C(32)	139.2(4)
C(31)-H(31)	95.00
C(32)-C(33)	137.9(3)
C(32)-H(32)	95.00
C(33)-H(33)	95.00
C(2)-Fe-C(4)	77.10(12)
C(2)-Fe-C(3)	40.62(11)
C(4)-Fe-C(3)	40.79(11)
C(2)-Fe-C(5)	97.79(10)
C(4)-Fe-C(5)	40.97(10)
C(3)-Fe-C(5)	76.05(11)
C(2)-Fe-C(33)	122.12(12)
C(4)-Fe-C(33)	159.63(13)
C(3)-Fe-C(33)	159.48(13)
C(5)-Fe-C(33)	122.84(11)
C(2)-Fe-C(29)	99.44(11)
C(4)-Fe-C(29)	152.35(11)
C(3)-Fe-C(29)	122.40(12)
C(5)-Fe-C(29)	161.18(11)
C(33)-Fe-C(29)	39.74(9)

C(2)-Fe-C(1)	41.13(9)
C(4)-Fe-C(1)	95.78(11)
C(3)-Fe-C(1)	75.01(11)
C(5)-Fe-C(1)	88.85(10)
C(33)-Fe-C(1)	95.98(11)
C(29)-Fe-C(1)	99.18(10)
C(2)-Fe-C(30)	111.69(11)
C(4)-Fe-C(30)	115.36(11)
C(3)-Fe-C(30)	106.46(11)
C(5)-Fe-C(30)	136.97(11)
C(33)-Fe-C(30)	66.32(11)
C(29)-Fe-C(30)	39.90(9)
C(1)-Fe-C(30)	133.90(11)
C(2)-Fe-C(31)	148.22(12)
C(4)-Fe-C(31)	101.73(11)
C(3)-Fe-C(31)	121.61(12)
C(5)-Fe-C(31)	101.52(11)
C(33)-Fe-C(31)	66.00(11)
C(29)-Fe-C(31)	66.72(11)
C(1)-Fe-C(31)	161.96(11)
C(30)-Fe-C(31)	39.53(10)
C(2)-Fe-C(32)	161.17(12)
C(4)-Fe-C(32)	121.22(13)
C(3)-Fe-C(32)	157.75(13)
C(5)-Fe-C(32)	94.89(11)
C(33)-Fe-C(32)	39.15(10)
C(29)-Fe-C(32)	66.59(11)
C(1)-Fe-C(32)	125.75(12)
C(30)-Fe-C(32)	66.33(11)
C(31)-Fe-C(32)	39.45(10)
C(13)-O(1)-C(14)	116.09(19)
C(16)-O(3)-C(17)	117.3(2)
C(23)-O(5)-C(24)	116.6(2)
C(26)-O(7)-C(27)	117.3(2)
C(2)-C(1)-C(8)	124.8(2)
C(2)-C(1)-Fe	67.32(15)
C(8)-C(1)-Fe	128.70(17)
C(2)-C(1)-H(1)	108.9(13)

C(8)-C(1)-H(1)	112.3(13)
Fe-C(1)-H(1)	107.0(13)
C(3)-C(2)-C(1)	123.7(2)
C(3)-C(2)-Fe	71.20(16)
C(1)-C(2)-Fe	71.55(15)
C(3)-C(2)-H(2)	115.8(14)
C(1)-C(2)-H(2)	118.8(14)
Fe-C(2)-H(2)	119.2(14)
C(2)-C(3)-C(4)	125.1(3)
C(2)-C(3)-Fe	68.18(16)
C(4)-C(3)-Fe	68.34(16)
C(2)-C(3)-H(3)	118.2(15)
C(4)-C(3)-H(3)	113.8(15)
Fe-C(3)-H(3)	125.7(15)
C(3)-C(4)-C(5)	125.6(2)
C(3)-C(4)-Fe	70.87(16)
C(5)-C(4)-Fe	70.97(16)
C(3)-C(4)-H(4)	119.3(15)
C(5)-C(4)-H(4)	114.1(15)
Fe-C(4)-H(4)	125.5(15)
C(4)-C(5)-C(6)	127.7(2)
C(4)-C(5)-Fe	68.07(15)
C(6)-C(5)-Fe	123.76(16)
C(4)-C(5)-H(5)	110.4(14)
C(6)-C(5)-H(5)	111.0(14)
Fe-C(5)-H(5)	109.2(13)
C(7)-C(6)-C(5)	112.4(2)
C(7)-C(6)-C(9)	114.50(19)
C(5)-C(6)-C(9)	111.27(19)
C(7)-C(6)-H(6)	106.0
C(5)-C(6)-H(6)	106.0
C(9)-C(6)-H(6)	106.0
C(6)-C(7)-C(8)	108.92(19)
C(6)-C(7)-H(7A)	109.9
C(8)-C(7)-H(7A)	109.9
C(6)-C(7)-H(7B)	109.9
C(8)-C(7)-H(7B)	109.9
H(7A)-C(7)-H(7B)	108.3

C(1)-C(8)-C(7)	113.25(19)
C(1)-C(8)-C(19)	109.32(19)
C(7)-C(8)-C(19)	115.54(19)
C(1)-C(8)-H(8)	106.0
C(7)-C(8)-H(8)	106.0
C(19)-C(8)-H(8)	106.0
C(16)-C(9)-C(13)	110.5(2)
C(16)-C(9)-C(10)	109.5(2)
C(13)-C(9)-C(10)	106.6(2)
C(16)-C(9)-C(6)	110.64(19)
C(13)-C(9)-C(6)	109.27(19)
C(10)-C(9)-C(6)	110.23(19)
C(11)-C(10)-C(9)	115.1(2)
C(11)-C(10)-H(10A)	108.5
C(9)-C(10)-H(10A)	108.5
C(11)-C(10)-H(10B)	108.5
C(9)-C(10)-H(10B)	108.5
H(10A)-C(10)-H(10B)	107.5
C(12)-C(11)-C(10)	123.8(3)
C(12)-C(11)-H(11)	118.1
C(10)-C(11)-H(11)	118.1
C(11)-C(12)-H(12A)	120.0
C(11)-C(12)-H(12B)	120.0
H(12A)-C(12)-H(12B)	120.0
O(2)-C(13)-O(1)	124.0(2)
O(2)-C(13)-C(9)	126.6(2)
O(1)-C(13)-C(9)	109.4(2)
O(1)-C(14)-C(15)	106.6(2)
O(1)-C(14)-H(14A)	110.4
C(15)-C(14)-H(14A)	110.4
O(1)-C(14)-H(14B)	110.4
C(15)-C(14)-H(14B)	110.4
H(14A)-C(14)-H(14B)	108.6
C(14)-C(15)-H(15A)	109.5
C(14)-C(15)-H(15B)	109.5
H(15A)-C(15)-H(15B)	109.5
C(14)-C(15)-H(15C)	109.5
H(15A)-C(15)-H(15C)	109.5

H(15B)-C(15)-H(15C)	109.5
O(4)-C(16)-O(3)	123.7(2)
O(4)-C(16)-C(9)	124.5(2)
O(3)-C(16)-C(9)	111.7(2)
O(3)-C(17)-C(18)	111.7(2)
O(3)-C(17)-H(17A)	109.3
C(18)-C(17)-H(17A)	109.3
O(3)-C(17)-H(17B)	109.3
C(18)-C(17)-H(17B)	109.3
H(17A)-C(17)-H(17B)	107.9
C(17)-C(18)-H(18A)	109.5
C(17)-C(18)-H(18B)	109.5
H(18A)-C(18)-H(18B)	109.5
C(17)-C(18)-H(18C)	109.5
H(18A)-C(18)-H(18C)	109.5
H(18B)-C(18)-H(18C)	109.5
C(23)-C(19)-C(26)	109.6(2)
C(23)-C(19)-C(20)	105.12(19)
C(26)-C(19)-C(20)	108.37(19)
C(23)-C(19)-C(8)	111.18(19)
C(26)-C(19)-C(8)	110.72(19)
C(20)-C(19)-C(8)	111.62(19)
C(21)-C(20)-C(19)	113.8(2)
C(21)-C(20)-H(20A)	108.8
C(19)-C(20)-H(20A)	108.8
C(21)-C(20)-H(20B)	108.8
C(19)-C(20)-H(20B)	108.8
H(20A)-C(20)-H(20B)	107.7
C(22)-C(21)-C(20)	125.0(3)
C(22)-C(21)-H(21)	117.5
C(20)-C(21)-H(21)	117.5
C(21)-C(22)-H(22A)	120.0
C(21)-C(22)-H(22B)	120.0
H(22A)-C(22)-H(22B)	120.0
O(6)-C(23)-O(5)	124.0(2)
O(6)-C(23)-C(19)	125.0(2)
O(5)-C(23)-C(19)	110.8(2)
O(5)-C(24)-C(25)	109.0(2)

O(5)-C(24)-H(24A)	109.9
C(25)-C(24)-H(24A)	109.9
O(5)-C(24)-H(24B)	109.9
C(25)-C(24)-H(24B)	109.9
H(24A)-C(24)-H(24B)	108.3
C(24)-C(25)-H(25A)	109.5
C(24)-C(25)-H(25B)	109.5
H(25A)-C(25)-H(25B)	109.5
C(24)-C(25)-H(25C)	109.5
H(25A)-C(25)-H(25C)	109.5
H(25B)-C(25)-H(25C)	109.5
O(8)-C(26)-O(7)	124.9(2)
O(8)-C(26)-C(19)	124.9(2)
O(7)-C(26)-C(19)	110.2(2)
O(7)-C(27)-C(28)	111.1(2)
O(7)-C(27)-H(27A)	109.4
C(28)-C(27)-H(27A)	109.4
O(7)-C(27)-H(27B)	109.4
C(28)-C(27)-H(27B)	109.4
H(27A)-C(27)-H(27B)	108.0
C(27)-C(28)-H(28A)	109.5
C(27)-C(28)-H(28B)	109.5
H(28A)-C(28)-H(28B)	109.5
C(27)-C(28)-H(28C)	109.5
H(28A)-C(28)-H(28C)	109.5
H(28B)-C(28)-H(28C)	109.5
C(33)-C(29)-C(30)	106.8(3)
C(33)-C(29)-Fe	70.02(15)
C(30)-C(29)-Fe	70.12(14)
C(33)-C(29)-H(29)	126.6
C(30)-C(29)-H(29)	126.6
Fe-C(29)-H(29)	124.9
C(31)-C(30)-C(29)	108.1(2)
C(31)-C(30)-Fe	70.32(15)
C(29)-C(30)-Fe	69.98(14)
C(31)-C(30)-H(30)	126.0
C(29)-C(30)-H(30)	126.0
Fe-C(30)-H(30)	125.3

C(32)-C(31)-C(30)	108.1(3)
C(32)-C(31)-Fe	70.44(15)
C(30)-C(31)-Fe	70.15(15)
C(32)-C(31)-H(31)	125.9
C(30)-C(31)-H(31)	125.9
Fe-C(31)-H(31)	125.1
C(33)-C(32)-C(31)	107.8(3)
C(33)-C(32)-Fe	69.98(16)
C(31)-C(32)-Fe	70.11(16)
C(33)-C(32)-H(32)	126.1
C(31)-C(32)-H(32)	126.1
Fe-C(32)-H(32)	125.4
C(32)-C(33)-C(29)	109.1(3)
C(32)-C(33)-Fe	70.87(16)
C(29)-C(33)-Fe	70.24(16)
C(32)-C(33)-H(33)	125.4
C(29)-C(33)-H(33)	125.4
Fe-C(33)-H(33)	125.0

Symmetrietransformation um symmetrieverwandte Atome zu generieren:

#0.5-x, 0.5+y, 0.5-z

Tabelle 43: Kristallographische Daten von 5d

Summenformel	$C_{30}H_{44}O_8$
Molare Masse (in g/mol)	532.65
Messtemperatur (in K)	213(2)
Wellenlänge (in pm)	71.073
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
Zellparameter	$a = 937.93(10)$ pm $\alpha = 113.080(2)^\circ$ $b = 1325.27(14)$ pm $\beta = 93.004(2)^\circ$ $c = 1386.23(15)$ pm $\gamma = 100.126(2)^\circ$
Volumen (in nm ³)	1.5464(3)
Formeleinheiten pro Zelle	2
Berechnete Dichte (in Mg/m ³)	1.144
Absorptionskoeffizient (in mm ⁻¹)	0.082
F(000)	576
Kristallgrösse (in mm ³)	0.50 x 0.26 x 0.10
2 Θ – Messbereich (in °)	1.61 bis 27.00
Indexbereich	-11 $\leq h \leq$ 11, -16 $\leq k \leq$ 16, -17 $\leq l \leq$ 17
Gemessene Reflexe	18241
Unabhängige Reflexe	6652 [R(int) = 0.0421]
Vollständigkeit bis $\Theta = 27.00^\circ$	98.9%
Max. und min. Transmission	0.9919 und 0.9602
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate an F ²
Anzahl der Parameter	6652 / 1 / 360
Gof an F ²	0.936
R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0497, wR2 = 0.1165
R-Werte für alle Reflexe	R1 = 0.0788, wR2 = 0.1283
Extinktionskoeffizient	0
Restelektronendichte (in e/Å ⁻³)	0.231 und -0.159
Hinterlegungsnummer	CCDC-638599

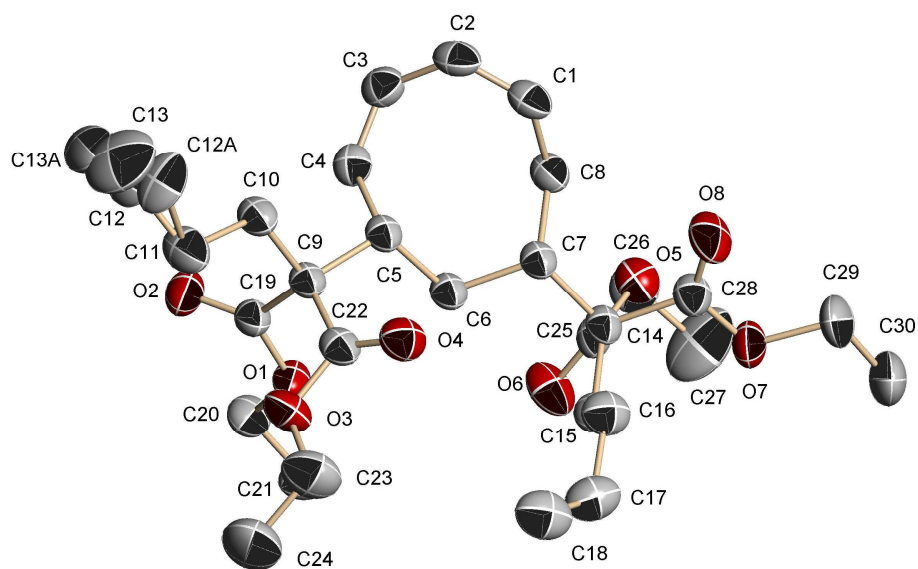


Abbildung 64: Festkörperstruktur von 5d

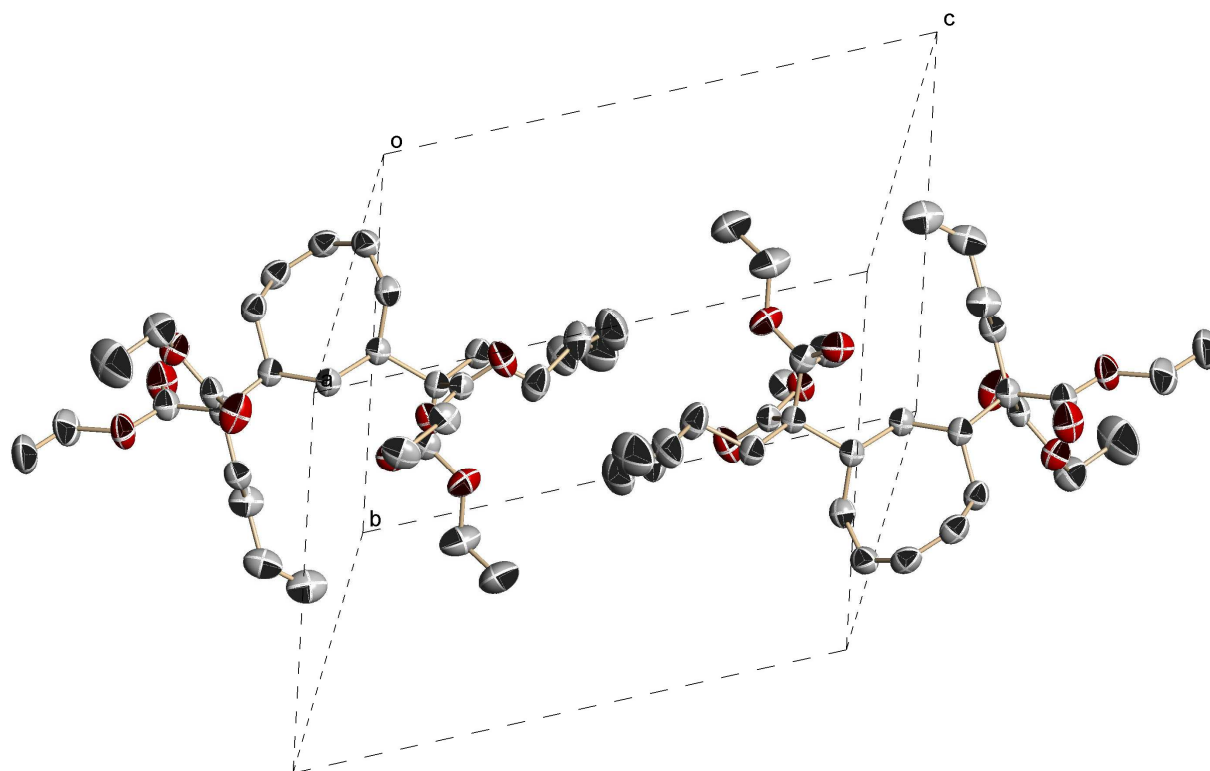


Abbildung 65: Elementarzelle von 5d

Tabelle 44: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) ausgewählter Atome für 5d

	x	y	z	U(eq)
O(1)	7579(1)	2795(1)	1884(1)	45(1)
O(2)	6051(1)	2573(1)	3005(1)	61(1)
O(3)	7092(1)	5021(1)	2536(1)	58(1)
O(4)	5687(1)	4737(1)	1056(1)	55(1)
O(5)	6600(1)	53(1)	-2949(1)	52(1)
O(6)	8358(1)	1070(1)	-1582(1)	64(1)
O(7)	6935(1)	1736(1)	-3771(1)	56(1)
O(8)	4708(1)	1971(1)	-3339(1)	67(1)
C(1)	2590(2)	1038(1)	-1584(1)	48(1)
C(2)	1920(2)	902(1)	-802(1)	49(1)
C(3)	2657(2)	700(1)	34(1)	49(1)
C(4)	3930(2)	1333(1)	619(1)	44(1)
C(5)	4734(2)	2412(1)	589(1)	37(1)
C(6)	5919(2)	2239(1)	-168(1)	39(1)
C(7)	5319(2)	1995(1)	-1307(1)	38(1)
C(8)	4114(2)	896(1)	-1795(1)	44(1)
C(9)	5302(2)	3310(1)	1752(1)	38(1)
C(10)	3958(2)	3533(1)	2343(1)	46(1)
C(11)	4215(2)	4501(2)	3452(2)	65(1)
C(12)	2897(7)	4414(8)	4026(5)	71(2)
C(13)	2186(11)	5164(9)	4323(10)	118(3)
C(12A)	2743(12)	4806(10)	3755(10)	72(3)
C(13A)	2191(14)	4723(18)	4571(11)	101(6)
C(14)	6566(2)	1990(1)	-2019(1)	40(1)
C(15)	7781(2)	3082(1)	-1543(1)	45(1)
C(16)	7255(2)	4150(1)	-1411(2)	58(1)
C(17)	8464(2)	5178(2)	-924(2)	64(1)
C(18)	8393(2)	6087(2)	-99(2)	71(1)
C(19)	6335(2)	2874(1)	2311(1)	41(1)
C(20)	8597(2)	2291(2)	2280(1)	52(1)
C(21)	9838(2)	2209(2)	1639(2)	66(1)
C(22)	6049(2)	4417(1)	1714(1)	43(1)

C(23)	7800(2)	6123(2)	2596(2)	78(1)
C(24)	9008(2)	6606(1)	3469(1)	112(1)
C(25)	7305(1)	1006(1)	-2150(1)	43(1)
C(26)	7232(1)	-933(1)	-3169(1)	63(1)
C(27)	8334(3)	-972(2)	-3898(2)	117(1)
C(28)	5923(2)	1889(1)	-3107(1)	47(1)
C(29)	6461(2)	1583(2)	-4855(1)	72(1)
C(30)	7683(2)	1326(2)	-5470(2)	88(1)

Tabelle 45: Bindungslängen [pm] und Winkel [°] ausgewählter Atome f für 5d

O(1)-C(19)	133.69(18)
O(1)-C(20)	145.56(18)
O(2)-C(19)	120.37(19)
O(3)-C(22)	133.78(19)
O(3)-C(23)	146.2(2)
O(4)-C(22)	120.34(19)
O(5)-C(25)	133.85(15)
O(5)-C(26)	145.90(15)
O(6)-C(25)	120.03(15)
O(7)-C(28)	134.27(19)
O(7)-C(29)	146.9(2)
O(8)-C(28)	120.30(18)
C(1)-C(2)	133.7(2)
C(1)-C(8)	150.3(2)
C(1)-H(1)	94.00
C(2)-C(3)	145.5(2)
C(2)-H(2)	94.00
C(3)-C(4)	134.2(2)
C(3)-H(3)	94.00
C(4)-C(5)	151.3(2)
C(4)-H(4)	94.00
C(5)-C(6)	155.3(2)
C(5)-C(9)	157.7(2)
C(5)-H(5)	99.00
C(6)-C(7)	153.5(2)
C(6)-H(6A)	98.00
C(6)-H(6B)	98.00
C(7)-C(8)	155.7(2)
C(7)-C(14)	156.9(2)
C(7)-H(7)	99.00
C(8)-H(8A)	98.00
C(8)-H(8B)	98.00
C(9)-C(19)	153.0(2)
C(9)-C(22)	153.3(2)
C(9)-C(10)	154.8(2)
C(10)-C(11)	154.1(2)

C(10)-H(10A)	98.00
C(10)-H(10B)	98.00
C(11)-C(12)	151.7(7)
C(11)-C(12A)	153.9(10)
C(11)-H(11A)	98.00
C(11)-H(11B)	98.00
C(11)-H(11C)	98.00
C(11)-H(11D)	98.00
C(12)-C(13)	124.2(16)
C(12)-H(12)	94.00
C(13)-H(13A)	94.00
C(13)-H(13B)	94.00
C(12A)-C(13A)	130(2)
C(12A)-H(12A)	94.00
C(13A)-H(13C)	94.00
C(13A)-H(13D)	94.00
C(14)-C(25)	153.57(19)
C(14)-C(28)	154.0(2)
C(14)-C(15)	155.5(2)
C(15)-C(16)	152.7(2)
C(15)-H(15A)	98.00
C(15)-H(15B)	98.00
C(16)-C(17)	150.1(3)
C(16)-H(16A)	98.00
C(16)-H(16B)	98.00
C(17)-C(18)	131.1(2)
C(17)-H(17)	94.00
C(18)-H(18A)	94.00
C(18)-H(18B)	94.00
C(20)-C(21)	149.4(2)
C(20)-H(20A)	98.00
C(20)-H(20B)	98.00
C(21)-H(21A)	97.00
C(21)-H(21B)	97.00
C(21)-H(21C)	97.00
C(23)-C(24)	146.6(2)
C(23)-H(23A)	98.00
C(23)-H(23B)	98.00

C(24)-H(24A)	97.00
C(24)-H(24B)	97.00
C(24)-H(24C)	97.00
C(26)-C(27)	147.7(2)
C(26)-H(26A)	98.00
C(26)-H(26B)	98.00
C(27)-H(27A)	97.00
C(27)-H(27B)	97.00
C(27)-H(27C)	97.00
C(29)-C(30)	147.3(3)
C(29)-H(29A)	98.00
C(29)-H(29B)	98.00
C(30)-H(30A)	97.00
C(30)-H(30B)	97.00
C(30)-H(30C)	97.00
C(19)-O(1)-C(20)	116.81(12)
C(22)-O(3)-C(23)	115.66(14)
C(25)-O(5)-C(26)	116.83(11)
C(28)-O(7)-C(29)	116.54(14)
C(2)-C(1)-C(8)	126.21(16)
C(2)-C(1)-H(1)	116.9
C(8)-C(1)-H(1)	116.9
C(1)-C(2)-C(3)	122.97(15)
C(1)-C(2)-H(2)	118.5
C(3)-C(2)-H(2)	118.5
C(4)-C(3)-C(2)	124.23(16)
C(4)-C(3)-H(3)	117.9
C(2)-C(3)-H(3)	117.9
C(3)-C(4)-C(5)	125.63(15)
C(3)-C(4)-H(4)	117.2
C(5)-C(4)-H(4)	117.2
C(4)-C(5)-C(6)	113.41(12)
C(4)-C(5)-C(9)	109.51(12)
C(6)-C(5)-C(9)	114.47(12)
C(4)-C(5)-H(5)	106.3
C(6)-C(5)-H(5)	106.3
C(9)-C(5)-H(5)	106.3

C(7)-C(6)-C(5)	113.01(12)
C(7)-C(6)-H(6A)	109.0
C(5)-C(6)-H(6A)	109.0
C(7)-C(6)-H(6B)	109.0
C(5)-C(6)-H(6B)	109.0
H(6A)-C(6)-H(6B)	107.8
C(6)-C(7)-C(8)	111.25(13)
C(6)-C(7)-C(14)	112.11(12)
C(8)-C(7)-C(14)	112.34(12)
C(6)-C(7)-H(7)	106.9
C(8)-C(7)-H(7)	106.9
C(14)-C(7)-H(7)	106.9
C(1)-C(8)-C(7)	115.27(13)
C(1)-C(8)-H(8A)	108.5
C(7)-C(8)-H(8A)	108.5
C(1)-C(8)-H(8B)	108.5
C(7)-C(8)-H(8B)	108.5
H(8A)-C(8)-H(8B)	107.5
C(19)-C(9)-C(22)	111.79(12)
C(19)-C(9)-C(10)	110.57(13)
C(22)-C(9)-C(10)	107.19(12)
C(19)-C(9)-C(5)	110.19(12)
C(22)-C(9)-C(5)	109.05(12)
C(10)-C(9)-C(5)	107.93(12)
C(11)-C(10)-C(9)	117.68(13)
C(11)-C(10)-H(10A)	107.9
C(9)-C(10)-H(10A)	107.9
C(11)-C(10)-H(10B)	107.9
C(9)-C(10)-H(10B)	107.9
H(10A)-C(10)-H(10B)	107.2
C(12)-C(11)-C(12A)	29.5(3)
C(12)-C(11)-C(10)	110.6(3)
C(12A)-C(11)-C(10)	109.1(4)
C(12)-C(11)-H(11A)	109.5
C(12A)-C(11)-H(11A)	132.7
C(10)-C(11)-H(11A)	109.5
C(12)-C(11)-H(11B)	109.5
C(12A)-C(11)-H(11B)	83.2

C(10)-C(11)-H(11B)	109.5
H(11A)-C(11)-H(11B)	108.1
C(12)-C(11)-H(11C)	82.4
C(12A)-C(11)-H(11C)	109.9
C(10)-C(11)-H(11C)	109.9
H(11A)-C(11)-H(11C)	29.8
H(11B)-C(11)-H(11C)	130.9
C(12)-C(11)-H(11D)	131.1
C(12A)-C(11)-H(11D)	109.8
C(10)-C(11)-H(11D)	109.9
H(11A)-C(11)-H(11D)	81.1
H(11B)-C(11)-H(11D)	29.2
H(11C)-C(11)-H(11D)	108.3
C(13)-C(12)-C(11)	122.2(14)
C(13)-C(12)-H(12)	119.0
C(11)-C(12)-H(12)	118.9
C(12)-C(13)-H(13A)	120.1
C(12)-C(13)-H(13B)	119.9
H(13A)-C(13)-H(13B)	120.0
C(13A)-C(12A)-C(11)	122.9(19)
C(13A)-C(12A)-H(12A)	118.5
C(11)-C(12A)-H(12A)	118.6
C(12A)-C(13A)-H(13C)	119.9
C(12A)-C(13A)-H(13D)	120.1
H(13C)-C(13A)-H(13D)	120.0
C(25)-C(14)-C(28)	110.35(12)
C(25)-C(14)-C(15)	107.16(11)
C(28)-C(14)-C(15)	106.90(13)
C(25)-C(14)-C(7)	109.65(12)
C(28)-C(14)-C(7)	109.72(12)
C(15)-C(14)-C(7)	113.00(12)
C(16)-C(15)-C(14)	114.51(13)
C(16)-C(15)-H(15A)	108.6
C(14)-C(15)-H(15A)	108.6
C(16)-C(15)-H(15B)	108.6
C(14)-C(15)-H(15B)	108.6
H(15A)-C(15)-H(15B)	107.6
C(17)-C(16)-C(15)	112.15(15)

C(17)-C(16)-H(16A)	109.2
C(15)-C(16)-H(16A)	109.2
C(17)-C(16)-H(16B)	109.2
C(15)-C(16)-H(16B)	109.2
H(16A)-C(16)-H(16B)	107.9
C(18)-C(17)-C(16)	124.6(2)
C(18)-C(17)-H(17)	117.7
C(16)-C(17)-H(17)	117.7
C(17)-C(18)-H(18A)	120.0
C(17)-C(18)-H(18B)	120.0
H(18A)-C(18)-H(18B)	120.0
O(2)-C(19)-O(1)	123.25(15)
O(2)-C(19)-C(9)	125.13(15)
O(1)-C(19)-C(9)	111.47(13)
O(1)-C(20)-C(21)	107.51(14)
O(1)-C(20)-H(20A)	110.2
C(21)-C(20)-H(20A)	110.2
O(1)-C(20)-H(20B)	110.2
C(21)-C(20)-H(20B)	110.2
H(20A)-C(20)-H(20B)	108.5
C(20)-C(21)-H(21A)	109.5
C(20)-C(21)-H(21B)	109.5
H(21A)-C(21)-H(21B)	109.5
C(20)-C(21)-H(21C)	109.5
H(21A)-C(21)-H(21C)	109.5
H(21B)-C(21)-H(21C)	109.5
O(4)-C(22)-O(3)	123.69(16)
O(4)-C(22)-C(9)	124.08(15)
O(3)-C(22)-C(9)	112.10(14)
O(3)-C(23)-C(24)	107.94(18)
O(3)-C(23)-H(23A)	110.1
C(24)-C(23)-H(23A)	110.1
O(3)-C(23)-H(23B)	110.1
C(24)-C(23)-H(23B)	110.1
H(23A)-C(23)-H(23B)	108.4
C(23)-C(24)-H(24A)	109.5
C(23)-C(24)-H(24B)	109.5
H(24A)-C(24)-H(24B)	109.5

C(23)-C(24)-H(24C)	109.5
H(24A)-C(24)-H(24C)	109.5
H(24B)-C(24)-H(24C)	109.5
O(6)-C(25)-O(5)	123.68(12)
O(6)-C(25)-C(14)	124.26(12)
O(5)-C(25)-C(14)	112.01(11)
O(5)-C(26)-C(27)	110.49(14)
O(5)-C(26)-H(26A)	109.6
C(27)-C(26)-H(26A)	109.6
O(5)-C(26)-H(26B)	109.6
C(27)-C(26)-H(26B)	109.6
H(26A)-C(26)-H(26B)	108.1
C(26)-C(27)-H(27A)	109.5
C(26)-C(27)-H(27B)	109.5
H(27A)-C(27)-H(27B)	109.5
C(26)-C(27)-H(27C)	109.5
H(27A)-C(27)-H(27C)	109.5
H(27B)-C(27)-H(27C)	109.5
O(8)-C(28)-O(7)	123.53(16)
O(8)-C(28)-C(14)	126.03(16)
O(7)-C(28)-C(14)	110.39(14)
O(7)-C(29)-C(30)	107.71(16)
O(7)-C(29)-H(29A)	110.2
C(30)-C(29)-H(29A)	110.2
O(7)-C(29)-H(29B)	110.2
C(30)-C(29)-H(29B)	110.2
H(29A)-C(29)-H(29B)	108.5
C(29)-C(30)-H(30A)	109.5
C(29)-C(30)-H(30B)	109.5
H(30A)-C(30)-H(30B)	109.5
C(29)-C(30)-H(30C)	109.5
H(30A)-C(30)-H(30C)	109.5
H(30B)-C(30)-H(30C)	109.5

Tabelle 46: Kristallographische Daten von chG

Summenformel	$C_{25}H_{27}N_3$
Molare Masse (in g/mol)	369.50
Messtemperatur (in K)	153(2)
Wellenlänge (in pm)	71.073
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$
Zellparameter	$a = 795.50(19)$ pm $\alpha = 90^\circ$ $b = 1485.0(4)$ pm $\beta = 90^\circ$ $c = 1742.6(4)$ pm $\gamma = 90^\circ$
Volumen (in nm ³)	2.0586(8)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Berechnete Dichte (in Mg/m ³)	1.192
Absorptionskoeffizient (in mm ⁻¹)	0.071
F(000)	792
Kristallgrösse (in mm ³)	0.53 x 0.24 x 0.10
2 Θ – Messbereich (in °)	2.34 bis 27.49
Indexbereich	-10 $\leq h \leq$ 10, -19 $\leq k \leq$ 19, -22 $\leq l \leq$ 22
Gemessene Reflexe	24488
Unabhängige Reflexe	2680 [R(int) = 0.0916]
Vollständigkeit bis $\Theta = 27.49^\circ$	99.4%
Max. und min. Transmission	0.9930 und 0.9636
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate an F ²
Anzahl der Parameter	2680 / 0 / 256
Gof an F ²	1.006
R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0399, wR2 = 0.0834
R-Werte für alle Reflexe	R1 = 0.0497, wR2 = 0.0864
Extinktionskoeffizient	0
Restelektronendichte (in e/Å ⁻³)	0.180 und -0.156
Hinterlegungsnummer	CCDC-620934

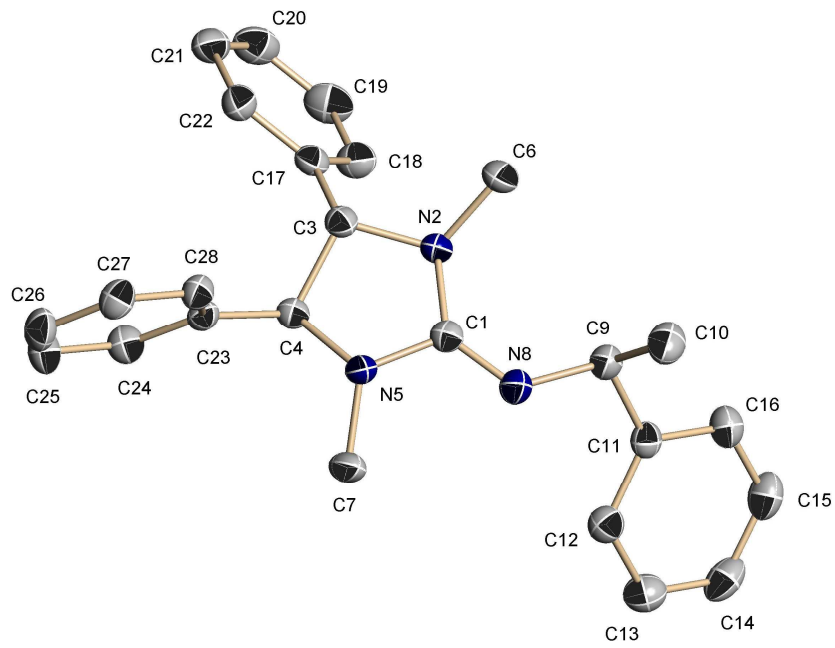


Abbildung 66: Festkörperstruktur von chG

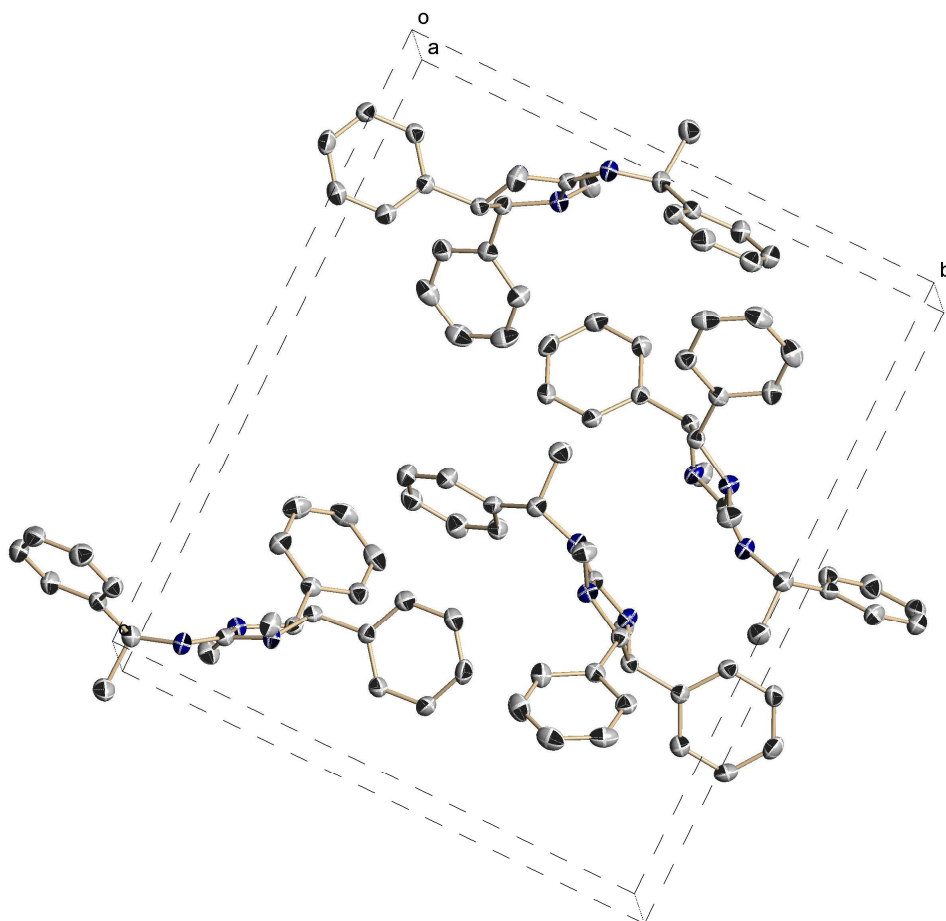


Abbildung 67: Elementarzelle von chG

Tabelle 47: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) ausgewählter Atome für chG

	x	y	z	U(eq)
C(1)	6171(2)	3328(1)	813(1)	24(1)
N(2)	7827(2)	3285(1)	1075(1)	26(1)
C(3)	8103(2)	2431(1)	1472(1)	25(1)
C(4)	6312(2)	2156(1)	1696(1)	24(1)
N(5)	5343(2)	2569(1)	1078(1)	26(1)
C(6)	9244(2)	3587(2)	610(1)	34(1)
C(7)	3539(2)	2624(1)	1186(1)	33(1)
N(8)	5373(2)	3915(1)	425(1)	29(1)
C(9)	6066(3)	4786(1)	217(1)	29(1)
C(10)	6405(3)	4820(2)	-646(1)	39(1)
C(11)	4827(3)	5522(1)	431(1)	27(1)
C(12)	3190(3)	5337(2)	659(1)	31(1)
C(13)	2101(3)	6027(2)	844(1)	38(1)
C(14)	2603(3)	6911(2)	804(1)	40(1)
C(15)	4215(3)	7105(2)	572(1)	40(1)
C(16)	5319(3)	6417(1)	390(1)	35(1)
C(17)	9302(2)	2503(1)	2136(1)	27(1)
C(18)	9539(3)	3312(2)	2522(1)	34(1)
C(19)	10643(3)	3365(2)	3127(1)	42(1)
C(20)	11519(3)	2616(2)	3363(1)	41(1)
C(21)	11283(3)	1807(2)	2995(1)	39(1)
C(22)	10184(3)	1755(1)	2382(1)	31(1)
C(23)	5993(2)	1155(1)	1761(1)	24(1)
C(24)	5370(3)	789(1)	2429(1)	32(1)
C(25)	4983(3)	-118(2)	2478(1)	38(1)
C(26)	5229(3)	-666(1)	1853(1)	37(1)
C(27)	5880(3)	-312(1)	1184(1)	32(1)
C(28)	6259(3)	590(1)	1137(1)	28(1)

Tabelle 48: Bindungslängen [pm] und Winkel [°] ausgewählter Atome für chG

C(1)-N(8)	127.3(2)
C(1)-N(5)	138.5(2)
C(1)-N(2)	139.5(2)
N(2)-C(6)	145.8(2)
N(2)-C(3)	146.3(2)
C(3)-C(17)	150.3(3)
C(3)-C(4)	153.3(3)
C(3)-H(3)	100.00
C(4)-N(5)	145.9(3)
C(4)-C(23)	151.1(3)
C(4)-H(4)	100.00
N(5)-C(7)	145.0(2)
C(6)-H(6A)	98.00
C(6)-H(6B)	98.00
C(6)-H(6C)	98.00
C(7)-H(7A)	98.00
C(7)-H(7B)	98.00
C(7)-H(7C)	98.00
N(8)-C(9)	145.2(3)
C(9)-C(11)	151.8(3)
C(9)-C(10)	153.0(3)
C(9)-H(9)	100.00
C(10)-H(10A)	98.00
C(10)-H(10B)	98.00
C(10)-H(10C)	98.00
C(11)-C(16)	138.6(3)
C(11)-C(12)	138.9(3)
C(12)-C(13)	138.1(3)
C(12)-H(12)	95.00
C(13)-C(14)	137.4(3)
C(13)-H(13)	95.00
C(14)-C(15)	137.5(3)
C(14)-H(14)	95.00
C(15)-C(16)	138.4(3)
C(15)-H(15)	95.00
C(16)-H(16)	95.00

C(17)-C(22)	138.2(3)
C(17)-C(18)	138.9(3)
C(18)-C(19)	137.4(3)
C(18)-H(18)	95.00
C(19)-C(20)	137.6(3)
C(19)-H(19)	95.00
C(20)-C(21)	137.3(3)
C(20)-H(20)	95.00
C(21)-C(22)	138.3(3)
C(21)-H(21)	95.00
C(22)-H(22)	95.00
C(23)-C(24)	137.7(3)
C(23)-C(28)	138.9(3)
C(24)-C(25)	138.4(3)
C(24)-H(24)	95.00
C(25)-C(26)	137.3(3)
C(25)-H(25)	95.00
C(26)-C(27)	137.9(3)
C(26)-H(26)	95.00
C(27)-C(28)	137.5(3)
C(27)-H(27)	95.00
C(28)-H(28)	95.00

N(8)-C(1)-N(5)	119.86(17)
N(8)-C(1)-N(2)	132.49(19)
N(5)-C(1)-N(2)	107.62(16)
C(1)-N(2)-C(6)	122.33(17)
C(1)-N(2)-C(3)	109.64(15)
C(6)-N(2)-C(3)	114.44(16)
N(2)-C(3)-C(17)	113.42(16)
N(2)-C(3)-C(4)	102.23(15)
C(17)-C(3)-C(4)	114.43(16)
N(2)-C(3)-H(3)	108.8
C(17)-C(3)-H(3)	108.8
C(4)-C(3)-H(3)	108.8
N(5)-C(4)-C(23)	112.34(16)
N(5)-C(4)-C(3)	101.06(15)
C(23)-C(4)-C(3)	115.87(16)

N(5)-C(4)-H(4)	109.1
C(23)-C(4)-H(4)	109.1
C(3)-C(4)-H(4)	109.1
C(1)-N(5)-C(7)	117.92(16)
C(1)-N(5)-C(4)	109.71(15)
C(7)-N(5)-C(4)	116.79(17)
N(2)-C(6)-H(6A)	109.5
N(2)-C(6)-H(6B)	109.5
H(6A)-C(6)-H(6B)	109.5
N(2)-C(6)-H(6C)	109.5
H(6A)-C(6)-H(6C)	109.5
H(6B)-C(6)-H(6C)	109.5
N(5)-C(7)-H(7A)	109.5
N(5)-C(7)-H(7B)	109.5
H(7A)-C(7)-H(7B)	109.5
N(5)-C(7)-H(7C)	109.5
H(7A)-C(7)-H(7C)	109.5
H(7B)-C(7)-H(7C)	109.5
C(1)-N(8)-C(9)	123.61(17)
N(8)-C(9)-C(11)	109.51(16)
N(8)-C(9)-C(10)	110.00(17)
C(11)-C(9)-C(10)	109.39(17)
N(8)-C(9)-H(9)	109.3
C(11)-C(9)-H(9)	109.3
C(10)-C(9)-H(9)	109.3
C(9)-C(10)-H(10A)	109.5
C(9)-C(10)-H(10B)	109.5
H(10A)-C(10)-H(10B)	109.5
C(9)-C(10)-H(10C)	109.5
H(10A)-C(10)-H(10C)	109.5
H(10B)-C(10)-H(10C)	109.5
C(16)-C(11)-C(12)	118.0(2)
C(16)-C(11)-C(9)	119.58(18)
C(12)-C(11)-C(9)	122.41(18)
C(13)-C(12)-C(11)	120.6(2)
C(13)-C(12)-H(12)	119.7
C(11)-C(12)-H(12)	119.7
C(14)-C(13)-C(12)	121.0(2)

C(14)-C(13)-H(13)	119.5
C(12)-C(13)-H(13)	119.5
C(13)-C(14)-C(15)	119.1(2)
C(13)-C(14)-H(14)	120.4
C(15)-C(14)-H(14)	120.4
C(14)-C(15)-C(16)	120.3(2)
C(14)-C(15)-H(15)	119.8
C(16)-C(15)-H(15)	119.8
C(15)-C(16)-C(11)	121.1(2)
C(15)-C(16)-H(16)	119.5
C(11)-C(16)-H(16)	119.5
C(22)-C(17)-C(18)	118.37(19)
C(22)-C(17)-C(3)	120.20(19)
C(18)-C(17)-C(3)	121.42(19)
C(19)-C(18)-C(17)	120.6(2)
C(19)-C(18)-H(18)	119.7
C(17)-C(18)-H(18)	119.7
C(18)-C(19)-C(20)	120.4(2)
C(18)-C(19)-H(19)	119.8
C(20)-C(19)-H(19)	119.8
C(21)-C(20)-C(19)	119.9(2)
C(21)-C(20)-H(20)	120.0
C(19)-C(20)-H(20)	120.0
C(20)-C(21)-C(22)	119.7(2)
C(20)-C(21)-H(21)	120.2
C(22)-C(21)-H(21)	120.2
C(17)-C(22)-C(21)	121.1(2)
C(17)-C(22)-H(22)	119.5
C(21)-C(22)-H(22)	119.5
C(24)-C(23)-C(28)	118.52(18)
C(24)-C(23)-C(4)	120.77(18)
C(28)-C(23)-C(4)	120.66(18)
C(23)-C(24)-C(25)	121.1(2)
C(23)-C(24)-H(24)	119.5
C(25)-C(24)-H(24)	119.5
C(26)-C(25)-C(24)	119.7(2)
C(26)-C(25)-H(25)	120.1
C(24)-C(25)-H(25)	120.1

C(25)-C(26)-C(27)	119.9(2)
C(25)-C(26)-H(26)	120.1
C(27)-C(26)-H(26)	120.1
C(28)-C(27)-C(26)	120.2(2)
C(28)-C(27)-H(27)	119.9
C(26)-C(27)-H(27)	119.9
C(27)-C(28)-C(23)	120.6(2)
C(27)-C(28)-H(28)	119.7
C(23)-C(28)-H(28)	119.7

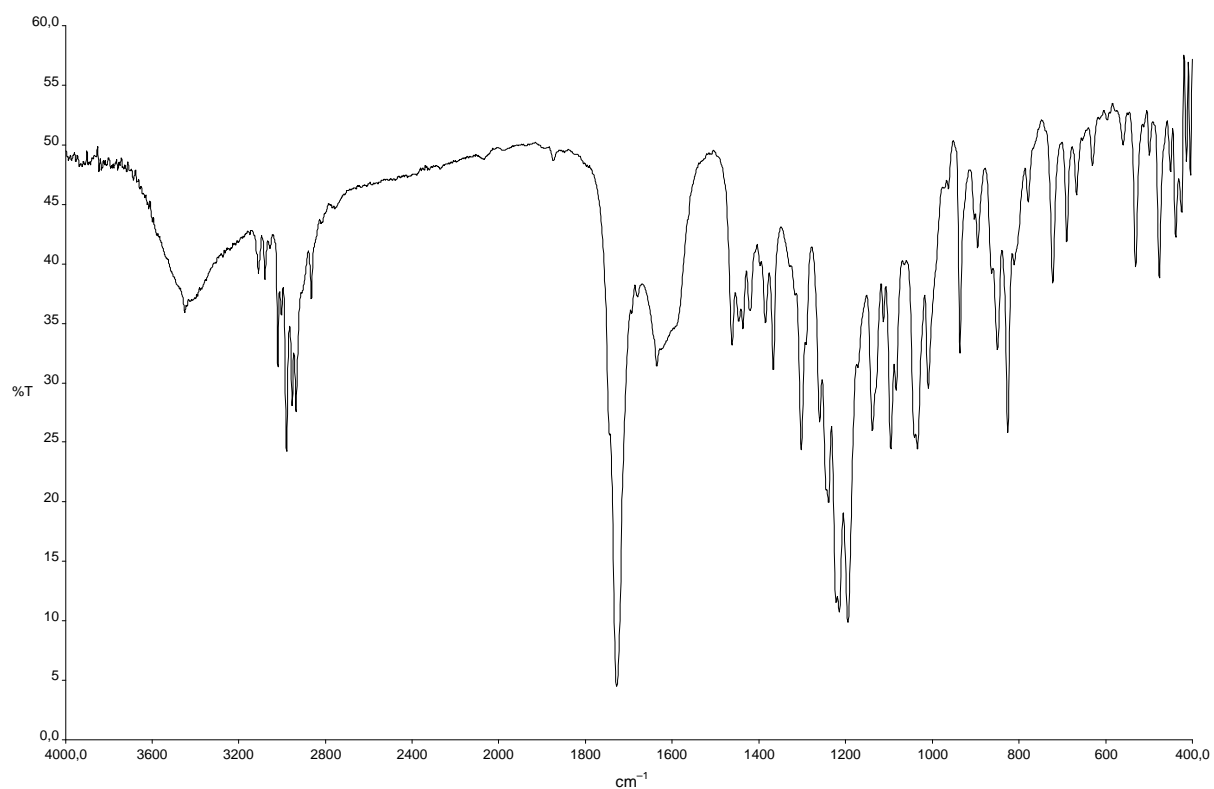
Symmetrietransformation um symmetrieverwandte Atome zu generieren:

#1 0.5-x, -y, 0.5+z

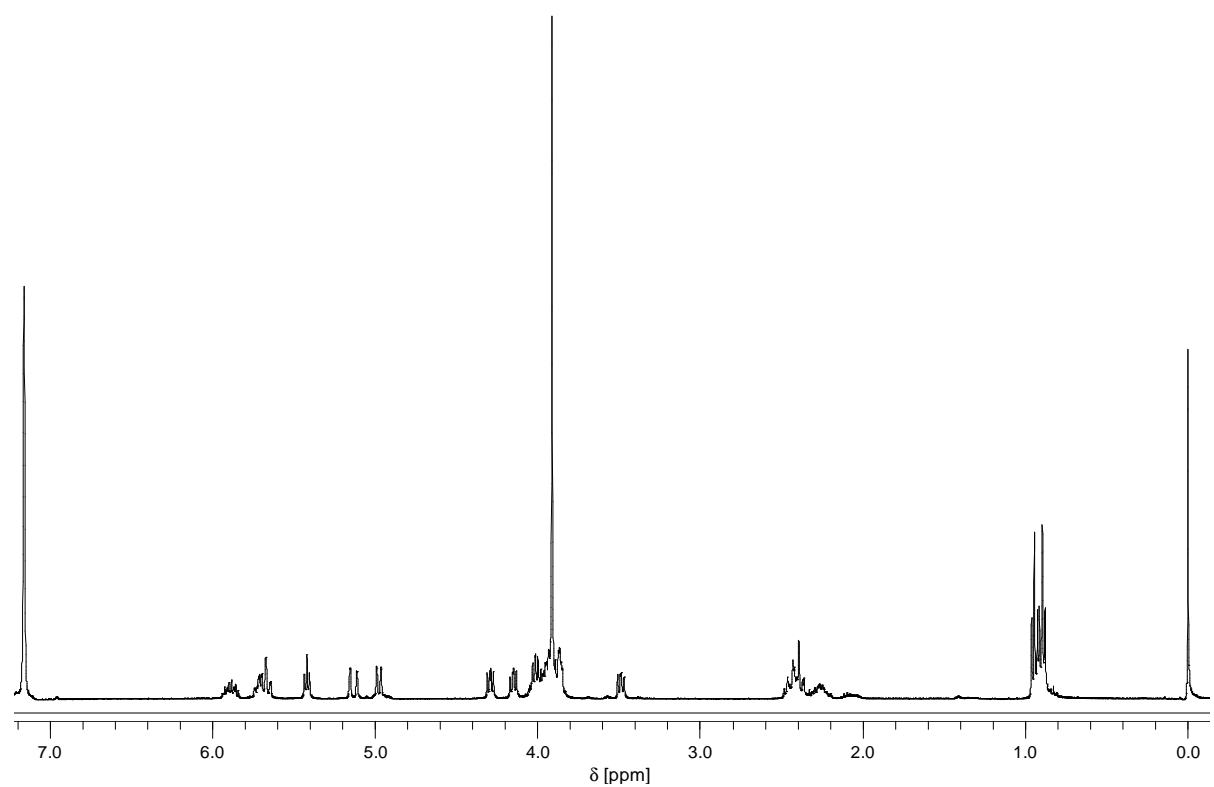
#2 -x, 0.5+y, 0.5-z

#3 0.5+x, 0.5-y, -z

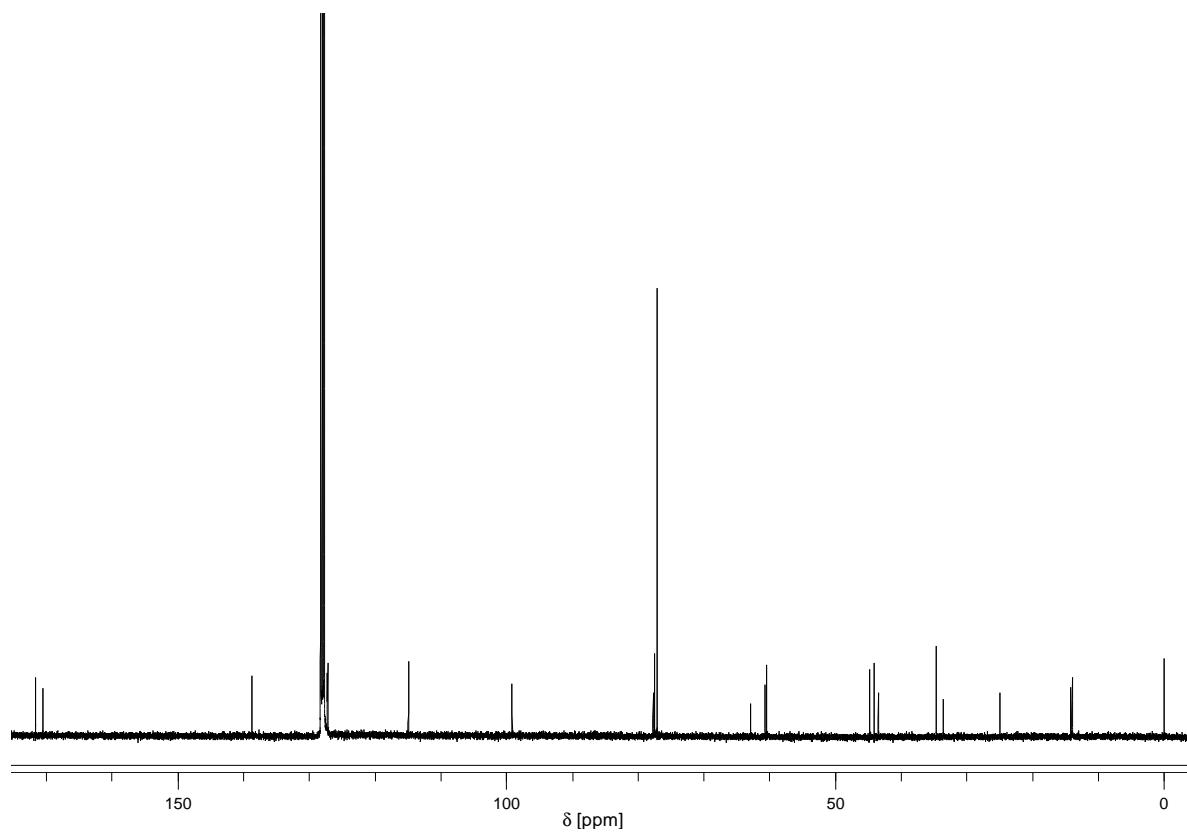
10.2 Spektroskopischer Anhang



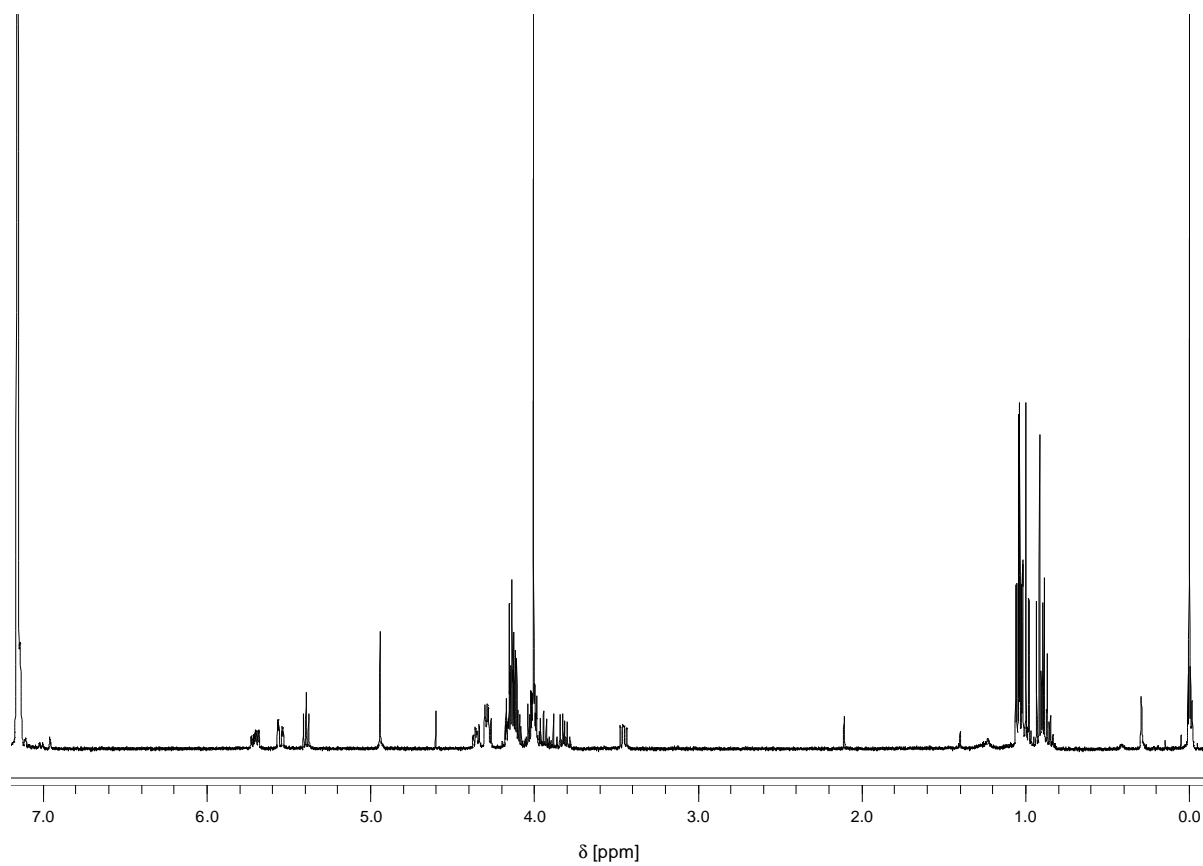
IR-Spektrum der Verbindung 2a in KBr



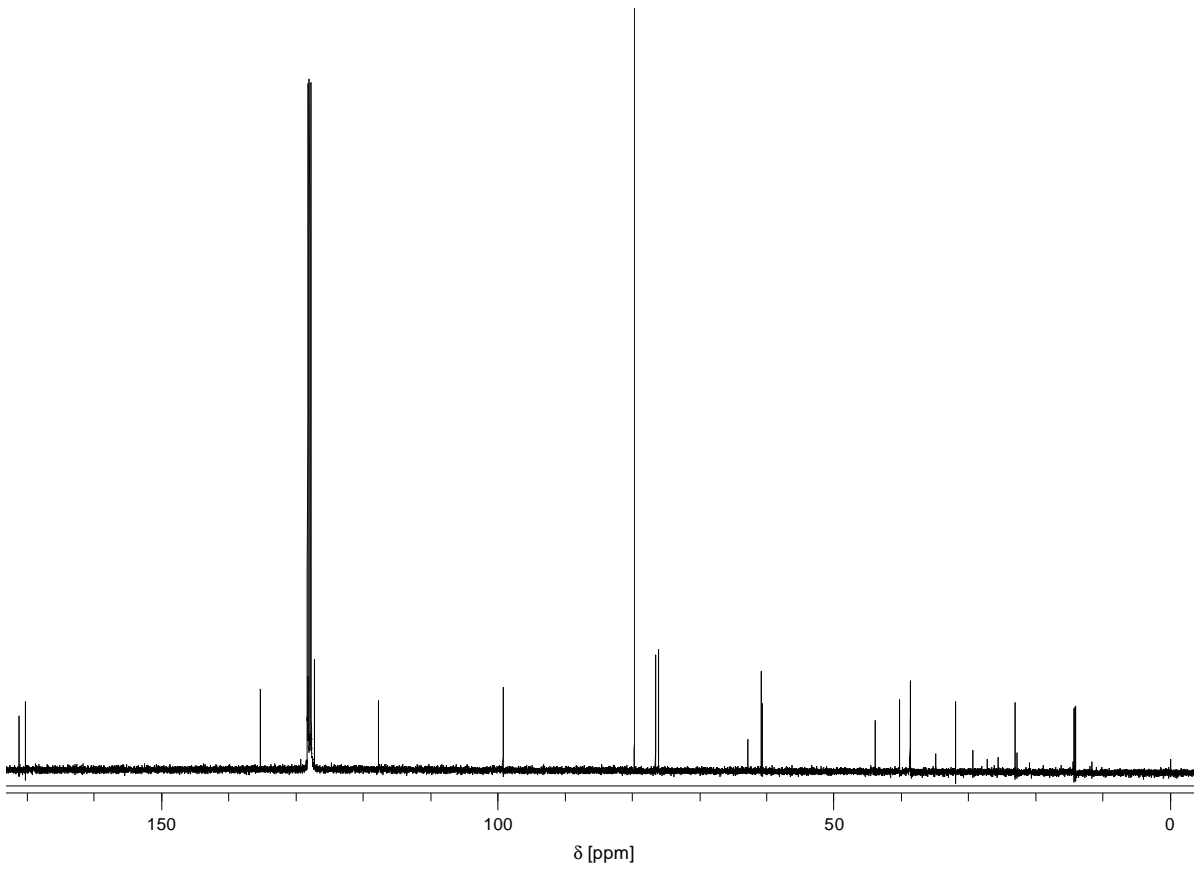
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung 2b (C_6D_6 , 400 MHz)



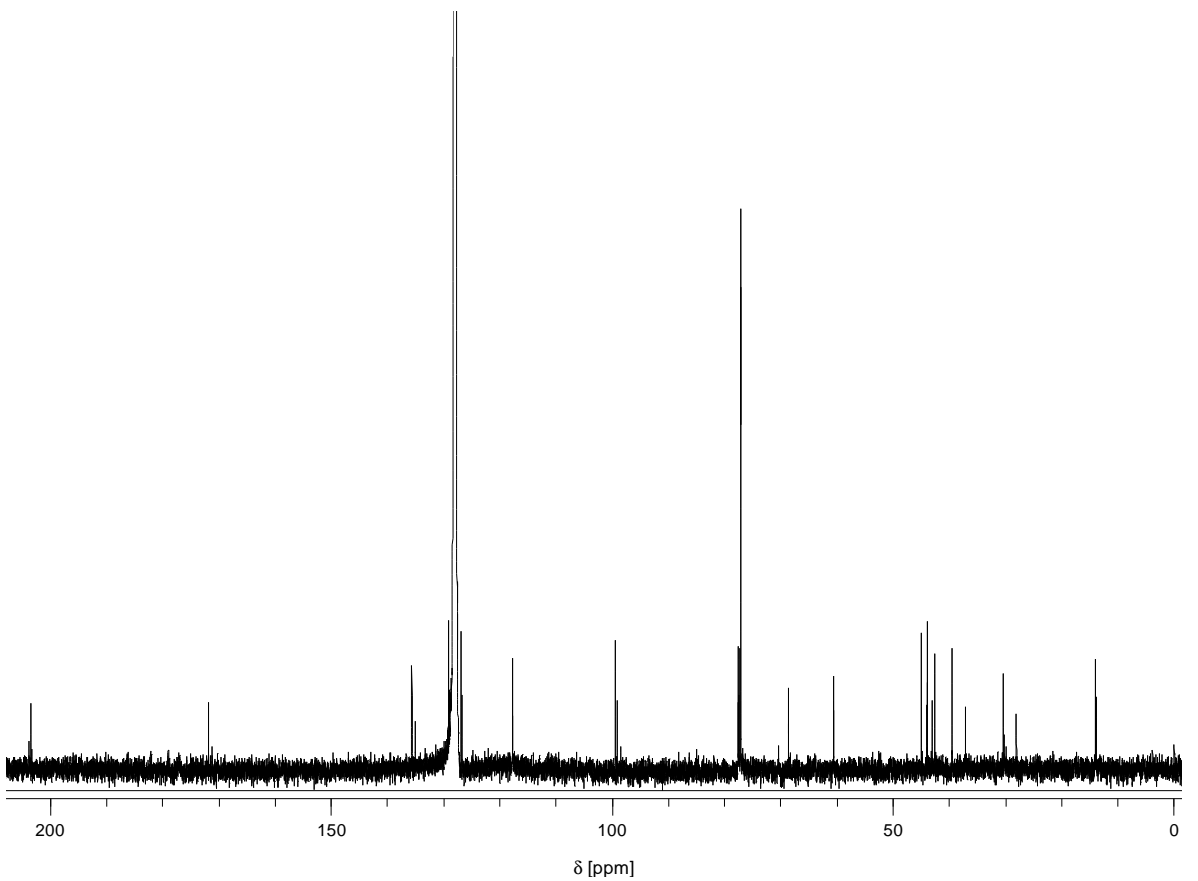
^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung 2c (C_6D_6 , 100 MHz)



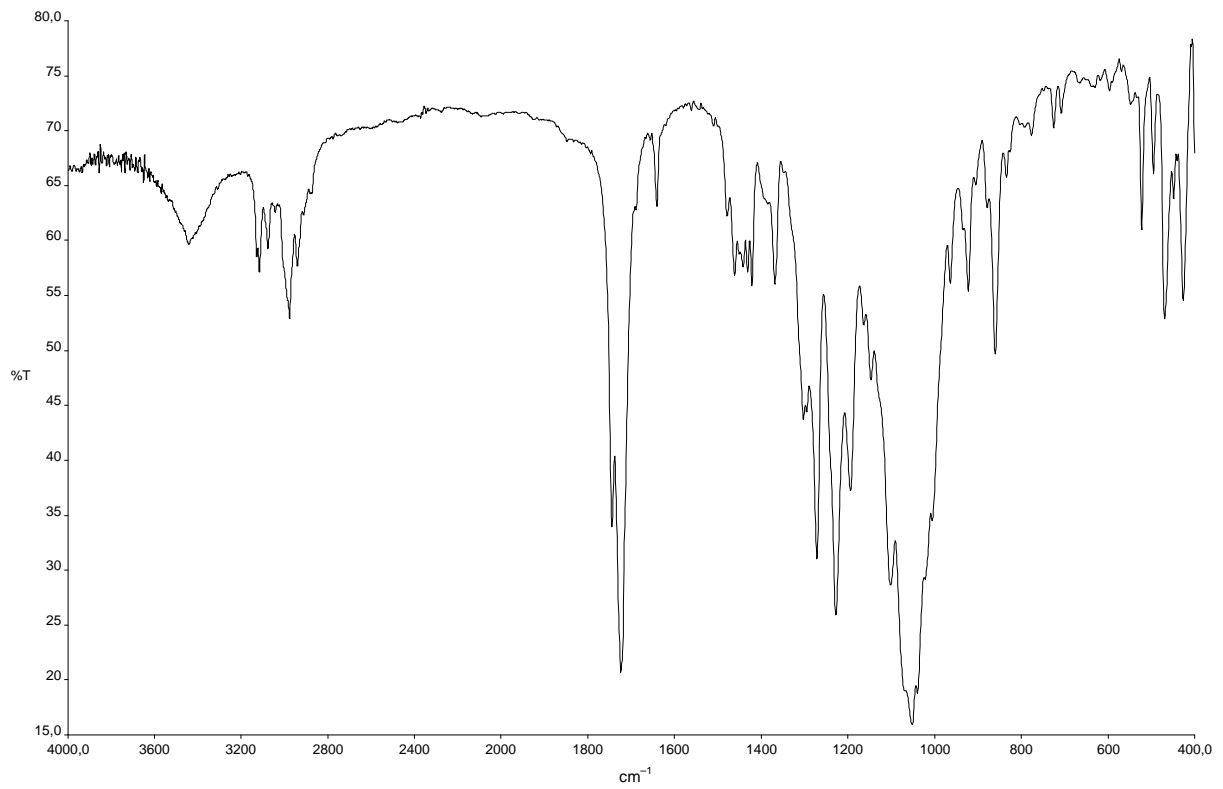
^1H -NMR-Spektrum der Verbindung 2d (C_6D_6 , 400 MHz)



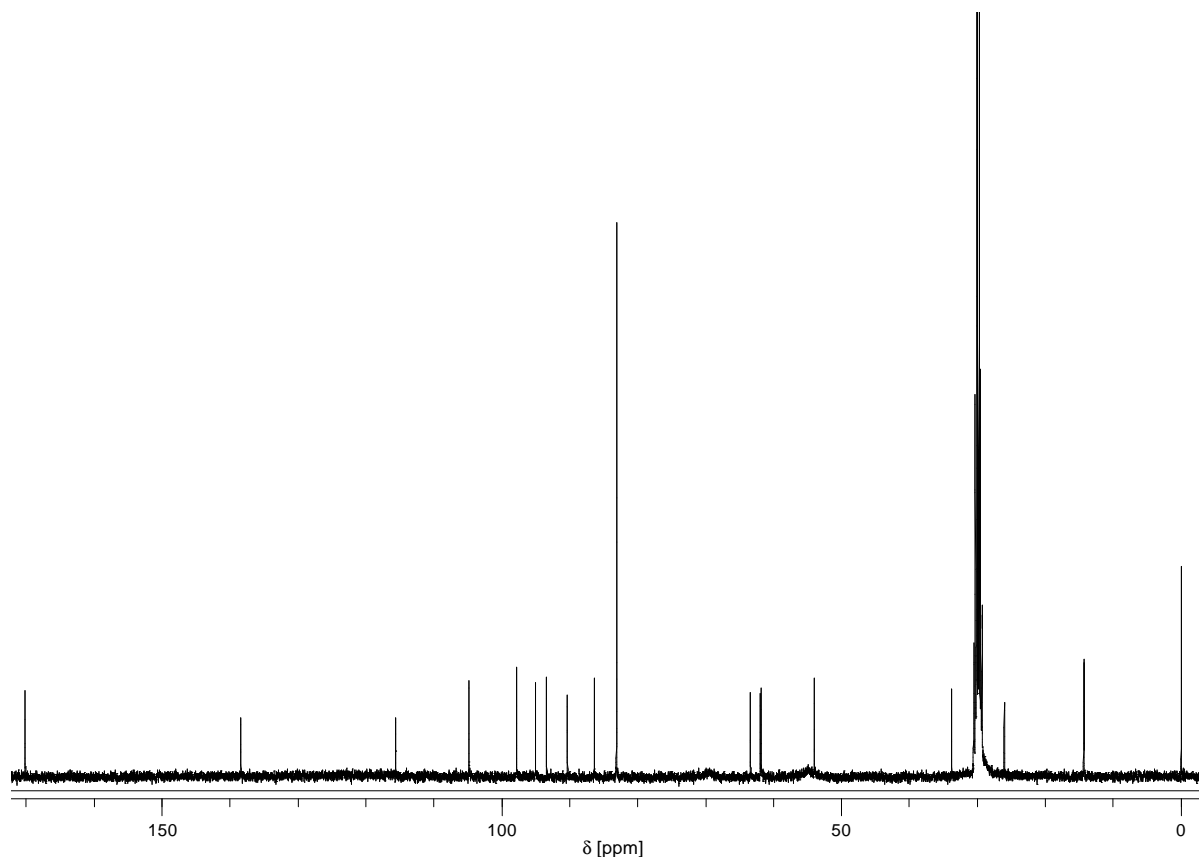
^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung 2e (C_6D_6 , 100 MHz)



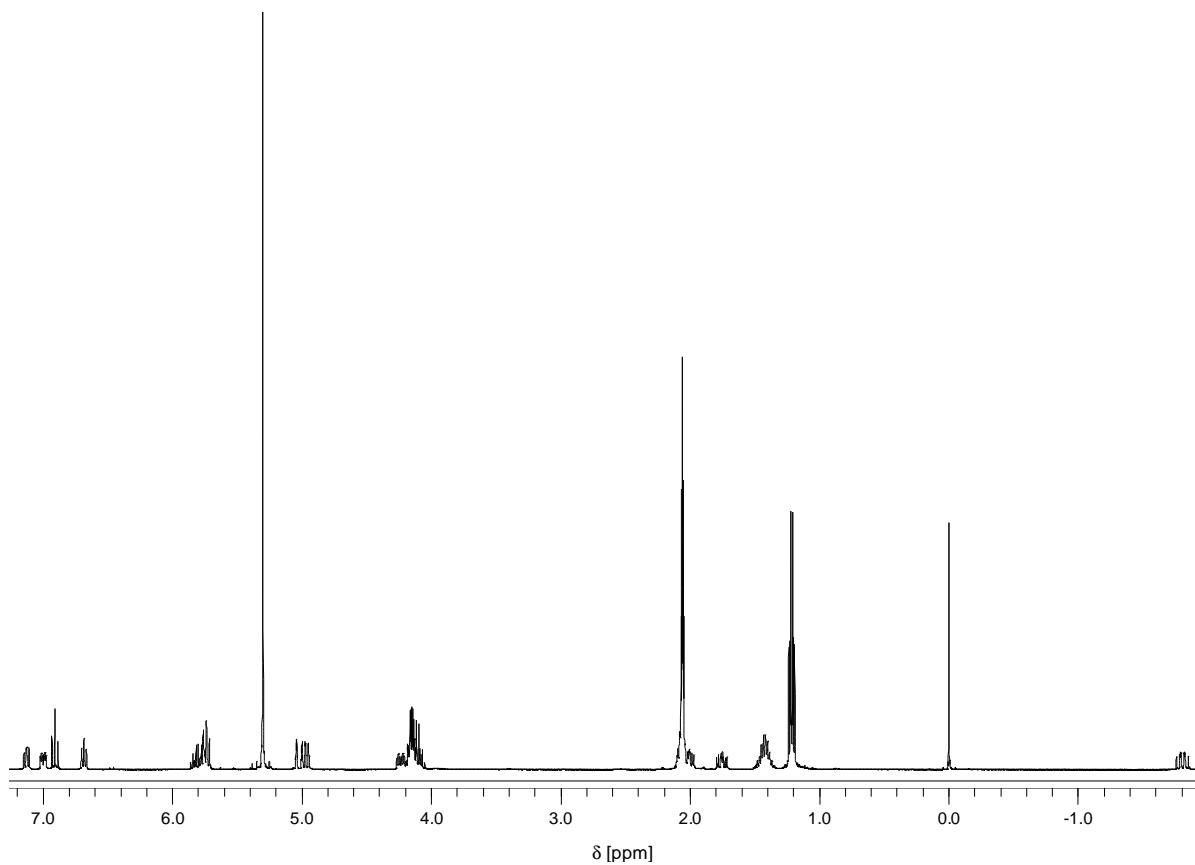
^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung 2g (C_6D_6 , 100 MHz)



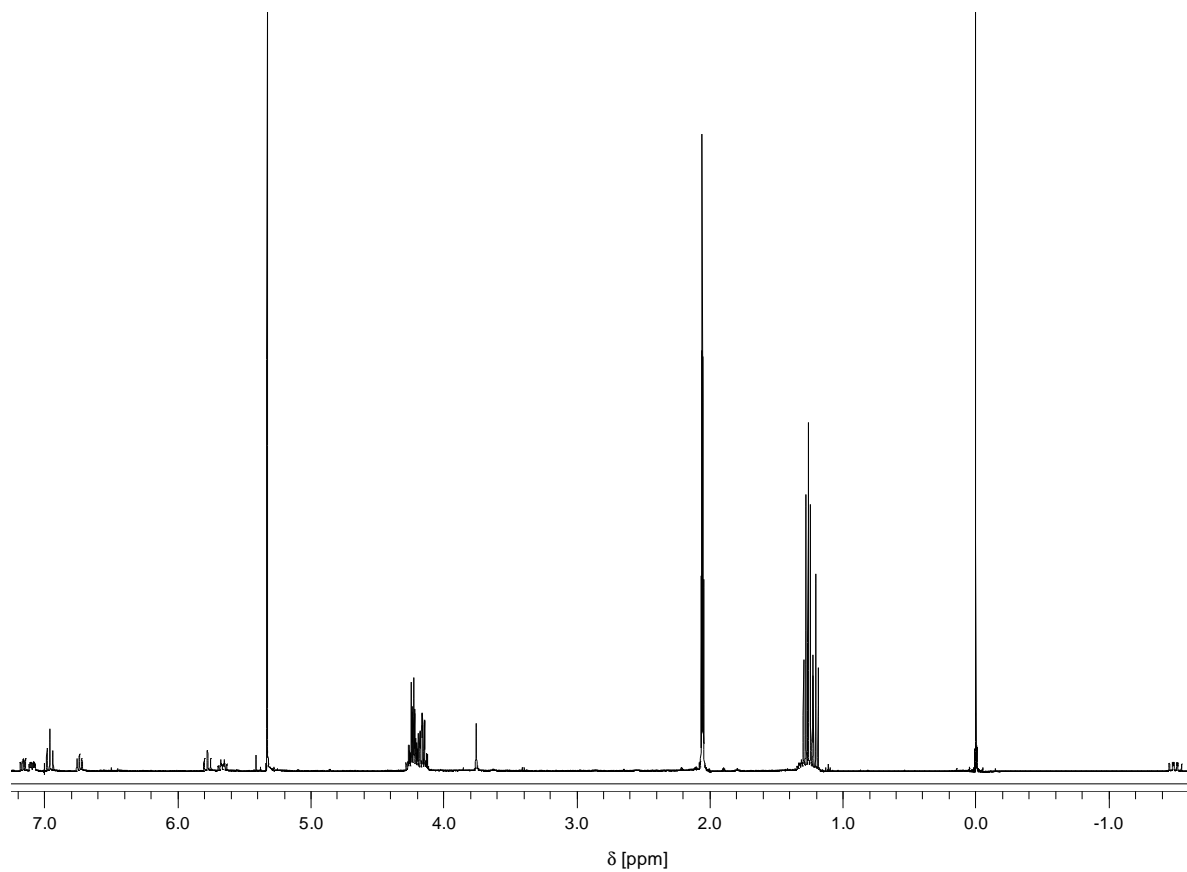
IR-Spektrum der Verbindung 3a in KBr



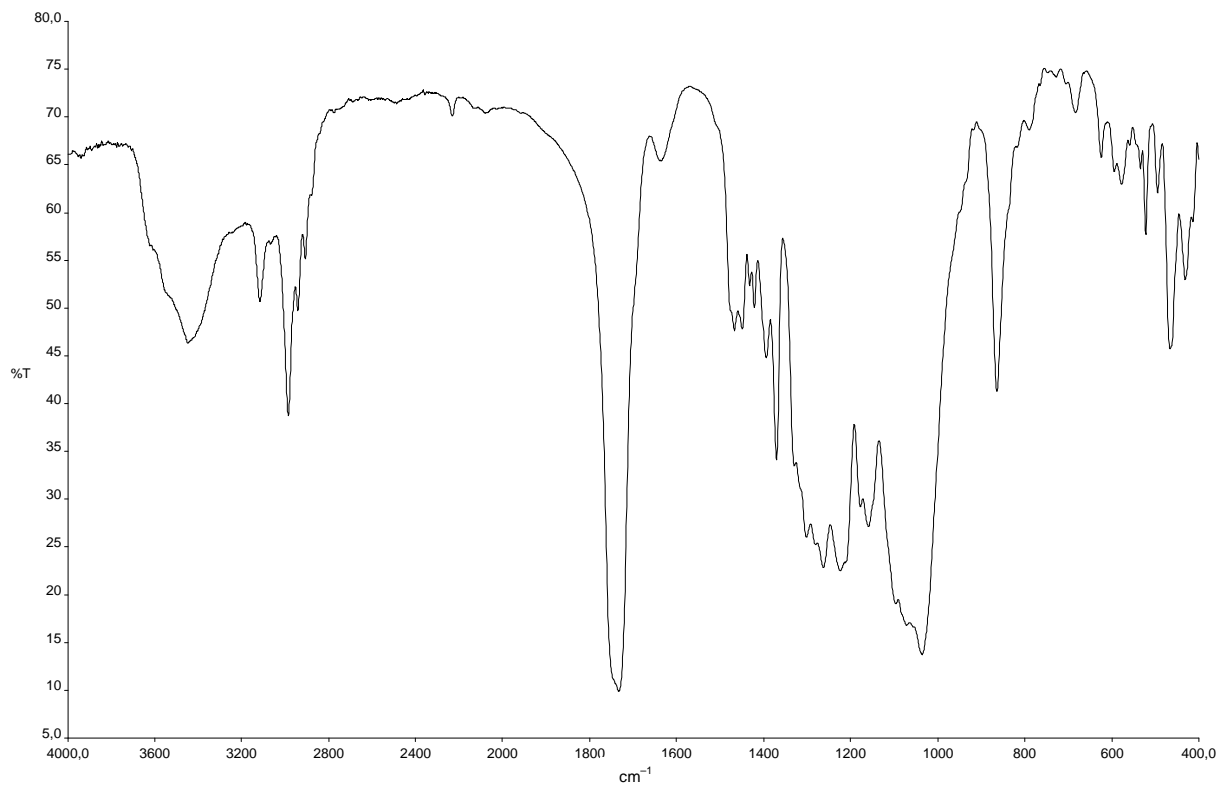
¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung 3b (CD₃C(O)CD₃, 100 MHz)



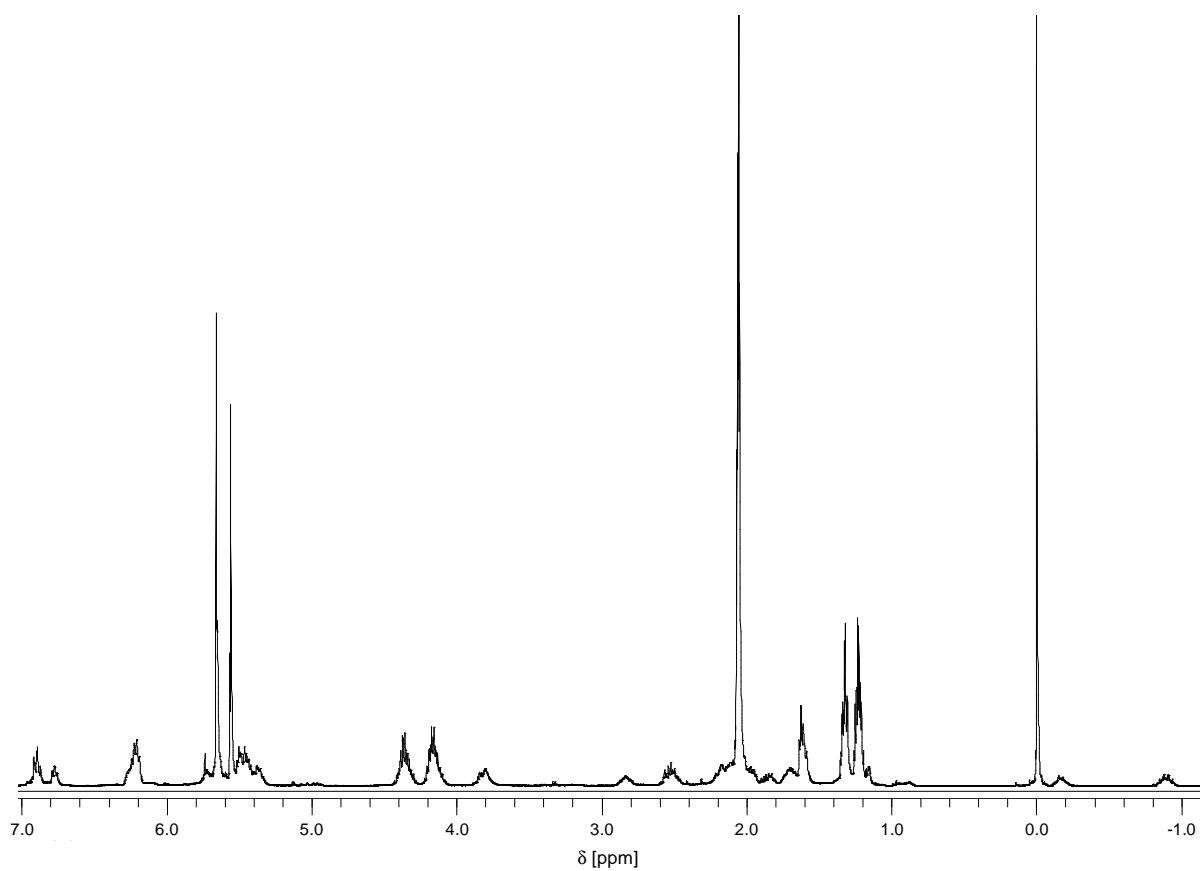
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung 3c ($\text{CD}_3\text{C(O)CD}_3$, 400 MHz)



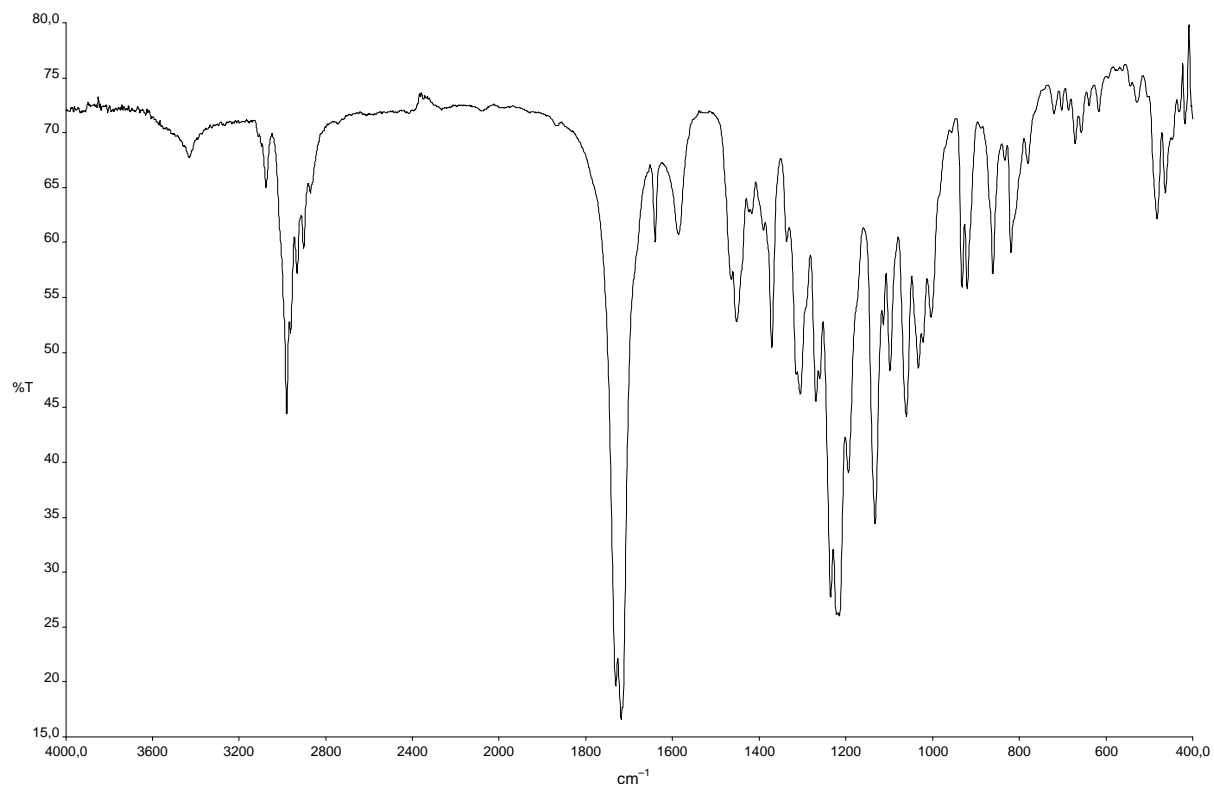
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung 3d ($\text{CD}_3\text{C(O)CD}_3$, 400 MHz)



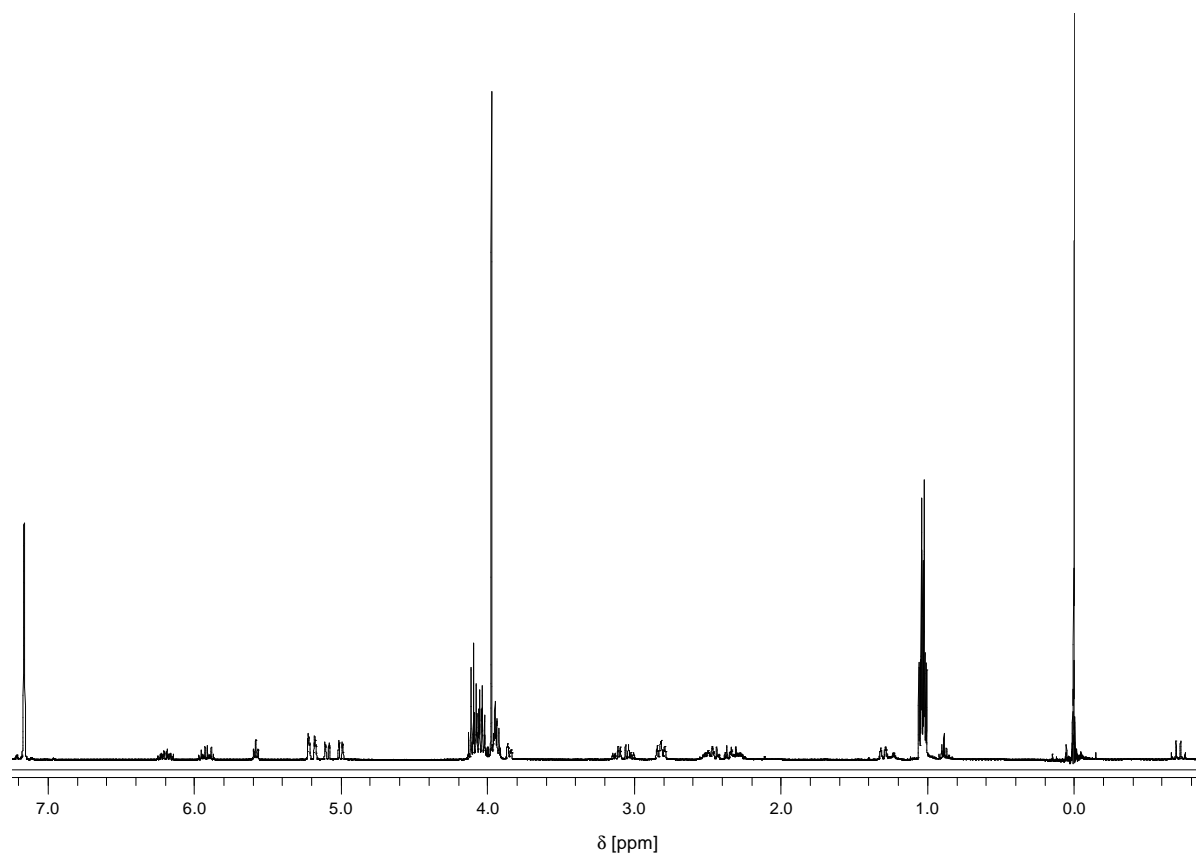
IR-Spektrum der Verbindung 3d in KBr



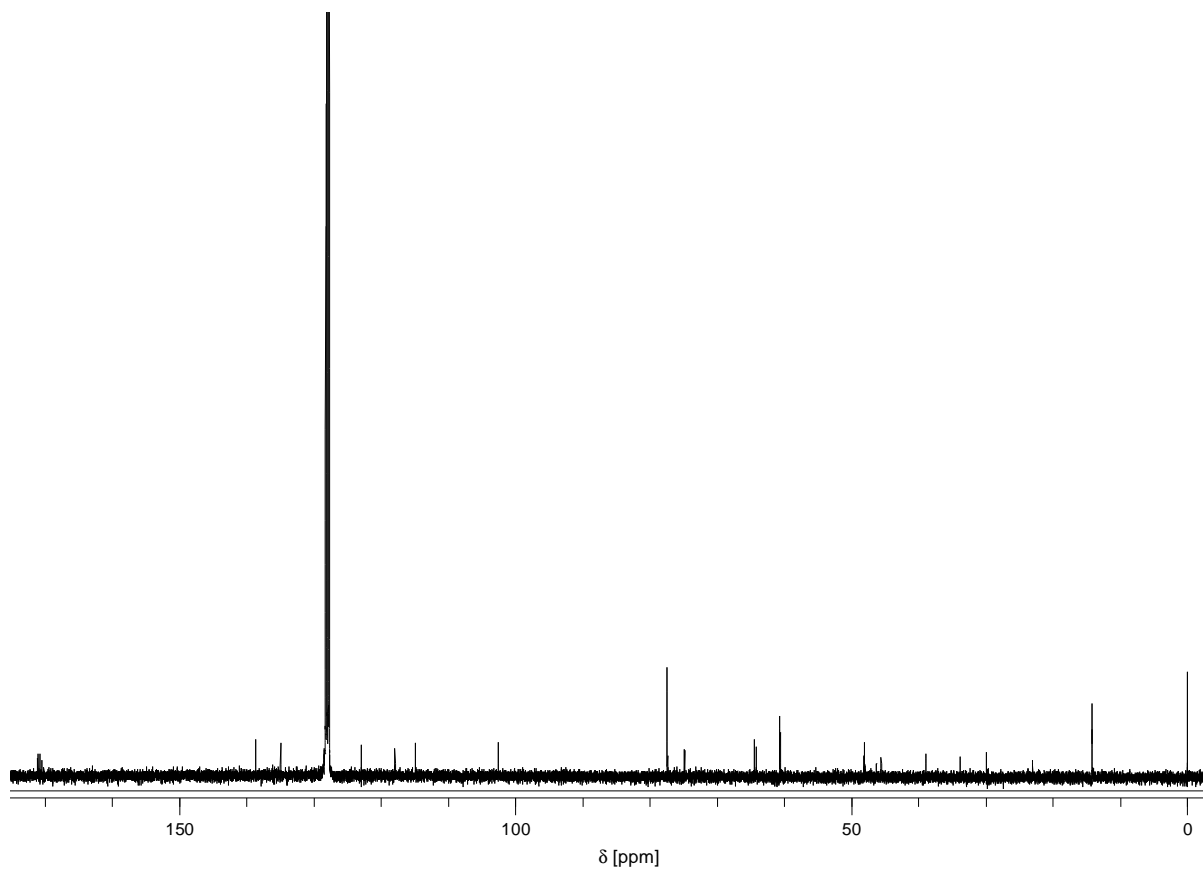
¹H-NMR-Spektrum der Verbindung 3f (CD₃C(O)CD₃, 400 MHz)



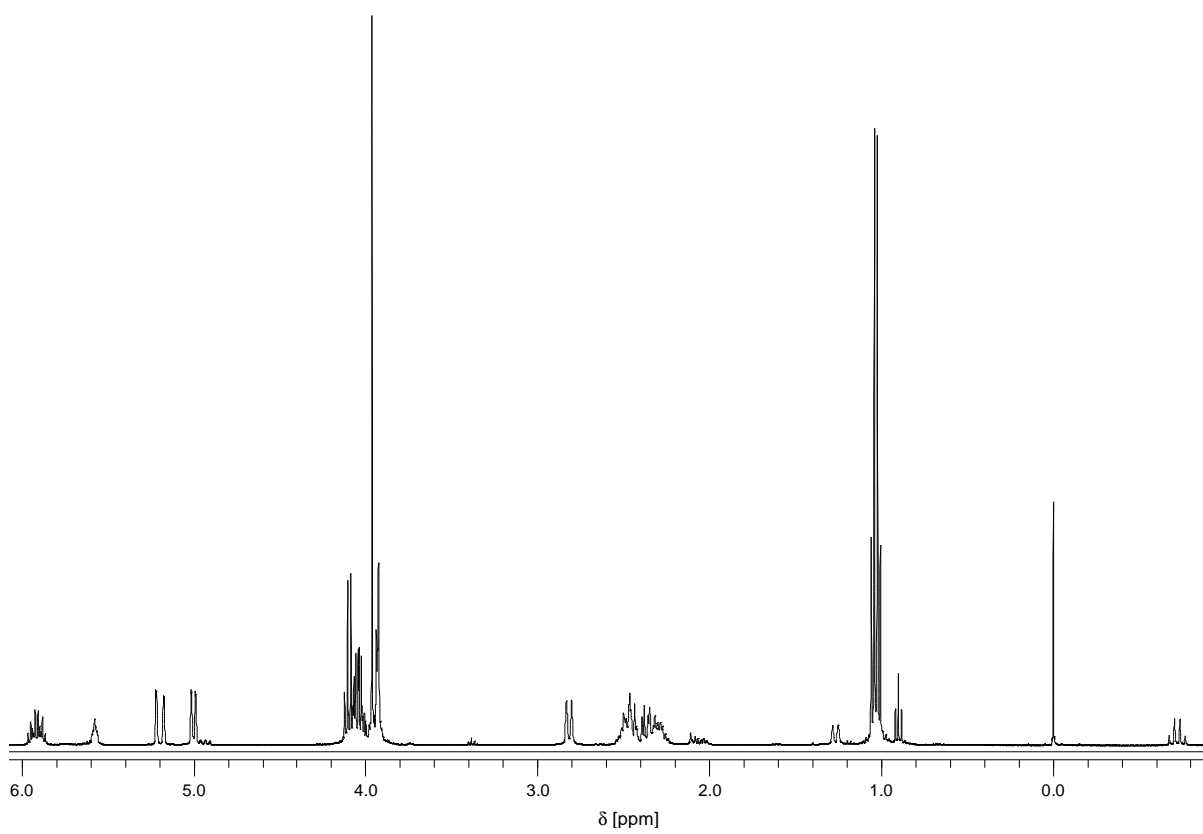
IR-Spektrum der Verbindung 4a in KBr



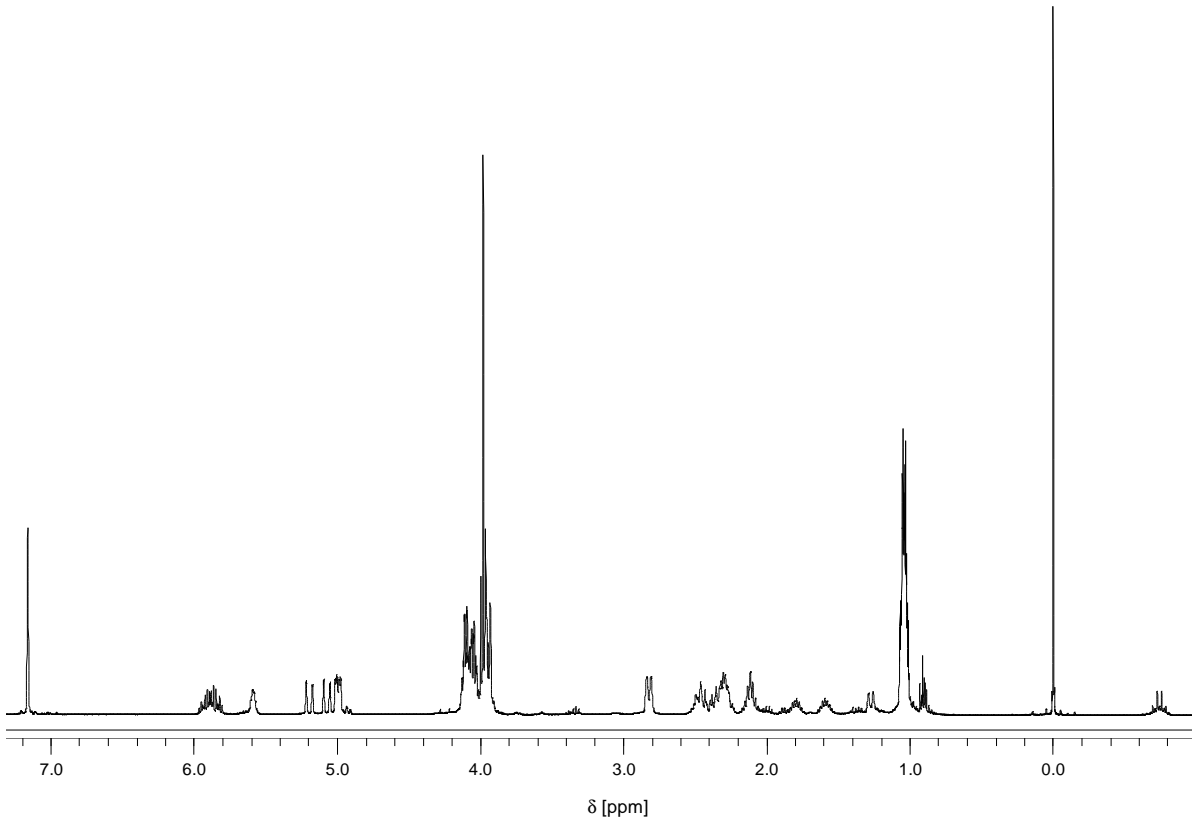
¹H-NMR-Spektrum der Verbindung 4b (C₆D₆, 400 MHz)



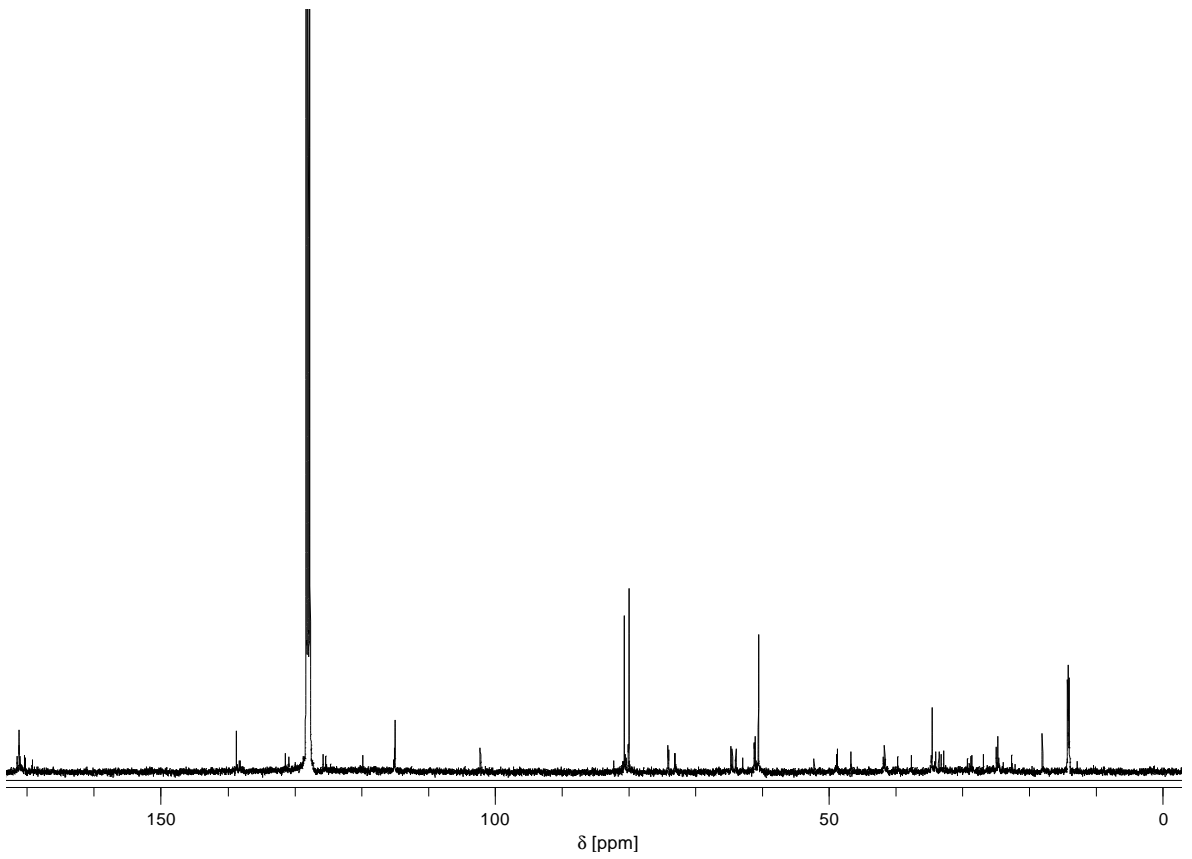
¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung 4b (C₆D₆, 100 MHz)



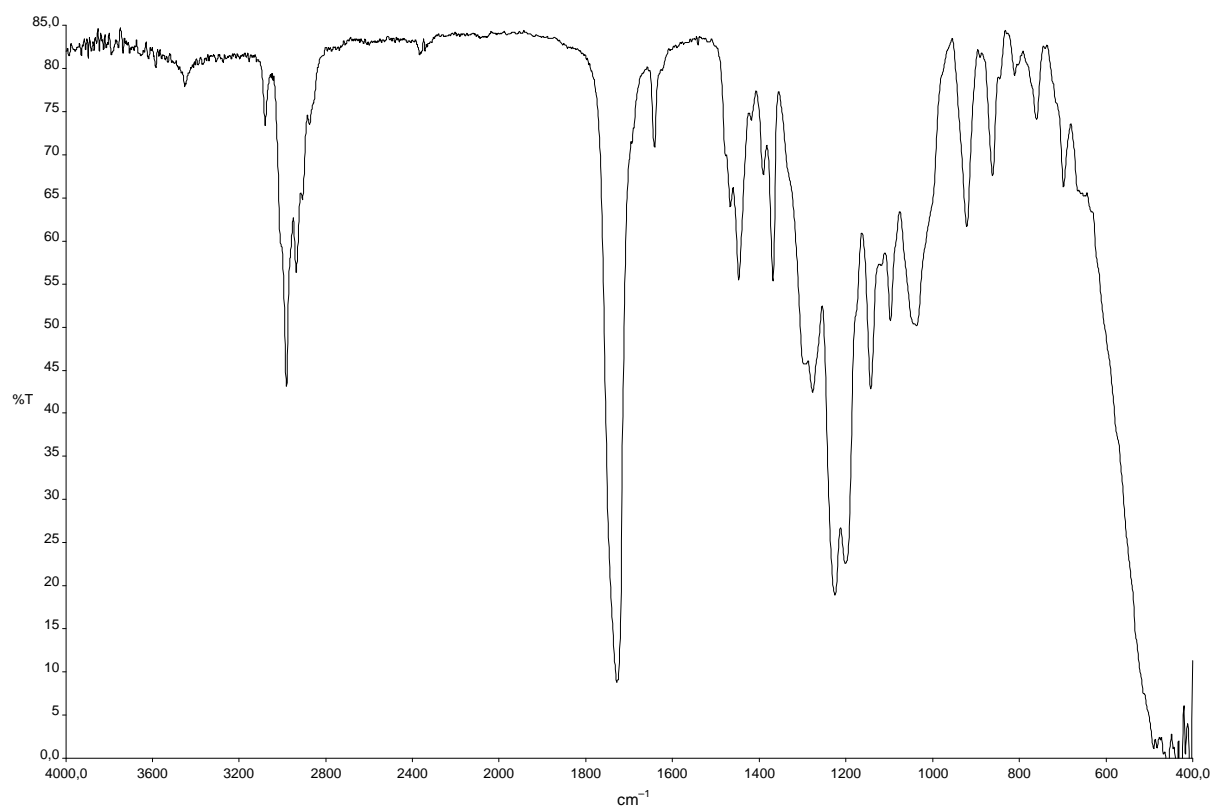
¹H-NMR-Spektrum der Verbindung 4d (C₆D₆, 400 MHz)



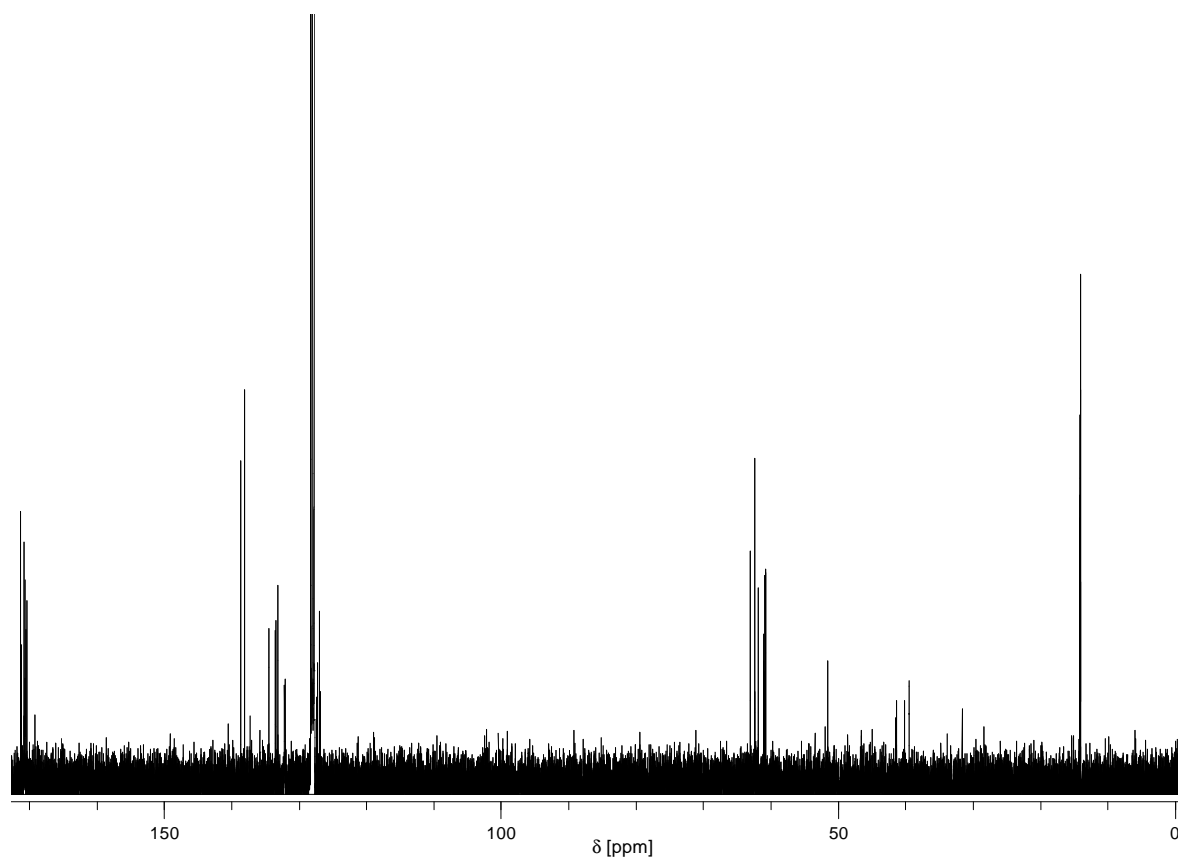
^1H -NMR-Spektrum der Verbindung 4e (C_6D_6 , 400 MHz)



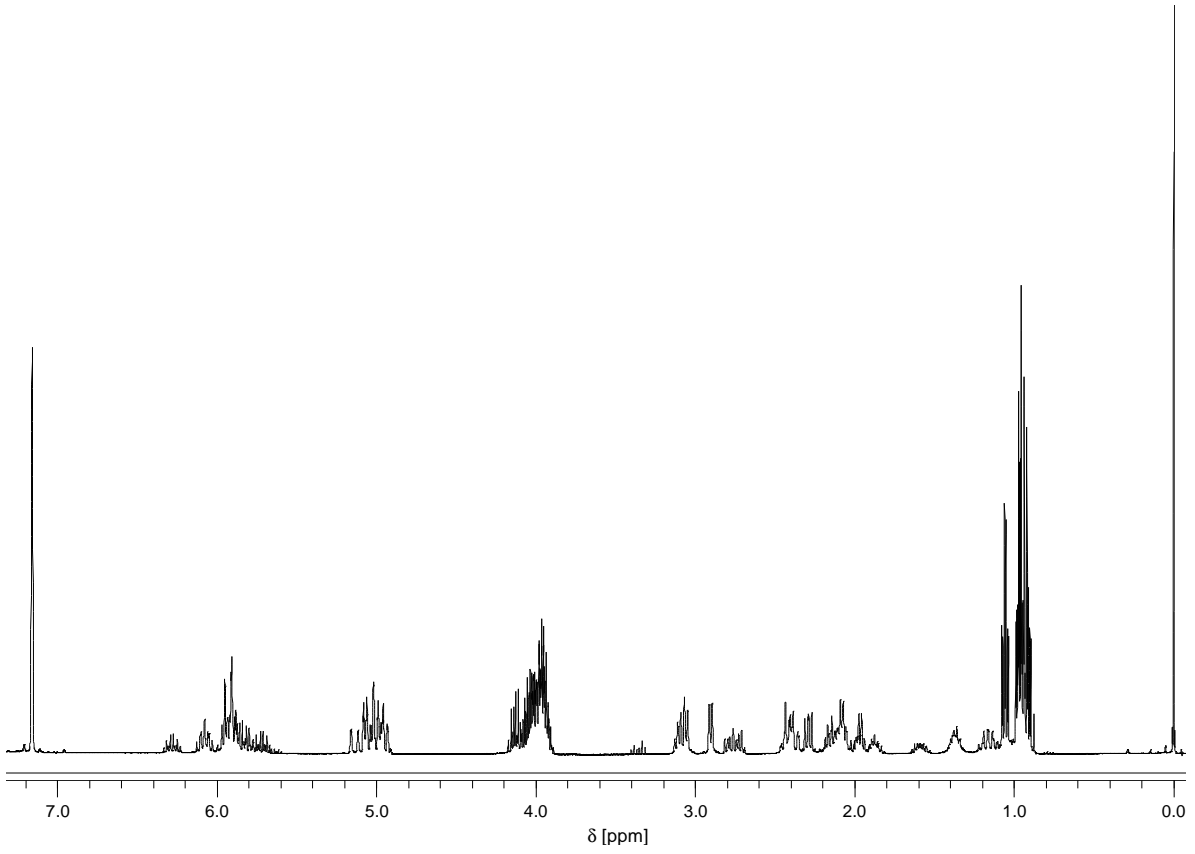
^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung 4h (C_6D_6 , 100 MHz)



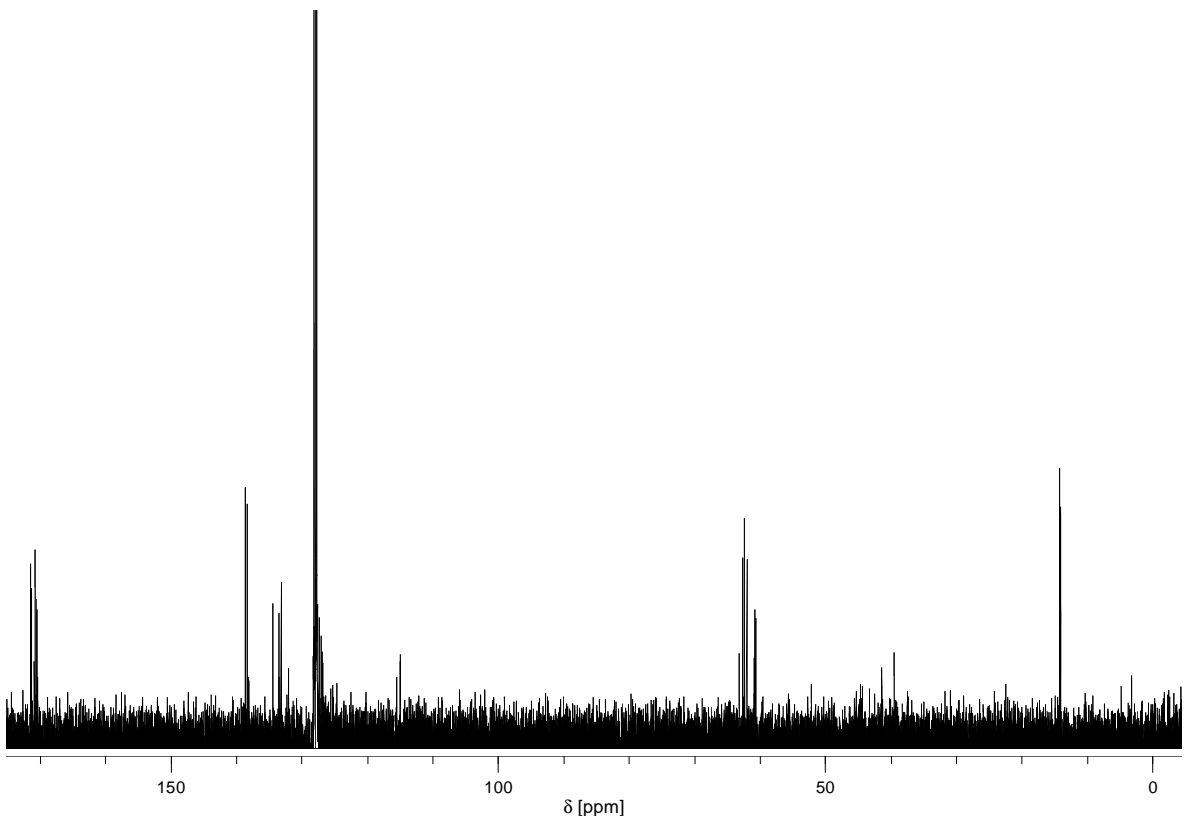
IR-Spektrum der Verbindung 5a in NaCl



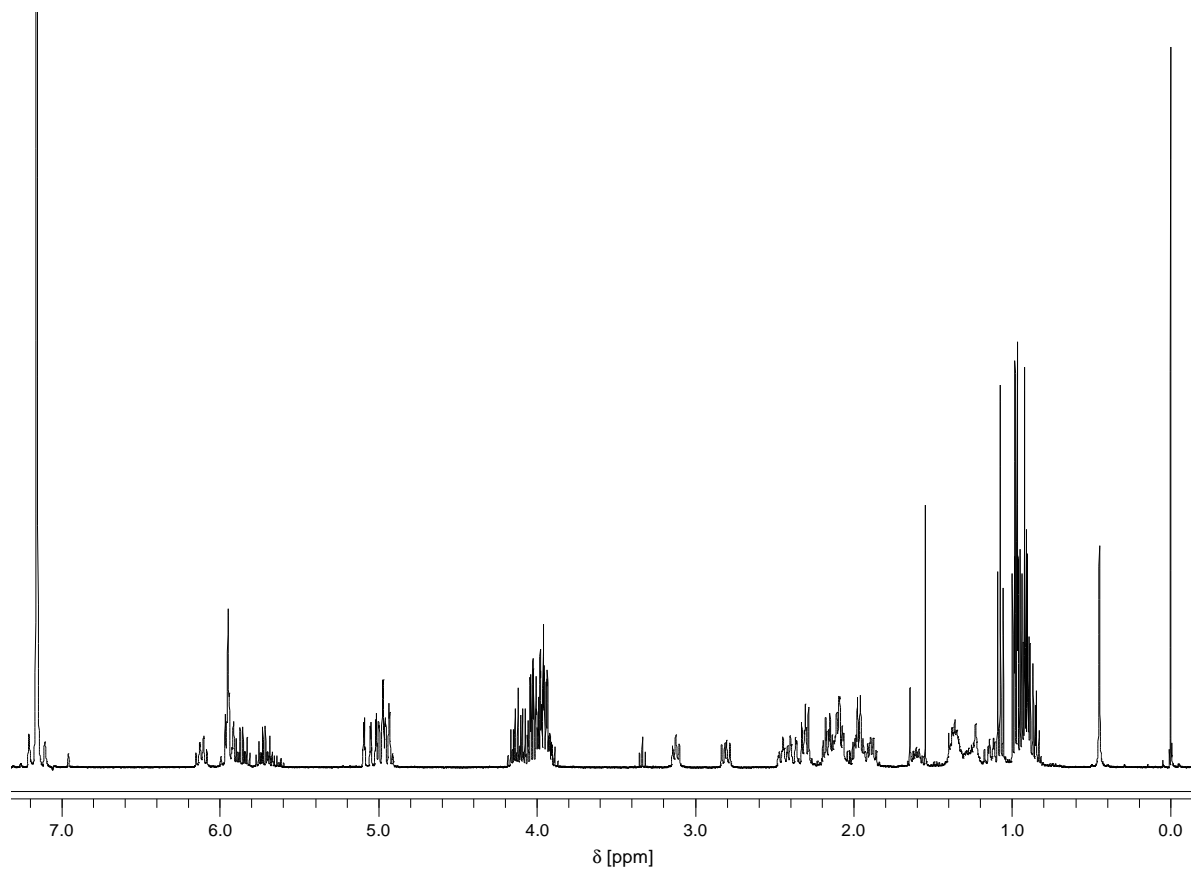
¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung 5b (C₆D₆, 100 MHz)



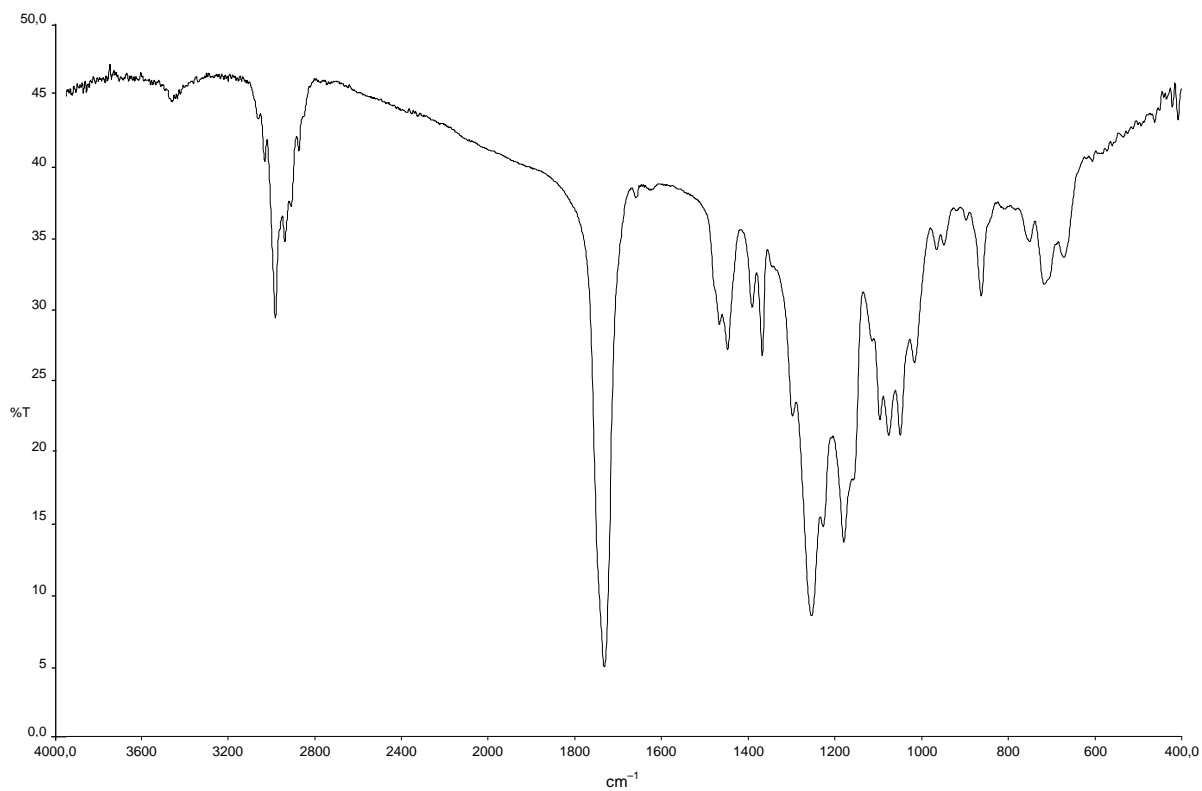
¹H-NMR-Spektrum der Verbindung 5c (C₆D₆, 400 MHz)



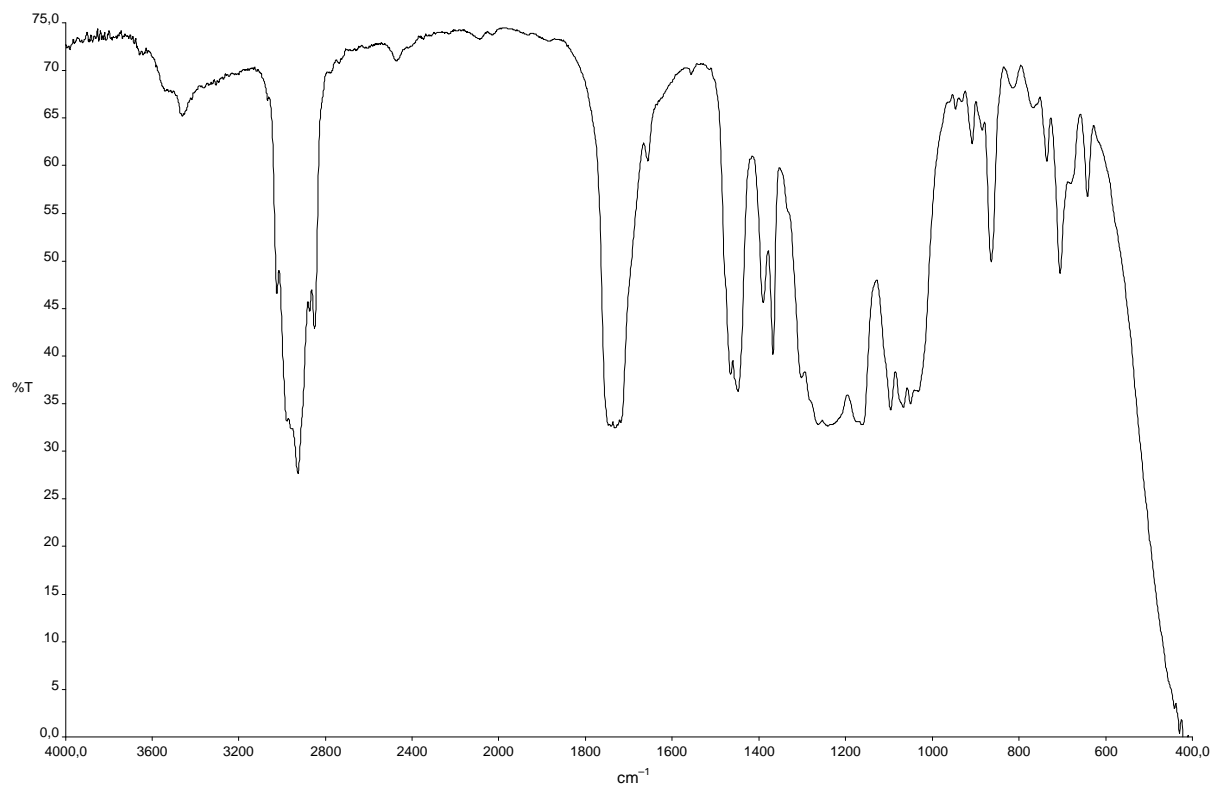
¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung 5c (C₆D₆, 100 MHz)



$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung 5f (C_6D_6 , 400 MHz)



IR-Spektrum der Verbindung 6a in KBr



IR-Spektrum der Verbindung 6b in NaCl

„Wer wirklich Neues entdecken will, kann gar nicht verrückt genug sein.“

Niels Bohr

Curriculum Vitae

Sonja Schörshusen

geboren am 13.06.1976 in Bremen

Berufliche Tätigkeiten

- Okt. 2002 – März 2007 Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Universität Hamburg
- Apr. 2000 – Jul. 2002 Studentische Hilfskraft an der Universität Hamburg, FB Chemie

Studium

- Seit Okt. 2002 Promotionsstudium im Arbeitskreis von Prof. Dr. J. Heck, Universität Hamburg, Thema: „Durch stereoselektive nucleophile Additionen an koordiniertem Cyclooctatetraen zu neuartigen, bicyclischen Verbindungen“
11. Sept. 2002 Zuerkennung des Diploms
- März 1999 – Sept. 2002 Hauptstudium der Chemie, Universität Hamburg, Abschluss: Diplom-Chemikerin, Thema: „Untersuchungen zu Synthese und Koordinationseigenschaften von Phenoxyphosphanliganden mit Nickel(II)-chlorid“
11. März 1999 Zuerkennung des Vordiploms
- Okt. 1996 – März 1999 Grundstudium der Chemie, Universität Hamburg

Freiwilliges Ökologisches Jahr (FÖJ)

- Sept. 1995 – Aug. 1996 Beim Allgemeinen Deutschen Fahrradclub Deutschland (ADFC), Landesverband Bremen

Ausbildung

- 1988 – 1995 Altes Gymnasium / Bremen, Abschluss: Abitur
- 1986 – 1988 Schulzentrum an der Regensburger Straße
Schulformunabhängige Orientierungsstufe / Bremen
- 1982 – 1986 Grundschule an der Augsburgsberger Straße / Bremen