

**Stereoselektive Derivatisierung metallgebundener  
cyclo-C<sub>8</sub>-Liganden als mögliche Vorstufen  
für Naturstoffsynthesen**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades  
des Fachbereichs Chemie  
der Universität Hamburg

vorgelegt von

**Oliver Reimelt**

aus Rotenburg / Wümme

Hamburg 2001

Gutachter:

Prof. Dr. J. Heck

Mitgutachter:

Prof. Dr. R. D. Fischer

Mündliche Prüfung:

April 2001

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von März 1998 bis April 2001 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 Themas sowie den zahlreichen Diskussionen und Anregungen.

Bei meinen Kolleginnen und Kollegen im Arbeitskreis bedanke ich mich für die gelungene Zusammenarbeit und Unterstützung sowie für die stete Hilfs- und Diskussionsbereitschaft. Allen Studenten, die mich im Rahmen des Fortgeschrittenenpraktikums in meiner Arbeit unterstützt haben, danke ich für ihren Einsatz.

Allen Mitarbeitern des Institutes danke ich für ihre freundliche Unterstützung und Zusammenarbeit. Hierbei sei allen Serviceabteilungen, insbesondere den NMR-Abteilungen aus den Instituten für Anorganische und Organische Chemie für das Vermessen der vielen Proben gedankt.

Herrn Maik Malessa und Herrn Dr. Marc Prosenc danke ich für das Korrekturlesen der Rohfassung dieser Arbeit.

Für die gute Zusammenarbeit im gemeinsamen Labor und die immer sehr interessanten Gespräche danke ich Herrn Dr. Lars Jessen.

Besonders danken möchte ich meiner Frau und meiner Tochter Nele für ihre Liebe, ihr Verständnis und ihre Rücksicht auf ein nicht immer einfaches Studium.

Ein besonderer Dank gilt auch meinen Eltern für ihre Unterstützung und Hilfe.





„Alchemie und Chemie helfen der Pharmazie bei der Gewinnung von  
Medizinen. Hier werden Anbau, Kultivierung und Ernte von Heilpflanzen  
vorgestellt, deren wirksame Teile im Mörser zerkleinert und im Galeerenofen  
der Destillation unterworfen werden. Im Hintergrund links wartet bereits der  
Kranke mit seinen Angehörigen auf den helfenden Arzt. Christoph Wirsung,  
Neustadt a. d. Hardt, 1952“ aus O. Krätz, *7000 Jahre Chemie*, Nikol Verlag,  
Hamburg, 1999



---

**Inhaltsverzeichnis**

<b>1. Einleitung .....</b>	<b>1</b>
1.1 Cyclo-C <sub>8</sub> -terpenoide Naturstoffe – Eine bemerkenswerte Verbindungsklasse .....	1
1.2 Organische Synthesemethoden für die Darstellung natürlicher Achtringverbindungen .....	3
1.3 Anwendung der Organometallchemie in der Naturstoffsynthese – Eine Alternative ? .....	6
1.4 Zielsetzung .....	8
<b>2. Darstellung <i>cis</i>-5,7-disubstituierter Cycloocta-1,3-diene.....</b>	<b>10</b>
2.1 Einleitung .....	10
2.2 Darstellung zweifach nukleophil addierter Metallkomplexe .....	11
2.3 Erste nukleophile Addition an [CpM( $\eta^6$ -COT)]PF <sub>6</sub> (M = Ru, Fe) .....	12
2.3.1 IR-spektroskopische Untersuchungen .....	13
2.3.2 <sup>1</sup> H-NMR-spektroskopische Untersuchungen .....	15
2.3.3 <sup>13</sup> C-NMR-spektroskopische Untersuchungen .....	21
2.4 Reaktivierung der einfach nukleophil addierten Produkte durch elektrophile Addition.....	24
2.4.1 IR-spektroskopische Untersuchungen .....	25
2.4.2 <sup>1</sup> H-NMR-spektroskopische Untersuchungen .....	26
2.4.3 <sup>13</sup> C-NMR-spektroskopische Untersuchungen .....	31
2.5 Zweite nukleophile Addition an [CpM( $\eta^6$ -C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> -Nu)]BF <sub>4</sub> (M = Ru, Fe) .....	33
2.5.1 IR-spektroskopische Untersuchungen .....	34
2.5.2 <sup>1</sup> H-NMR-spektroskopische Untersuchung .....	34
2.5.3 <sup>13</sup> C-NMR-spektroskopische Untersuchungen .....	39
2.6 Ligandenspaltung .....	41
2.6.1 <sup>1</sup> H-NMR-spektroskopische Untersuchung der Ligandenabspaltung .....	44
2.6.2 <sup>1</sup> H-NMR-spektroskopische Untersuchungen der <i>cis</i> -5,7-disubstituierten Cycloocta-1,3-diene .....	48
2.6.3 <sup>13</sup> C-NMR-spektroskopische Untersuchungen der <i>cis</i> -5,7-disubstituierten Cycloocta-1,3-diene .....	52
2.7 Eintopfreaktionen für die vereinfachte Synthese <i>cis</i> -5,7-disubstituierter Cycloocta-1,3-diene .....	54
2.8 Verwendung chiraler Basen als Hilfsreagenz für die nukleophile Addition .....	55
<b>3. Untersuchungen zur Darstellung von Eisen- und Ruthenium-Komplexen mit bicyclischen Liganden.....</b>	<b>57</b>
3.1 Einleitung .....	57
3.2 Versuch zur Darstellung von Eisen- und Ruthenium-Komplexen mit bicyclischen Liganden .....	59
3.3 Erste nukleophile Addition an [CpM( $\eta^6$ -COT)]PF <sub>6</sub> (M = Ru, Fe) .....	62
3.3.1 IR-spektroskopische Untersuchungen .....	63
3.3.2 <sup>1</sup> H-NMR-spektroskopische Untersuchungen .....	64
3.3.3 <sup>13</sup> C-NMR-spektroskopische Untersuchungen .....	68
3.4 Reaktivierung der einfach nukleophil addierten Produkte durch Protonierung .....	71
3.4.1 IR-spektroskopische Untersuchungen .....	71
3.4.2 <sup>1</sup> H-NMR-spektroskopische Untersuchungen .....	72
3.4.3 <sup>13</sup> C-NMR-spektroskopische Untersuchungen .....	75

<b>3.5 Die intramolekulare nukleophile Addition als Schlüsselreaktion für den Ringschluß .....</b>	<b>77</b>
3.5.1 IR-spektroskopische Untersuchungen .....	82
3.5.2 <sup>1</sup> H-NMR-spektroskopische Untersuchungen.....	83
3.5.3 <sup>13</sup> C-NMR-spektroskopische Untersuchungen.....	86
3.5.4 Massenspektroskopische Untersuchungen .....	89
<b>4. Untersuchungen zur Darstellung substituierter Bicyclo[6.3.0]undeca-2-enen via Palladium-katalysiertem Ringschluß.....</b>	<b>91</b>
<b>4.1 Einleitung .....</b>	<b>91</b>
<b>4.2 Variante A: Synthese der Edukte für den intramolekularen Ringschluß durch Derivatisierung des Metall-koordinierten cyclo-C<sub>8</sub>-Liganden.....</b>	<b>94</b>
4.2.1 <sup>1</sup> H-NMR-spektroskopische Untersuchungen.....	95
4.2.2 <sup>13</sup> C-NMR-spektroskopische Untersuchungen.....	96
<b>4.3 Variante B: Synthese der Edukte für den intramolekularen Ringschluß durch Derivatisierung des abgespaltenen Liganden 6a.....</b>	<b>97</b>
4.3.1 <sup>1</sup> H-NMR-spektroskopische Untersuchungen.....	98
4.3.2 <sup>13</sup> C-NMR-spektroskopische Untersuchungen.....	101
<b>5. Darstellung weiterer Metall-Komplexe als Edukte für die stereoselektive Derivatisierung.....</b>	<b>103</b>
5.1 Versuch zur Darstellung von [(η <sup>6</sup> -Cyclooctatetraen)(tricarbonyl)mangan(I)]perchlorat ....	103
5.2 Darstellung und nukleophile Addition am [(η <sup>5</sup> -Cyclooctadienyl)(tricarbonyl)eisen(II)]-tetrafluoroborat (8b) .....	106
<b>6. Zusammenfassungen .....</b>	<b>110</b>
6.1 Zusammenfassung .....	110
6.2 Summary .....	113
<b>7. Experimenteller Teil.....</b>	<b>116</b>
7.1 Methoden zur Charakterisierung .....	116
7.2 Darstellung der einfach nukleophil addierten Komplexe 2a-p.....	117
7.3 Darstellung der protonierten Komplexe 3a-i .....	131
7.4 Darstellung der zweifach nukleophil addierten Komplexe 4a-e.....	138
7.5 Versuch zur Darstellung von Komplexen mit bicyclischen Liganden 5a-c .....	144
7.6 Darstellung <i>cis</i> -5,7-disubstituierter Cycloocta-1,3-diene 6a-c .....	147
7.7 Versuch zur Darstellung eines substituierten Bicyclo[6.3.0]undeca-2-ens via Pd-katalysiertem Ringschluß.....	150
7.8 Darstellung und nukleophile Addition am [(η <sup>5</sup> -Cyclooctadienyl)(tricarbonyl)eisen(II)]-tetrafluoroborat (8b) .....	154
7.9 Versuch zur Darstellung von [(η <sup>6</sup> -Cyclooctatetraen)(tricarbonyl)mangan(I)]perchlorat ....	157
7.10 Darstellung von [(η <sup>5</sup> -Pentamethylcyclopentadienyl)(η <sup>6</sup> -cyclooctatetraen)ruthenium(II)]-hexafluorophosphat .....	157



7.11 Darstellung der bifunktionalen Nucleophile 11a-c.....	158
7.12 Darstellung von (E)-Acetoxy-4-chloro-2-buten (12a) .....	161
7.13 Darstellung von (E)-1-Acetoxy-5-dimethoxycarbonyl-2-penten (12b).....	162
7.14 Darstellung der zweifach nucleophil addierten Komplexe 4a und 4b in einer Eintopfreaktion.....	162
7.15 Sicherheitsdaten verwendeter Chemikalien.....	164
<b>8. Literatur .....</b>	<b>166</b>
<b>9. Anhang.....</b>	<b>172</b>
9.1 Spektroskopischer Anhang.....	172
9.2 Übersicht der synthetisierten Verbindungen .....	179



## Abkürzungsverzeichnis

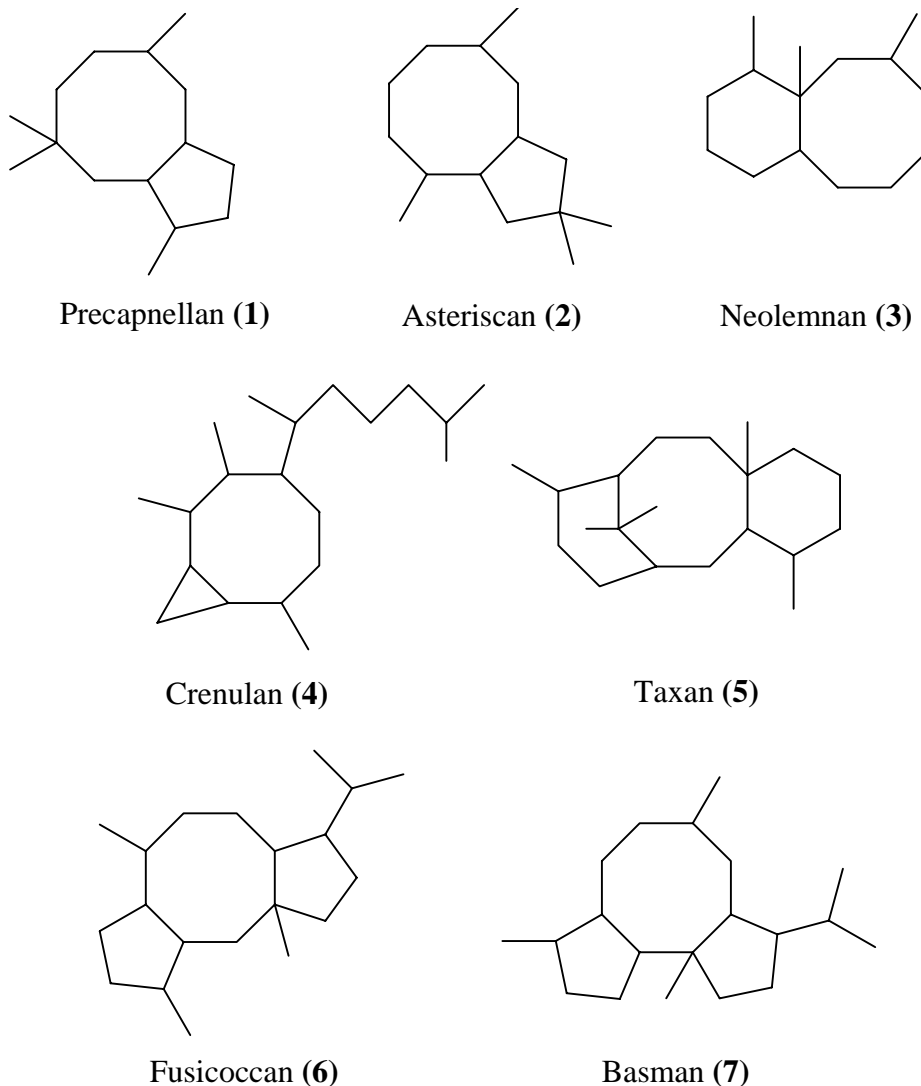
Ac	Acetyl
APT	Attached Proton Test
BDAN	N,N,N',N'-1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin
COD	Cyclooctadien
COT	Cyclooctatetraen
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
d	Dublett
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DC	Dünnschichtchromatographie
DGM-Regeln	Davis-Green-Mingos-Regeln
EI	Elektronenionisation
Et	Ethyl
FAB	Fast Atom Bombardment
h	Stunde
IR	Infrarotspektroskopie
J	Kopplungskonstante
LDA	Lithium-diisopropylamid
LTMP	Lithium-tetramethylpiperidinid
m	Multiplett
M	Metall
MALDI	Matrix-Assisted-Laser-Desorption-Ionization
Me	Methyl
min	Minute
MS	Massenspektrometrie
NMR	Kernmagnetische Resonanz
NaBTSA	Natrium-bis(trimethylsilyl)amid
Nu	Nukleophil
Ph	Phenyl
R <sub>f</sub>	Relative Wanderungsgeschwindigkeit
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
t	Triplett
t'	Pseudo-Triplett
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
TMG	N,N,N',N'-Tetramethylguanidin
TMS	Tetramethylsilan



## 1. Einleitung

### 1.1 Cyclo-C<sub>8</sub>-terpenoide Naturstoffe – Eine bemerkenswerte Verbindungsklasse

Mehr als hundert verschiedene terpenoide cyclo-C<sub>8</sub>-Verbindungen sind heute aus der Natur bekannt, von denen viele interessante pharmakologische Eigenschaften besitzen<sup>[1]</sup>. Zu den „Cyclooctanoiden“ (Achtringverbindungen) mit biologisch wirksamen Eigenschaften gehören vielfach solche Verbindungen, die aus den Familien der Precapnellane **(1)**<sup>[2]</sup>, Asteriscane **(2)**<sup>[3]</sup>, Neolemnane **(3)**<sup>[4]</sup>, Crenulane **(4)**<sup>[5]</sup>, Taxane **(5)**<sup>[6]</sup>, Fusicocane **(6)**<sup>[7]</sup> und Basmane **(7)**<sup>[8]</sup> stammen.

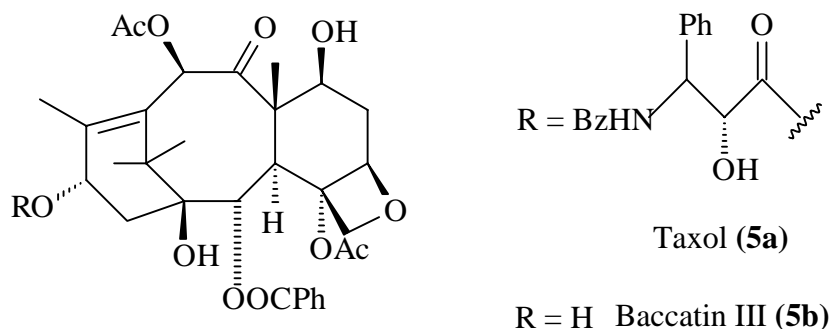


**Abb. 1: Die wichtigsten Familien der cyclooctanoiden Naturstoffe**

Das stärkste Interesse gilt der Familie der Taxane, insbesondere dem Taxol (**5a**), das als klinisch genutztes Antitumormittel Verwendung findet<sup>[6, 9]</sup>. Taxol (als Wirkstoff Paclitaxel

## 1. Einleitung

bezeichnet) ist ein aus der Rinde von *Taxus brevifolia* (Amerikanische Eibe) isoliertes Taxanderivat<sup>[6, 10]</sup> mit einem viergliedrigen, O-haltigen sog. Oxacetanring<sup>[11]</sup>. Es hemmt die Zellteilung durch Stabilisierung der Mikrotubuli, die dann nicht mehr zur Ausbildung der normalen mitotischen Kernspindel zur Verfügung stehen und wirkt dadurch cytotoxisch<sup>[12]</sup>. Das Taxol wird bisher aus der Rinde der amerikanischen Eibe gewonnen. Der klinische Jahresbedarf des Taxols weltweit liegt bei ca. 2,5 kg, wofür über 12.000 Bäume gefällt werden müssen<sup>[13]</sup>. Deshalb sind andere *Taxus*-Arten, darunter auch *Taxus bacata*



**Abb. 2: Taxol und Baccatin III**

(Europäische Eibe) von Interesse, da sie Taxanderivate enthalten (auch in den Nadeln als eine regenerierbare Quelle), die als Ausgangssubstanz für die partialsynthetische Darstellung des Taxols dienen (z. B. Baccatin III (5b))<sup>[14]</sup>. Das Baccatin III selbst kann leicht durch mehrere Acylierungssequenzen zum Taxol umgewandelt werden<sup>[15]</sup>.



**Abb. 3: *Taxus bacata* (Europ. Eibe)**

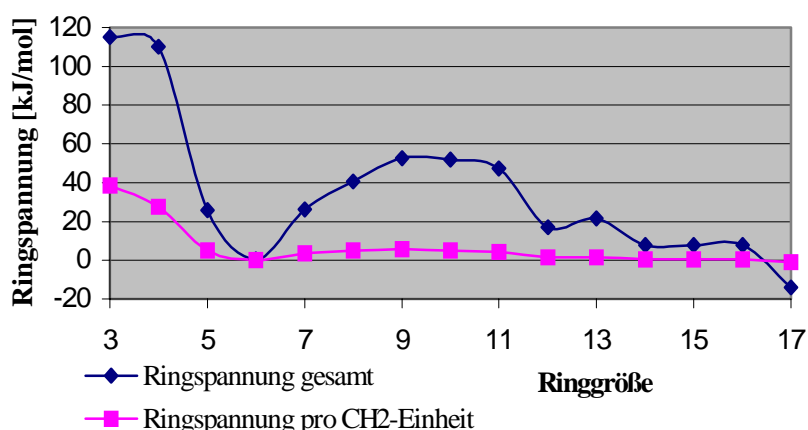


**Abb. 4: Haselnuß in Blüte**

Eine neue Quelle für das gegenwärtig effektivste Anti-Krebs-Mittel ist die Haselnuß<sup>[16]</sup>. Taxol findet sich dort in der Rinde, den Ästen und der Nuß selbst, jedoch im Vergleich zur Amerikanischen Eibe nur in einer geringeren Konzentration. Andererseits wächst die Haselnußpflanze deutlich schneller nach als die Eibe, was die Möglichkeit für eine preisgünstigere Gewinnung des Medikamentes bietet.

## 1.2 Organische Synthesemethoden für die Darstellung natürlicher Achtringverbindungen

Die erste cyclische Achtringverbindung, das Cyclooctatetraen, konnte erst im Jahre 1911 von *Willstätter et. al.* durch Umlagerung von Pseudopelletierin dargestellt werden<sup>[17]</sup>. Der je nach Ringgröße unterschiedlich schwierige synthetische Zugang zu cyclischen Polyenen ist unter anderem auf Ringspannungseffekte zurückzuführen<sup>[18]</sup>. In Abbildung 5 ist die Abhängigkeit der Ringspannung von der Ringgröße dargestellt<sup>[19]</sup>.



**Abb. 5: Ringspannung von Cycloalkanen**

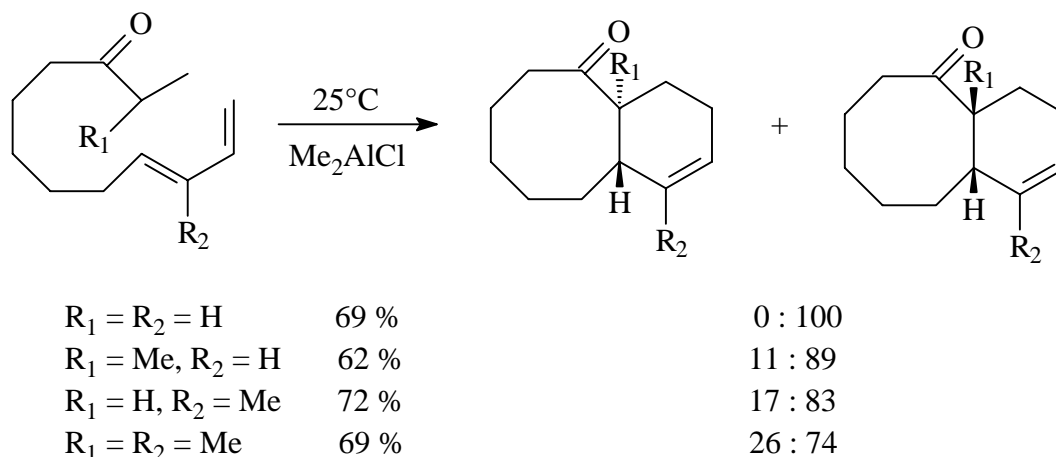
Neben der Ringspannung cyclooctanoider Ringsysteme sind in der modernen Naturstoffchemie auch die Anforderungen bezüglich der Regio-, Stereo- und Enantioselektivität einer Synthese zu gewährleisten unter der Berücksichtigung akzeptabler Ausbeuten und Verwendung leicht herstellbarer Edukte. In diesem Sinne bedeutende Fortschritte sind seit den frühen neunziger Jahren sowohl im synthetisch-methodischen Vorgehen als auch in der Totalsynthese von Naturstoffen gemacht worden<sup>[1, 20]</sup>. Den beiden Forschergruppen *Nicolaou et. al.* sowie *Holton et. al.* gelang es unabhängig voneinander erstmals 1994 in zwei über achtzig Reaktionsstufen umfassenden Synthesen den Naturstoff Taxol darzustellen<sup>[21]</sup>.

Gängige Reaktionssequenzen für die Synthese cyclooctanoider Grundstrukturen sind :

- Cycloadditionen
- [3,3]-Sigmatrope Umlagerungen
- Cyclisierungsreaktionen

## 1. Einleitung

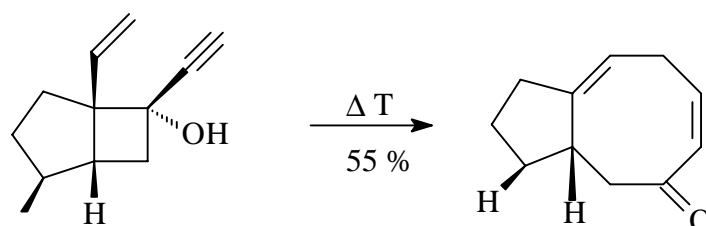
**Cycloadditionen** gehören zu den Methoden, die direkt zur Bildung von Achtringsystemen führen. Besondere Anwendung finden vor allem die  $[6\pi + 2\pi]$ ,  $[4 + 4]$ ,  $[4\pi + 2\pi + 2\pi]$ ,  $[2\pi + 2\pi + 2\pi + 2\pi]$ ,  $[2 + 2]$  und die  $[4 + 2]$ -Cycloadditionen<sup>[20a]</sup>. Bei den Diels-Alder-Cycloadditionen handelt es sich um intramolekulare Varianten der Cycloaddition, die unter anderem *Sakan et. al.* gewählt haben, um ein bicyclisches 8+6-Ringsystem (s. Schema 1).



**Schema 1: Synthese eines 8+6-Ringsystems durch  $[4 + 2]$ -Cycloaddition**

aufzubauen<sup>[22]</sup>. Besonders typisch bei dieser Synthese ist das synthetisch aufwendige Edukt sowie der sterische Einfluß der Substituenten am Dien bzw. Dienophil auf die Isomerenverteilung.

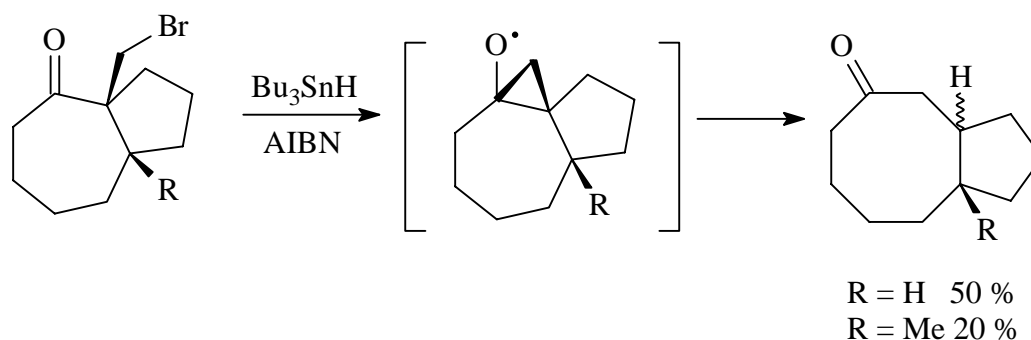
**[3,3]-Umlagerungen** sind eine effektive Methode für die Darstellung polycyclischer Naturstoffgrundkörper. Als besonders wertvoll für die Synthese bi- und tricyclischer Cyclo-octanoider Verbindungen haben sich die Cope- und Claisen-Umlagerung, sowie deren Varianten, die Oxy-, Anionoxy- und die Dianion-Cope-Umlagerung, herausgestellt<sup>[23]</sup>. Ein entscheidender Vorteil der  $[3,3]$ -Umlagerungen gegenüber den Cycloadditionen ist die Möglichkeit, den stereochemischen Verlauf der Reaktion vorherzusagen und damit entscheidenden Einfluß auf die Stereochemie zu nehmen. Ein Beispiel für eine Oxy-Cope-Umlagerung ist in Schema 2 dargestellt<sup>[24]</sup>.



**Schema 2: Synthese eines 8+5-Ringsystems durch Oxy-Cope-Umlagerung**

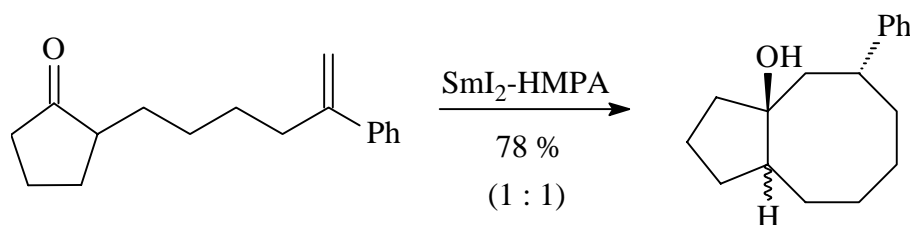


**Cyclisierungsreaktionen** bedürfen im allgemeinen sehr speziell funktionalisierter Edukte und unterscheiden sich durch die in ihrem Reaktionsverlauf sich bildenden Zwischenstufen (z. B. Radikale, Carbeniumionen) und der eingesetzten Katalysatoren bzw. Hilfsreagentien. Zu den am häufigsten eingesetzten Cyclisierungsreaktionen gehören der Lewis-Säure katalysierte Ringschluß, anionische und Palladium-katalysierte Cyclisierungen, radikalische sowie durch Samariumiodid initiierte radikalische Ringschlüsse<sup>[20a]</sup>.



**Schema 3: Synthese eines 8+5-Ringsystems durch radikalische Cyclisierung<sup>[25]</sup>**

Die durch Radikale eingeleiteten Reaktionen haben in den letzten Jahren an Bedeutung gewonnen, da es sich in der Regel um schnelle Umsetzungen handelt, die akzeptable Ausbeuten liefern. Der Einsatz von Übergangsmetall-Verbindungen, wie z. B. Samarium(II)iodid, eröffnet neue Synthesemöglichkeiten für den Aufbau mittelgroßer Ringsysteme durch Cyclisierung acyclischer Precursor. In Schema 4 ist eine Samarium(II)iodid initiierte Ringschlußreaktion zu einer 8+5-bicyclischen Verbindung dargestellt. Es handelt sich hierbei um eine radikalische 8-endo Ringverknüpfung eines substituierten olefinischen Ketons. Die Triebkraft der Reaktion beruht auf der Fähigkeit der Samarium(II)iodid-HMPA Mischung, ungewöhnlich stabile radikalische Ketyl-Anionen bilden zu können<sup>[26]</sup>.

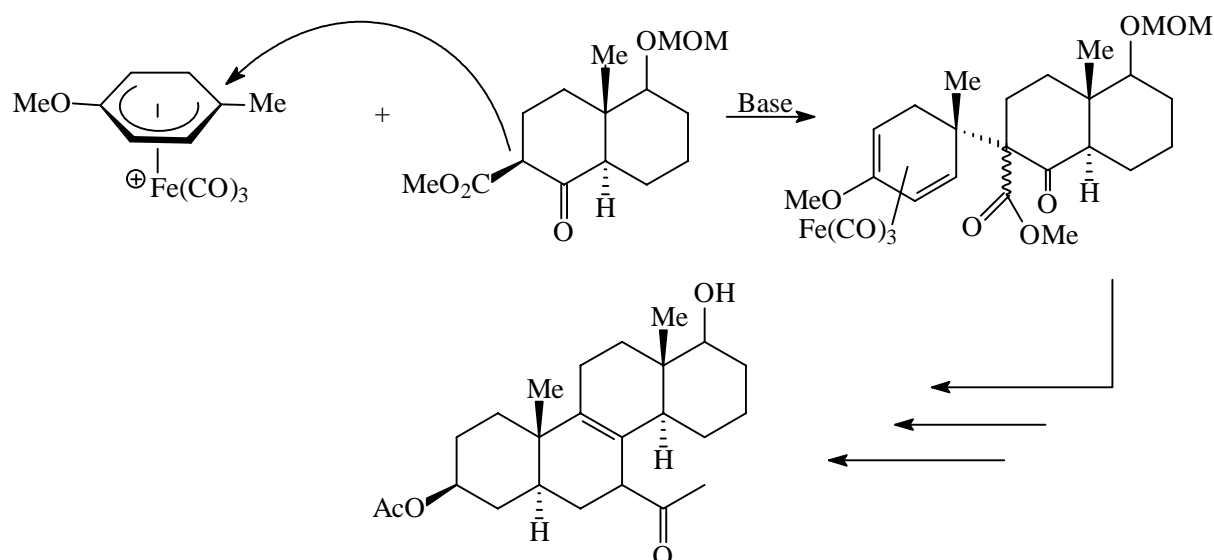


**Schema 4: Synthese eines 8+5-Ringsystems durch Samarium(II)iodid initiierte Ringschlußreaktion**

## 1. Einleitung

### 1.3 Anwendung der Organometallic Chemie in der Naturstoffsynthese - Eine Alternative ?

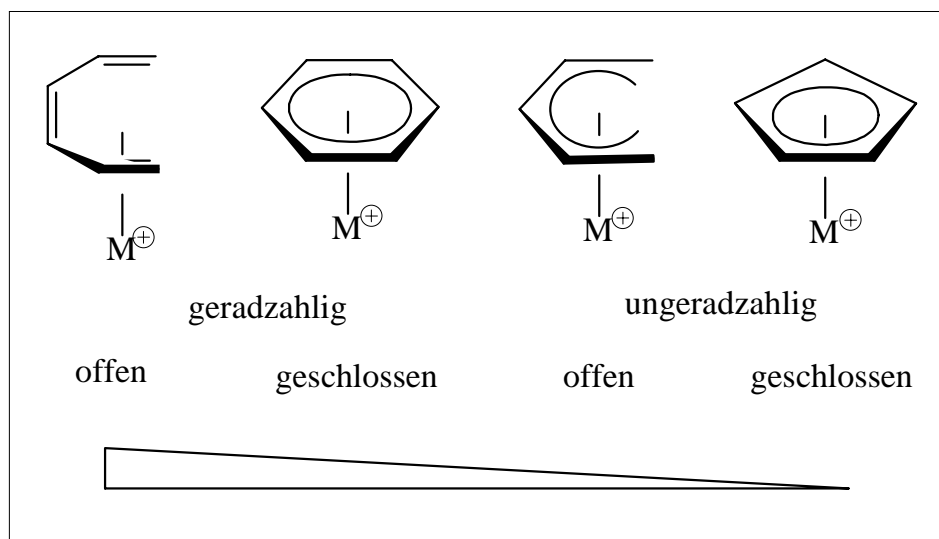
Zink, Magnesium und Lithium waren in der Vergangenheit die ersten Metalle, die in der organischen Synthese eine bedeutende Rolle spielten. Inzwischen haben Übergangsmetalle zunehmend an Bedeutung gewonnen, zumal nahezu jede funktionelle Gruppe in der Lage ist, an verschiedene Übergangsmetalle zu koordinieren. Die Koordination an ein Übergangsmetall kann die Reaktivität dieser funktionellen Gruppen vollständig verändern; stabile Verbindungen können aktiviert und hochreaktive Verbindungen stabilisiert werden<sup>[27]</sup>. Die Nützlichkeit metallorganischer Methoden bei der Synthese komplexer organischer Verbindungen hat vor allem zur Funktionalisierung koordinierter Oligoolefine durch z. B. nukleophile Addition breite Anwendung gefunden<sup>[28]</sup>. Meist werden für die nukleophile Addition kationische  $\pi$ -Komplexe verwendet, die glatt mit einer Vielzahl von Nucleophilen reagieren und durch die Anwesenheit eines Metallatoms die Reaktion in einem hohen Maß chemo-, regio- und auch stereoselektiv kontrollieren. In Schema 5 ist ein Beispiel für eine Addition an einen kationischen Cyclohexadienyl- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplex dargestellt, bei der das Nucleophil regio- und stereospezifisch (antifacial zu Fe) addiert wird<sup>[29]</sup>. Das entstehende Produkt wird als Ausgangssubstanz für die Synthese komplexer Steroide verwendet<sup>[30]</sup>.



**Schema 5: Nucleophile Addition an einen Cyclohexadienyl- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplex**

Die erhöhte Reaktivität koordinierter Polyene kann als Folge des Transfers von Elektronendichte vom Kohlenwasserstoffgerüst zum positiv geladenen Metallzentrum angesehen werden. Mit Hilfe der Störungstheorie haben *Davis*, *Green* und *Mingos* drei allgemeine Regeln (*DGM*-Regeln) formuliert, die es erlauben, die Position eines kinetisch

kontrollierten nukleophilen Angriffs an einen kationischen  $\pi$ -Komplex vorherzusagen, in dem mehrere ungesättigte Kohlenwasserstoffe koordiniert sind (s. Abbildung 6)<sup>[31]</sup>.



**Abb. 6: Reaktivitätsabstufung der kinetisch kontrollierten nukleophilen Addition an koordinierten Olefinen und Enyl-Komplexen**

**Davies-Green-Mingos-Regeln (DGM-Regeln):**

- ① Der nukleophile Angriff erfolgt bevorzugt am geradzahlig koordinierten Polyen.  
⇒ Chemoselektivität
- ② Der nukleophile Angriff an offenen koordinierten Polyenen oder -enylen ist gegenüber geschlossenen Liganden bevorzugt.  
⇒ Chemoselektivität
- ③ Für geradzahlige offene Polyene ist der Angriff am terminalen C-Atom immer bevorzugt, für ungeradzahlige Polyene erfolgt dagegen der Angriff am terminalen C-Atom nur, wenn  $ML_n^+$  ein starker Elektronenakzeptor ist.  
⇒ Regioselektivität

Für nukleophile Additionen an komplexgebundene Polyolefine gilt außerdem:

Das Nukleophil addiert aus sterischen Gründen immer in *exo*-Position relativ zum Metallzentrum.

⇒ Stereoselektivität

Cyclooctatetraen (COT) wurde nur selten für die Synthese von cyclo- $C_8$ -Derivaten eingesetzt, da die für die Derivatisierung zur Verfügung stehenden Reaktionstypen (z. B. die Diels-Alder-Reaktionen, elektrophile Additionen und nukleophile Substitutionen) lediglich geringe

## 1. Einleitung

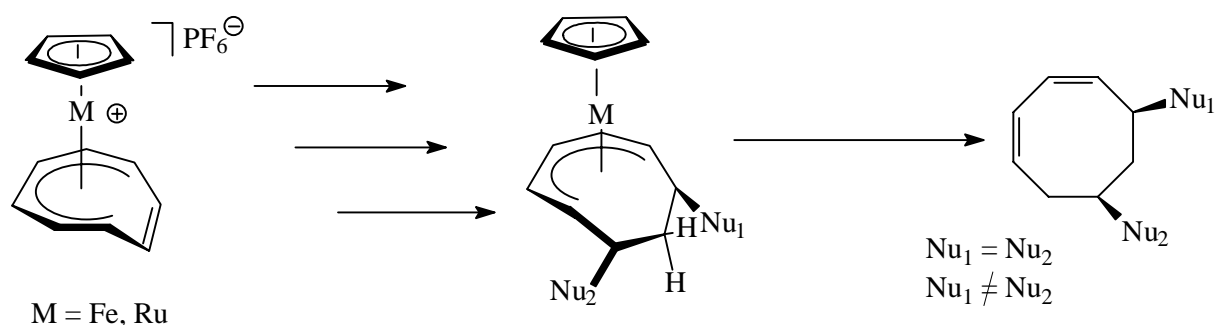
---

Stereo- und Regioselektivität aufweisen<sup>[32]</sup>. Die Synthese von Naturstoffen mit Achtringeinheiten erfolgt deshalb, wie bereits in Kapitel 1.2 angedeutet, immer so, daß die cyclo-C<sub>8</sub>-Einheit durch Cyclisierungsreaktionen von verschiedenen acyclischen Edukten mit festgelegten funktionellen Gruppen hergestellt wird. Neue Möglichkeiten bieten sich durch Komplexierung von COT an kationische Metallzentren, so daß es für nukleophile Additionen zugänglich wird. Untersuchungen zu nukleophilen Additionen an koordiniertem COT in [CpFe(η<sup>6</sup>-C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)]<sup>+</sup> wurden bereits von *Maters* durchgeführt<sup>[33]</sup>. Umfangreichere Versuche mit [CpRu(η<sup>6</sup>-C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)]<sup>+</sup> wurden von *Lange* angefertigt<sup>[34]</sup>.

### 1.4 Zielsetzung

Das Ziel dieser Arbeit war, aufbauend auf den Ergebnissen von *Maters* und *Lange*, durch iterative nukleophile und elektrophile Additionen am Metall-koordinierten cyclo-C<sub>8</sub>-Ring geeignete Synthesewege zur Darstellung rein organischer, bicyclischer Systeme mit einem Cyclooctan-Grundgerüst zu suchen. Dazu wurden die experimentellen Arbeiten zu dieser Dissertation in unterschiedliche Abschnitte eingeteilt:

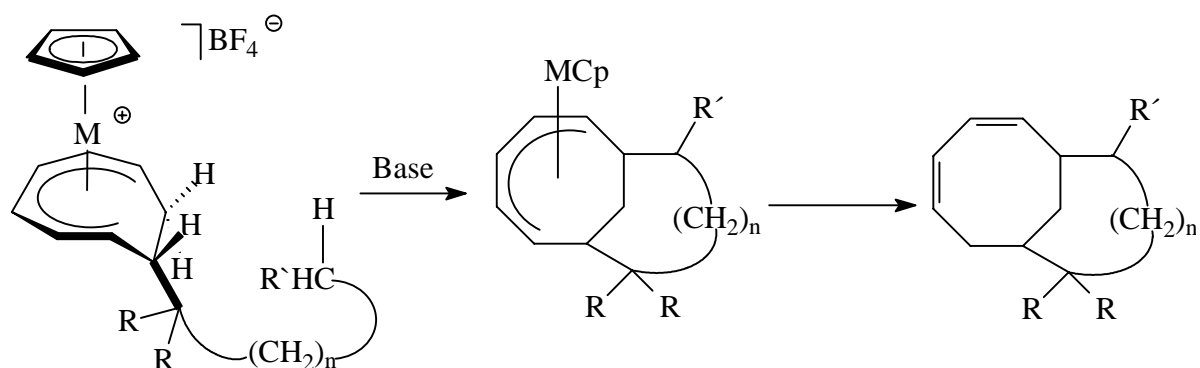
- Synthese einfacher, symmetrisch und unsymmetrisch 1,3-nukleophil addierter CpM(η<sup>5</sup>-C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>Nu<sub>1</sub>Nu<sub>2</sub>)-Komplexe (M = Fe, Ru), um an ihnen die genauen Reaktionsbedingungen für die cyclo-C<sub>8</sub>-Ligandabspaltung zu untersuchen (Kapitel 2).



### Schema 6: Zweifache nukleophile Addition und Ligandabspaltung

- Einsatz verschiedener nicht-nukleophiler und auch verschiedener chiraler Basen für die Deprotonierung CH-acider Verbindungen, um deren Einfluß auf die Produktverteilung bei der nukleophilen Addition näher zu untersuchen (Kapitel 2).

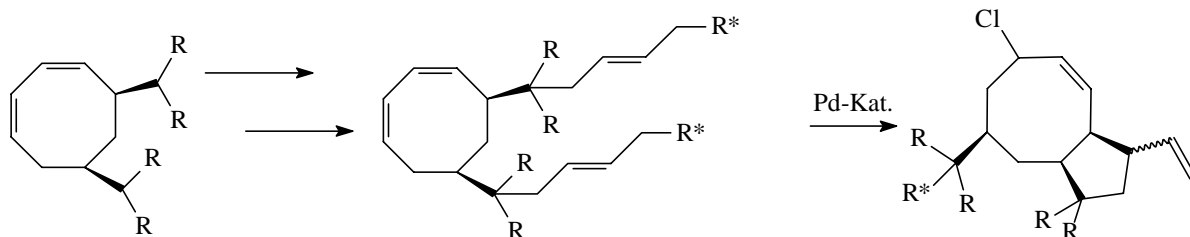
- Verwendung von bifunktionalen Nucleophilen, die für einen intramolekularen Ringschluß am koordinierten Liganden geeignet sind (Kapitel 3).



M = Ru, Fe

**Schema 7: Intramolekularer Ringschluß am koordinierten Liganden**

- Synthese von Vorläuferverbindungen für eine Palladium-katalysierte Ringschlußreaktion (Kapitel 4).



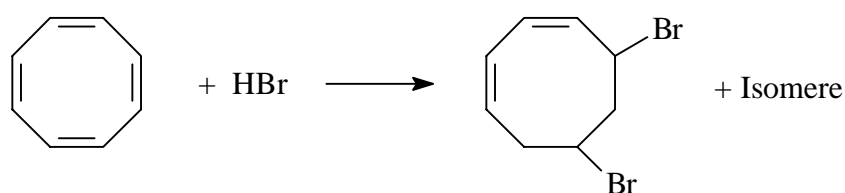
**Schema 8: Pd-katalysierte Ringschlußreaktion**

- Synthese der kationischen Metall-Komplexe  $[(\text{CO})_3\text{Mn}(\eta^6\text{-C}_8\text{H}_8)]^+$  und  $[(\text{CO})_3\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_8\text{H}_{11})]^+$ , die durch nukleophile Additionen in 1,2-Position funktionalisiert werden können (Kapitel 5).

## 2. Darstellung *cis*-5,7-disubstituierter Cycloocta-1,3-diene

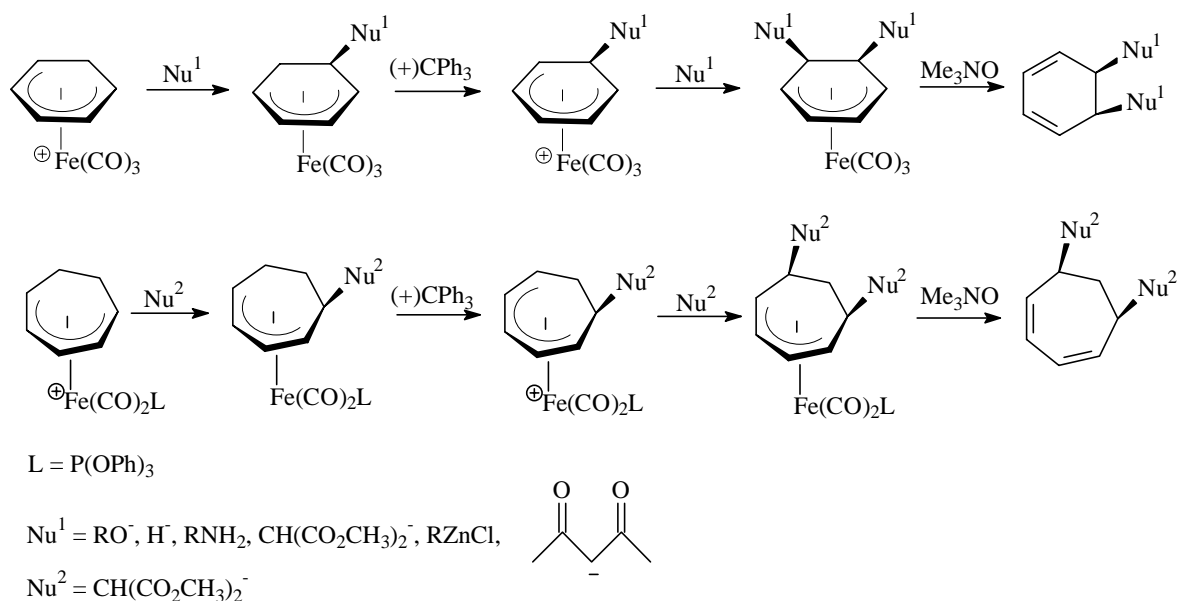
### 2.1 Einleitung

Cyclooctatetraen kann mit Hilfe unterschiedlichster Reaktionstypen (z. B. elektrophile Additionen, Cycloadditionen, nukleophile Substitutionen) derivatisiert werden, die jedoch nur geringe Stereo- und Regioselektivität aufweisen<sup>[32]</sup>. Die Darstellung von 5,7-disubstituierten Cycloocta-1,3-dienen durch rein organische Synthesemethoden liefert durch fehlende Selektivität lediglich Produktgemische verschiedener Isomere in nur geringen Ausbeuten (s. Schema 9)<sup>[35]</sup>.



Schema 9: Darstellung von 5,7-Dibromo-cycloocta-1,3-dien

In diesem Zusammenhang besonders gut untersucht sind die mehrfachen nukleophilen Additionen an Cyclohexadienyl-<sup>[28]</sup> und Cycloheptadienyl-Eisen-Komplexen<sup>[36,82]</sup> zur Darstellung von *cis*-5,6-disubstituierten Cyclohexa-1,3-dienen und *cis*-5,7-disubstituierten Cyclohepta-1,3-dienen.



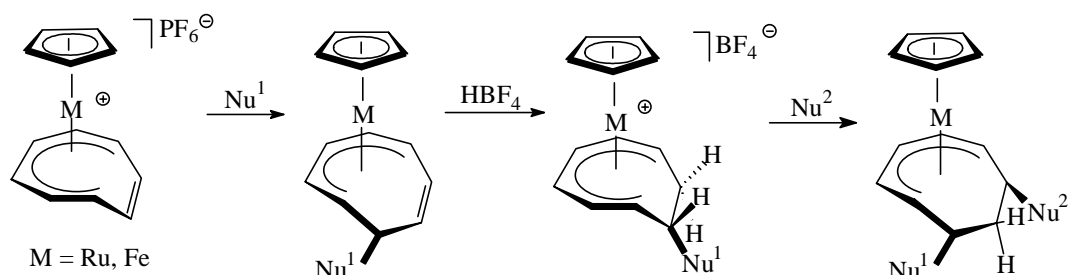
Schema 10: Nukleophile Additionen an Cyclohexadienyl- und Cycloheptadienyl-Eisen-Komplexen

Eine Vielzahl unterschiedlichster Nucleophile können die Dienyl-Eisen-Komplexe von der dem Metall abgewandten Seite angreifen unter Bildung eines neutralen Dien-Eisen-Komplexes. Dieser wird mittels Hydridabstraktion durch Reaktion mit dem Trityl-Kation zu einem kationischen Komplex umgesetzt und ist somit erneut reaktiv genug, um mit weiteren Nucleophilen zu reagieren. Aus den entstehenden *cis*-disubstituierten Dien-Eisen-Komplexen kann durch oxidative Entfernung des Eisenfragmentes (z. B. mit Trimethylamin-N-oxid) der organische Ligand freigesetzt werden.

## 2.2 Darstellung zweifach nucleophil addierter Metallkomplexe

Die stereoselektive Derivatisierung von Metall-koordiniertem Cyclooctatetraen durch nucleophile Additionen ist ein noch wenig erforschtes Arbeitsgebiet. Grundlegende Arbeiten hierzu wurden von *Maters*<sup>[33]</sup>, *Lange*<sup>[34]</sup> und *Reimelt*<sup>[37]</sup> angefertigt; Untersuchungen mit dem Ziel, diese Reaktionssequenz für die Naturstoffsynthese einzusetzen, gibt es bislang noch keine.

**Schema 11: Synthese zweifach nucleophil addierter Metallkomplexe**



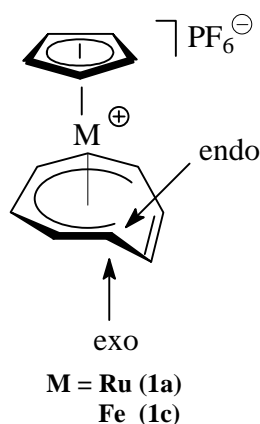
**Tabelle 1: Übersicht der hergestellten Verbindungen**

M	Nu <sup>1</sup>	Nu <sup>1</sup> [BF <sub>4</sub> ]	Nu <sup>2</sup>
<b>Ru</b>	CH(CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>2a</b> )	CH(CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> [BF <sub>4</sub> ] ( <b>3a</b> )	CH(CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>4a</b> )
<b>Fe</b>	CH(CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>2i</b> )	CH(CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> [BF <sub>4</sub> ] ( <b>3b</b> )	CH(CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>4b</b> )
<b>Fe</b>	CEt(CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>2j</b> )	CEt(CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> [BF <sub>4</sub> ] ( <b>3c</b> )	CH(CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>4c</b> )
<b>Fe</b>	CPh <sub>2</sub> CN ( <b>2l</b> )	CPh <sub>2</sub> CN ( <b>3d</b> )	CPh <sub>2</sub> CN ( <b>4d</b> )
<b>Ru</b>	CPh <sub>2</sub> CN ( <b>2b</b> )	-	-

Ziel dieser Untersuchung ist es, optimale Reaktionsbedingungen für die Synthese zweifach nucleophil addierter Metall-Komplexe zu erarbeiten, indem sowohl verschiedene Nucleophile als auch verschiedene Übergangsmetalle (Eisen und Ruthenium) eingesetzt werden. Zur besseren Vergleichbarkeit werden von den bereits bekannten Verbindungen **2a**, **3a** und **4a** die <sup>1</sup>H-NMR-Daten<sup>[34]</sup>, sowie von **2i**, **3b** und **4b** die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten<sup>[33]</sup> angegeben.

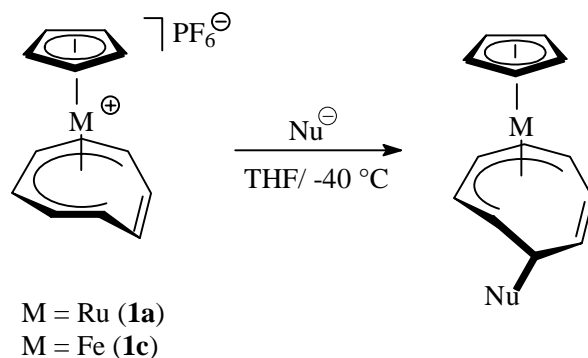
### 2.3 Erste nukleophile Addition an $[\text{CpM}(\eta^6\text{-COT})]\text{PF}_6$ (M = Ru, Fe)

Die erste nukleophile Addition erfolgt an beiden Ausgangsverbindungen  $[\text{CpM}(\eta^6\text{-COT})]\text{PF}_6$  (M = Ru, Fe) (**1a**, **1c**) gemäß den *DGM*-Regeln chemoselektiv am Cyclooctatetraen-Ring und stereoselektiv in *exo*-Position bezüglich des Metallzentrums. Aufgrund der  $C_8$ -Symmetrie der Komplexe **1a** und **1c** besitzt der Cyclooctatetraen-Ring zwei enantiotope Seiten, so daß bei der nukleophilen Addition an die terminalen C-Atome ein Racemat entsteht. Die Verwendung von Nucleophilen mit asymmetrisch substituiertem C-Atom (Nu =  $\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{CN}$ ) (**2g**) führt zu einem Produktgemisch aus zwei Diastereomeren, die aus je einem Enantiomerenpaar bestehen.



**Abb. 7: Nukleophile Addition  
am  $[\text{CpM}(\eta^6\text{-C}_8\text{H}_8)]\text{PF}_6$**

Die Durchführung der nukleophilen Additionen erfolgt nach einer abgeänderten Variante der Vorschrift von *Lange*<sup>[34]</sup>. Dazu wird  $[\text{CpM}(\eta^6\text{-C}_8\text{H}_8)]\text{PF}_6$  (M = Fe, Ru) in THF mit dem Natriumsalz des Nucleophils bei  $-40^\circ\text{C}$  umgesetzt und die Reaktionsmischung anschließend bei Raumtemperatur meist über Nacht gerührt.



**Schema 12: Synthese einfach nukleophil addierter Metallkomplexe**

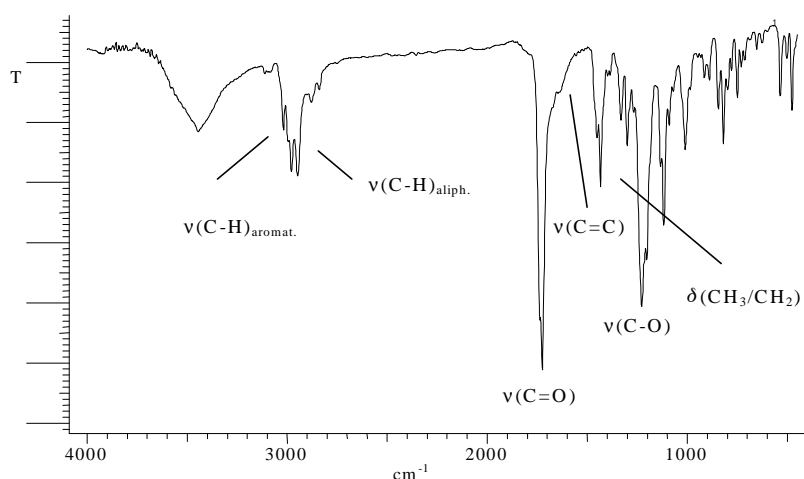


Tabelle 2: Übersicht der ersten nukleophilen Addition

Produkt	Edukt	Nukleophil	t [h]	Ausbeute [%]
<b>2a</b>	<b>1a</b>	CH(CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	26	74
<b>2b</b>	<b>1a</b>	CPh <sub>2</sub> CN	18	78
<b>2i</b>	<b>1c</b>	CH(CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4	91
<b>2j</b>	<b>1c</b>	CEt(CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	12	83
<b>2l</b>	<b>1c</b>	CPh <sub>2</sub> CN	18	96

### 2.3.1 IR-spektroskopische Untersuchungen

Die IR-spektroskopischen Untersuchungen der Verbindungen **2i** und **2j** zeigen im Carbonylbereich die für Methyl ester-Gruppen typischen Banden (s. Abbildung 8). Die Absorptionsbanden ihrer C=O-Streckschwingungen liegen im Bereich zwischen 1730 bis 1760 cm<sup>-1</sup> und die ihrer C-O-Streckschwingungen zwischen 1150 bis 1230 cm<sup>-1</sup>. Die nichtkoordinierte Doppelbindung des cyclo-C<sub>8</sub>-Liganden führt zu einer schwachen Absorptionsbande zwischen 1640 bis 1660 cm<sup>-1</sup>.

Abb. 8: IR-Spektrum der Verbindung **2j** in KBr

In dem IR-Spektrum der Verbindung **2l** sind neben der Absorptionsbande der Nitril-Gruppe bei 2237 cm<sup>-1</sup> die für monosubstituierte Aromaten charakteristischen Absorptionsbanden der C-H-Deformationsschwingungen bei 705 und 750 cm<sup>-1</sup> zu erkennen. Die schwache Bande der

## 2. Kapitel

unkoordinierten Doppelbindung wird durch die starken Absorptionen der aromatischen C=C-Valenzschwingungen bei 1599 und 1677  $\text{cm}^{-1}$  überlagert.

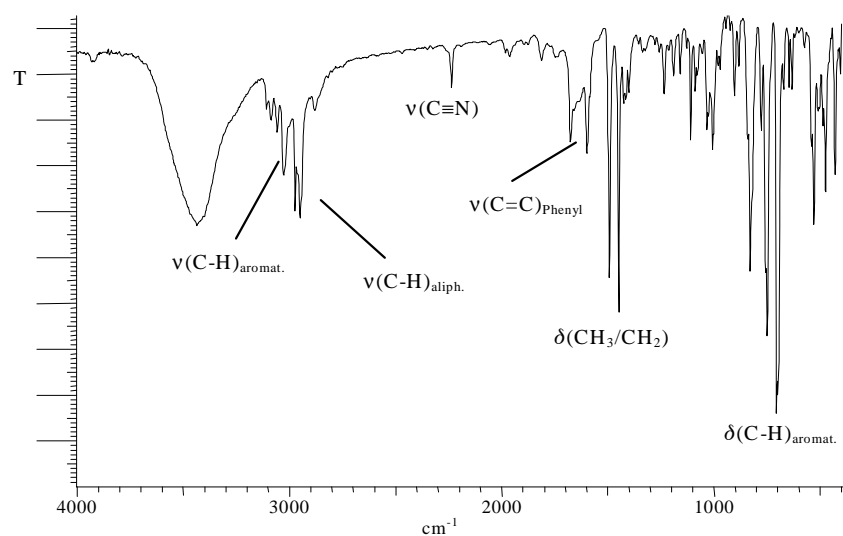


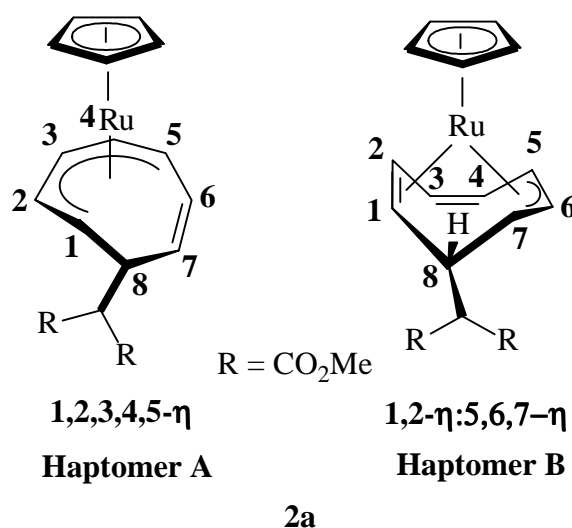
Abb. 9: IR-Spektrum der Verbindung 2l in KBr

Tabelle 3: Ausgewählte IR-Daten der Komplexe 2b, 2i, 2j und 2l in KBr

Verbindung	C=C [ $\text{cm}^{-1}$ ]	C=O [ $\text{cm}^{-1}$ ]	C-O [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Verbindung	C≡N [ $\text{cm}^{-1}$ ]	C=C <sub>Phenyl</sub> [ $\text{cm}^{-1}$ ]	C-H <sub>Phenyl</sub> [ $\text{cm}^{-1}$ ]
2i	1642	1752	1156, 1192	2b	2236	1452, 1493, 1595, 1680	691, 745
2j	1652	1739	1202, 1227	2l	2237	1450, 1493, 1599, 1677	705, 750

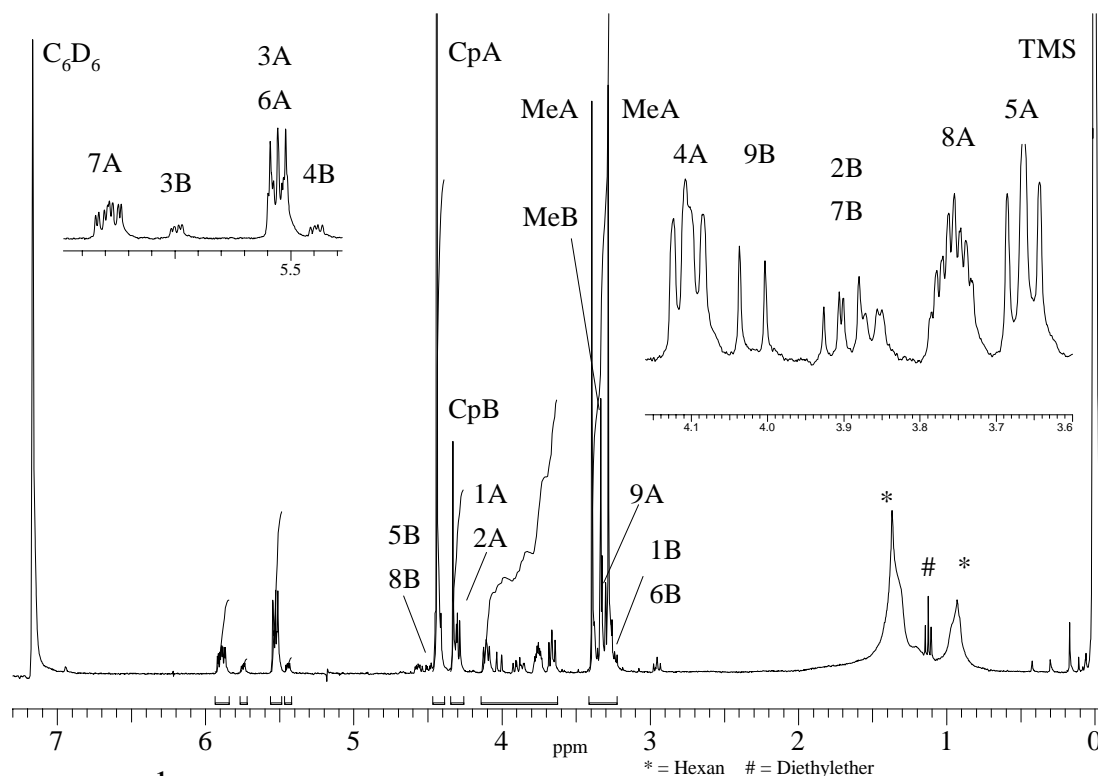
2.3.2  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen

Die Umsetzung von Komplex **1a** mit dem Dimethylmalonat-Anion liefert eine Mischung aus zwei Haptizitätsisomeren (kurz: Haptomere) **2a** (s. Abbildung 10). Der Strukturtyp des Haptomers A wird entsprechend den *DGM*-Regeln als das kinetisch kontrollierte Produkt vorhergesagt. Die Bildung beider Produkte läßt aber vermuten, daß eine Umlagerung zum thermodynamisch stabileren Produkt erfolgt. Vorangegangene Untersuchungen mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie zeigen, daß ein über mehrere Tage bei  $60^\circ\text{C}$  getempertes Haptomerengemisch sich mit einer Halbwertszeit von 15 h zu Haptomer B umlagert<sup>[37]</sup>.



**Abb. 10: Haptomer A und B der Verbindung 2a**

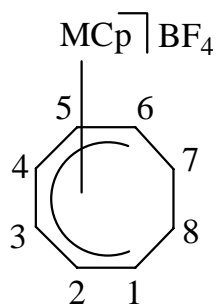
Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Haptomerengemisches der Verbindung **2a** ist in Abbildung 18 wiedergegeben. Die beiden Cyclopentadienyl-Signale der verschiedenen Haptomere liegen bei 4.44 und 4.33 ppm und sind gegenüber dem Cyclopentadienyl-Signal des kationischen Eduktes um ca. 1 ppm hochfeldverschoben. Für beide Haptomere sind die Signale der Protonen der nicht-koordinierten Doppelbindung im Bereich von 5.4 bis 5.9 ppm zu finden und somit am weitesten zum tiefen Feld verschoben. Auffallend sind auch die beiden Singulett-Signale der Methyl-Protonen von Haptomer A, während Haptomer B nur ein Methyl-Signal zugeordnet werden kann. Die Dimethylmalonatgruppe ist an ein stereogenes Zentrum gebunden und wird deshalb zur prochiralen Gruppe. Die beiden diastereotopen Methyl-Gruppen befinden sich in unterschiedlicher chemischer Umgebung und besitzen deshalb eine voneinander abweichende chemische Verschiebung<sup>[38, 39]</sup>.



**Abb. 11:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Haptomergemisches **2a** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (360 MHz)

Die nukleophile Addition des Dimethylmalonat-Anions an  $[\text{CpFe}(\eta^6\text{-COT})]\text{PF}_6$  (**1c**) ergibt nur ein einziges Produkt, das Haptomer A entspricht. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum dieses Produktes **2i** ist eine ähnliche Abfolge der Protonensignale wie bei der analogen Ruthenium-Verbindung **2a** sichtbar. Zu erkennen sind die Signale der freien Doppelbindungsprotonen im Bereich von 5.4 bis 5.8 ppm sowie die beiden Singulets der Methyl-Gruppen bei 3.25 und 3.42 ppm. Deutlich zu höherem Feld verschoben (um ca. 0.6 ppm) im Vergleich zum Ruthenium-Analogon findet sich das Cyclopentadienyl-Signal bei 3.89 ppm.

Die auffallend stärkere Tieffeldverschiebung der Protonensignale von Edukt **1c** sowie die wesentlich schnellere Umsetzung von **1c** mit Nucleophilen verglichen mit dem Ruthenium-Edukt **1a**, steht im Einklang mit den Ergebnissen von *Sweigart et. al.*, die mechanistische



**Abb. 12:** Numerierung der Protonen in Verbindung **1a** und **1c**

**Tabelle 4:**  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen **1a** und **1c** in Aceton- $\text{d}_6$  (200 MHz)

M	Fe	Ru
1-H, 6-H	6.52	5.84
2-H, 5-H	6.34	5.84
3-H, 4-H	7.18	6.71
7-H, 8-H	4.81	5.07

Untersuchungen über nukleophile Additionen an koordinierte Cycloolefine durchgeführt haben<sup>[40]</sup>. Für die Fähigkeit, koordinierte Cycloolefine gegenüber Nukleophilen zu aktivieren, finden sie folgende Abhängigkeit: **Fe** >> **Ru**, **Os**. Die erhöhte Reaktivität des Eisens ist mit der geringeren Fähigkeit zur  $\pi$ -Rückbindung erklärbar.

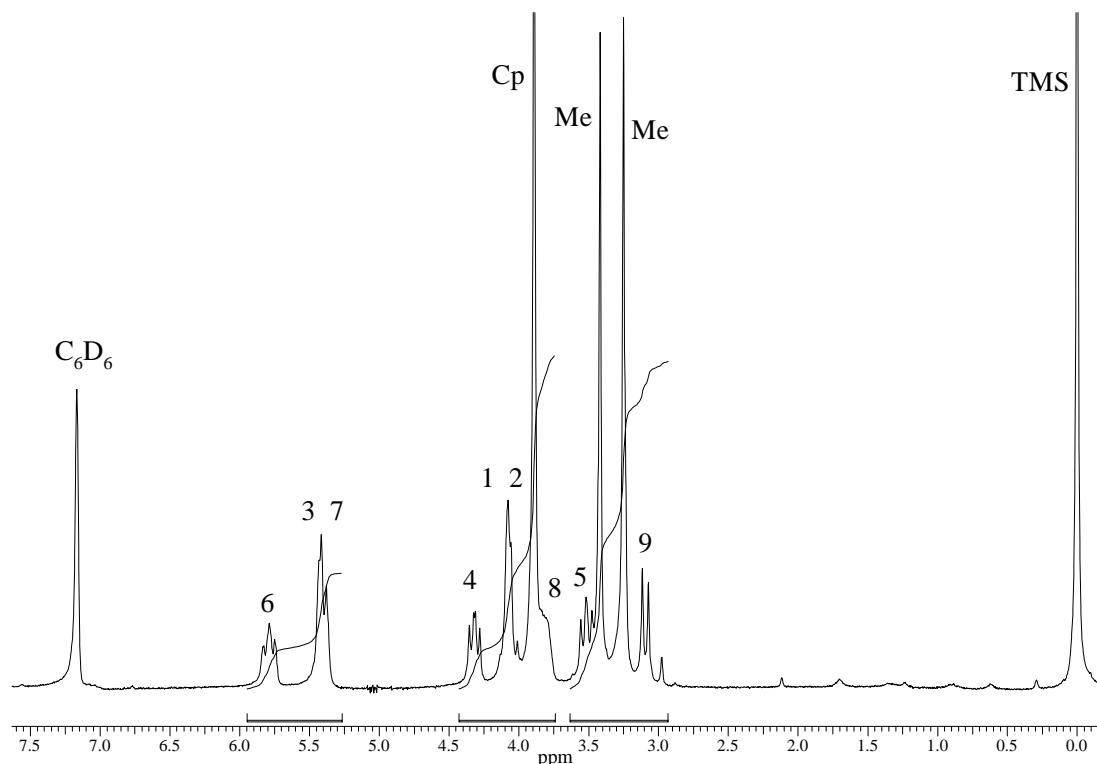
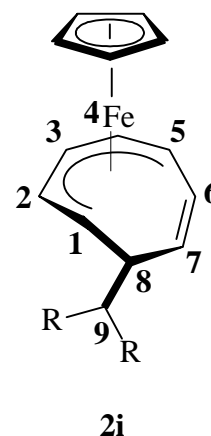


Abb. 13:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **2i** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (200 MHz)

Tabelle 5:  $^1\text{H}$ -NMR-Daten der Verbindung **2i** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (200 MHz)

Zuordnung	$\delta$ [ppm]	Zuordnung	$\delta$ [ppm]
Cp (s)	3.89	6-H (m)	5.79
1-H, 2-H (m)	4.07	8-H (m)	3.82
3-H, 7-H (m)	5.41	9-H (d)	3.10
4-H (dd)	4.31	Me (s)	3.25,
5-H (m)	3.51		3.42



Durch den Einsatz eines einfach substituierten Dimethylmalonates, dem Ethyldimethylmalonat, für die erste und einem unsubstituierten Dimethylmalonats für die zweite nukleophile Addition lässt sich auch ein gemischt substituiertes Metallkomplex **4c** darstellen. Obwohl das Ethyldimethylmalonat eine schwächere CH-acide Verbindung ( $\text{pK}_a = 11$ )<sup>[41]</sup> als

## 2. Kapitel

das Dimethylmalonat ( $pK_a = 9$ )<sup>[42]</sup> darstellt, kommt es nur zu einer minimalen Verringerung der Ausbeute (um ca. 8%) bei der Darstellung von **2j** im Vergleich zu **2i**.

Wesentlicher Unterschied der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **2i** und **2j** ist das jetzt bei 1.06 ppm auftretende Triplett-Signal der Methyl-Protonen sowie das bei 2.28 ppm erscheinende Multiplett, das durch Überlagerung der beiden Dublett von Quartett-Signalen der diastereotopen Methylen-Protonen des Ethyl-Restes entsteht. Bedingt durch den sterischen Anspruch des Ethyl-Substituenten rücken die beiden Methylestergruppen dichter zusammen, so daß sich deren Unterschied in der chemischen Verschiebung von 0.17 ppm für Komplex **2i** auf 0.08 ppm für **2j** verringert.

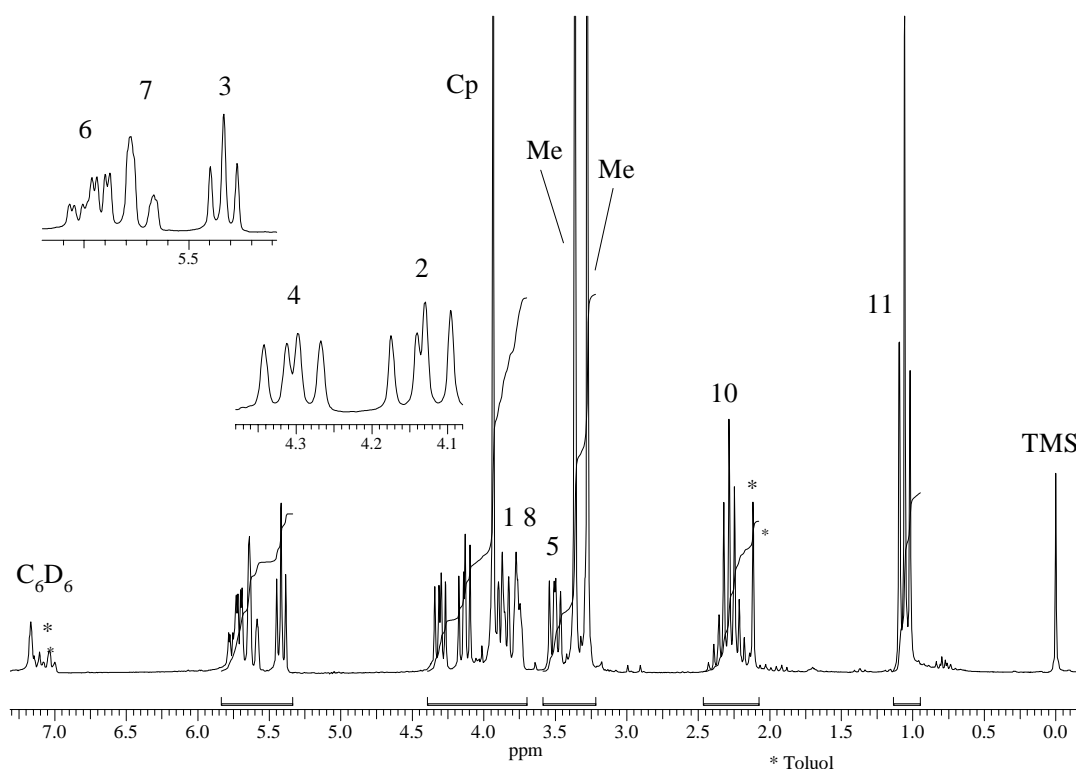
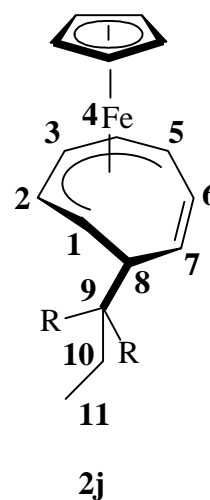


Abb. 14:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **2j** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (200 MHz)

Tabelle 6:  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindung **2j** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (200 MHz)

Zuordnung	$\delta$ [ppm]	Zuordnung	$\delta$ [ppm]
Cp (s)	3.93	6-H (ddd)	5.74
1-H (dd)	3.86	7-H (dm)	5.61
2-H (dd)	4.14	8-H (m)	3.76
3-H (t')	5.42	10-H (m)	2.28
4-H (dd)	4.30	11-H (t)	1.06
5-H (dd)	3.50	Me (s)	3.28, 3.36



Bei der Umsetzung von Edukt **1a** mit dem Diphenylacetonitril-Anion erkennt man bereits durch Vergleich der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **2b** (s. Abbildung 15) und Haptomer A von **2a**, daß bei dieser Reaktion nur Strukturtyp A entstanden ist. Dies steht im Einklang mit *Langes* Untersuchungen. Bei unterschiedlicher Substituentengröße wird immer dann Haptomer A gebildet, wenn die addierte Gruppe sehr voluminös ist. Die sterische Hinderung der Phenyl-Substituenten macht die Umlagerung in das thermodynamisch stabilere Haptomer B energetisch ungünstig. Die Umsetzung des analogen Eisen-Eduktes **1c** mit dem Diphenylacetonitril-Anion ergibt ausschließlich Strukturtyp A; die Bildung eines anderen Haptomers auch bei Verwendung besonders kleiner Nukleophile konnte bei den Eisen-Verbindungen in keinem Fall beobachtet werden.

Vergleicht man die beiden  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindung **2b** und **2l** (s. Abbildung 16) miteinander, so fällt erneut auf, daß das Cyclopentadienyl-Signal der Eisenverbindung um 0.55 ppm zu höherem Feld verschoben ist. Weiterhin läßt sich in beiden Spektren die Aufspaltung der *ortho*-ständigen Phenyl-Protonen zu je zwei Dublett-Signalen erkennen, die ähnlich wie bei Verbindung **2a** und **2i** damit erklärt werden kann, daß die Diphenylacetonitril-Gruppe an ein stereogenes Kohlenstoffatom gebunden ist und deshalb ebenfalls zur prochiralen Gruppe wird. Die *ortho*-ständigen Phenyl-Protonen befinden sich in unterschiedlicher chemischer Umgebung und weisen deshalb eine Verschiebungsdifferenz von 0.11 ppm für die Ruthenium-Verbindung und 0.16 ppm für das Eisen-Analogon auf. Da es sich hier um einen sterischen Effekt handelt, der räumlich begrenzt wirkt, kommt es zu keiner Aufspaltung der *meta*- bzw. *para*-ständigen Phenyl-Protonen.

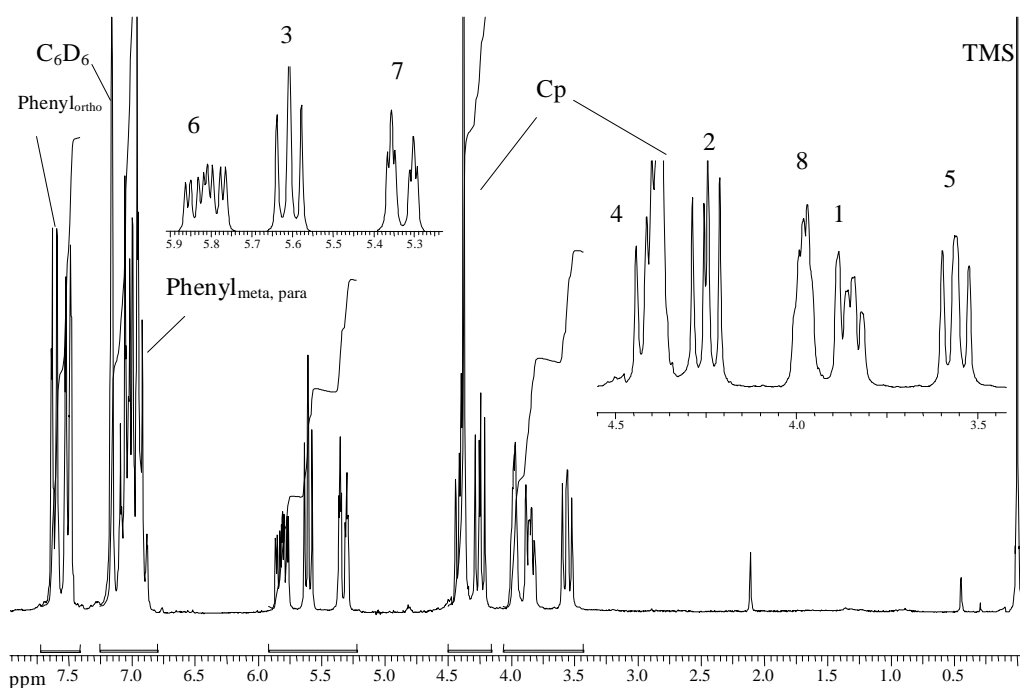
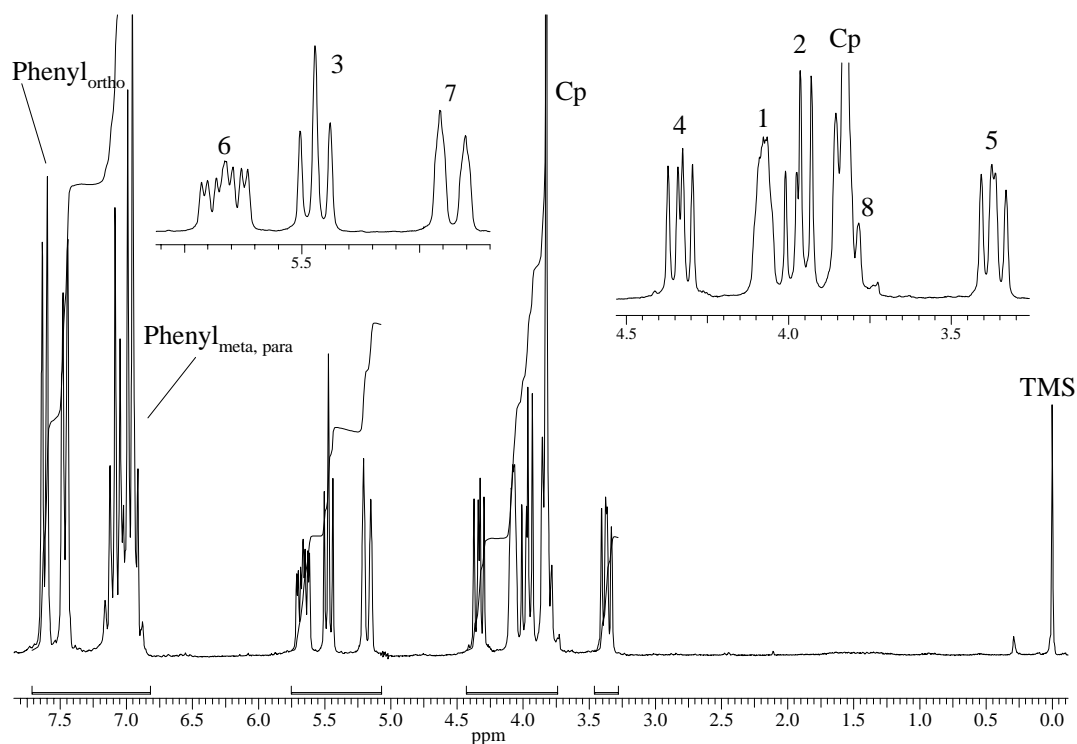
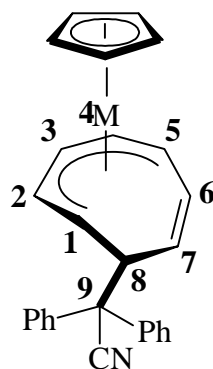


Abb. 15:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **2b** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (360 MHz)

Abb. 16:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung 2l in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (200 MHz)Tabelle 7:  $^1\text{H}$ -NMR-Daten der Verbindungen 2b und 2l in  $\text{C}_6\text{D}_6$ 

	Cp	1-H	2-H	3-H	4-H	5-H	6-H	7-H	8-H	Phenyl ortho	Phenyl meta, para
<b>2b<sup>[a]</sup></b>	4.38	3.86	4.25	5.61	4.42	3.56	5.82	5.33	3.98	7.62, 7.51	7.06, 6.99, 6.93
	s	dd	dd	t'	dd	dd	ddd	dm	m	d	dd, dd, m
<b>2l<sup>[b]</sup></b>	3.83	4.08	3.97	5.47	4.34	3.37	5.67	5.18	3.82	7.62, 7.46	7.02
	s	m	dd	t'	dd	dd	ddd	d	m	d	m

[a] 360 MHz, [b] 200 MHz



**M = Ru (2b)**  
**M = Fe (2l)**



### 2.3.3 $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren enthalten wie die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren aufgrund der Molekülsymmetrie, die der Punktgruppe  $C_1$  angehört, acht verschiedene Signale für den  $\text{C}_8$ -Ring. Die Zuordnung der Signale wird aufgrund von  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-, sowie  $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY- und  $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -COSY-Spektren getroffen.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **2j** (s. Abbildung 17) finden sich die zu sehr tiefem Feld verschobenen Carbonyl-Kohlenstoffatome bei 172.0 und 170.9 ppm. Die beiden Singulets für die Kohlenstoffatome C-6 und C-7 der freien Doppelbindung liegen bei 127.4 und 127.0 ppm, bzw. rechts vom Triplettsignal des Lösungsmittels. Das bei 99.5 ppm erscheinende Signal von Kohlenstoffatom C-3 ist das am weitesten tieffeld verschobene Signal im Vergleich zu den anderen Metall-koordinierten C-Atomen und steht in Übereinstimmung mit der Verschiebung anderer Übergangsmetall(pentadienyl)-Verbindungen<sup>[43]</sup>.

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **2i** (s. Abbildung 18) zeigt die typische Abfolge der Resonanzsignale der Metall-koordinierten Kohlenstoffatome mit C-3 als am weitesten zum tiefen Feld verschobenen Signal bei 99.9 ppm. Besonders auffällig sind die beiden Signale der nicht-koordinierten Doppelbindung bei 123.5 (C-7) und 131.8 (C-6) ppm, die um 8.3 ppm gegeneinander verschoben sind. Verglichen mit den Verbindungen **2i** und **2j**, die einen sterisch weniger anspruchsvollen Substituenten besitzen, findet sich dort für C-6 und C-7 eine Verschiebungsdifferenz von lediglich 3.9 (**2i**) und 0.4 (**2j**) ppm. Das Auftreten einer solch starken Abweichung bei Verbindung **2i** lässt sich nur durch das Zusammenspiel räumlicher Wechselwirkungen der Phenylringe und einem induktiven Effekt des Diphenylacetonitril-Substituenten gegenüber C-7 erklären.

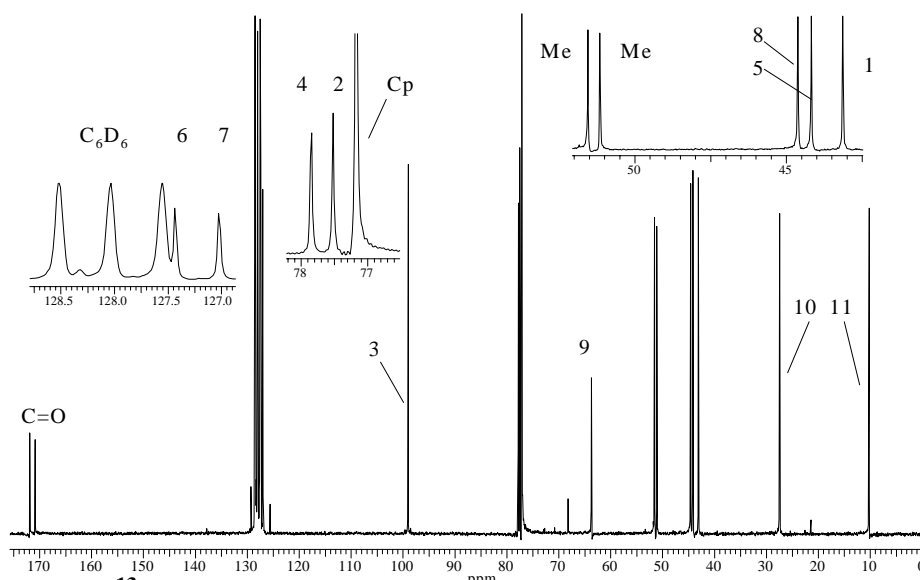


Abb. 17:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **2j** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (50 MHz)

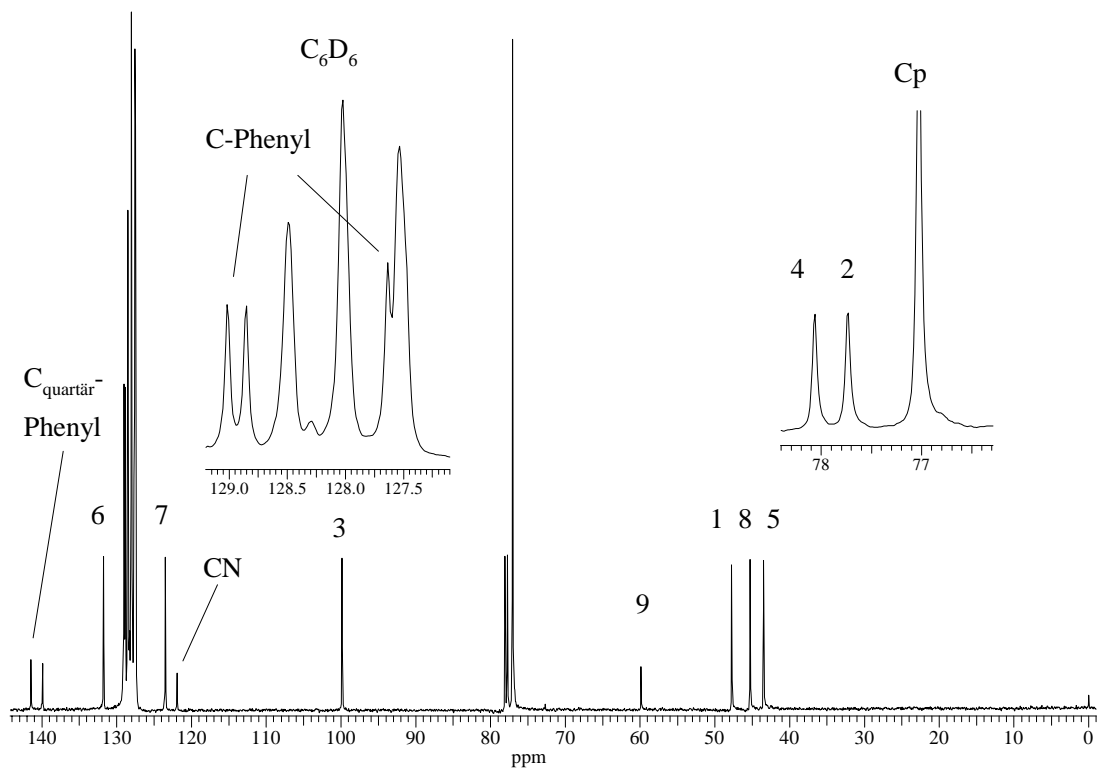


Abb. 18:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Verbindung 2l in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (50 MHz)

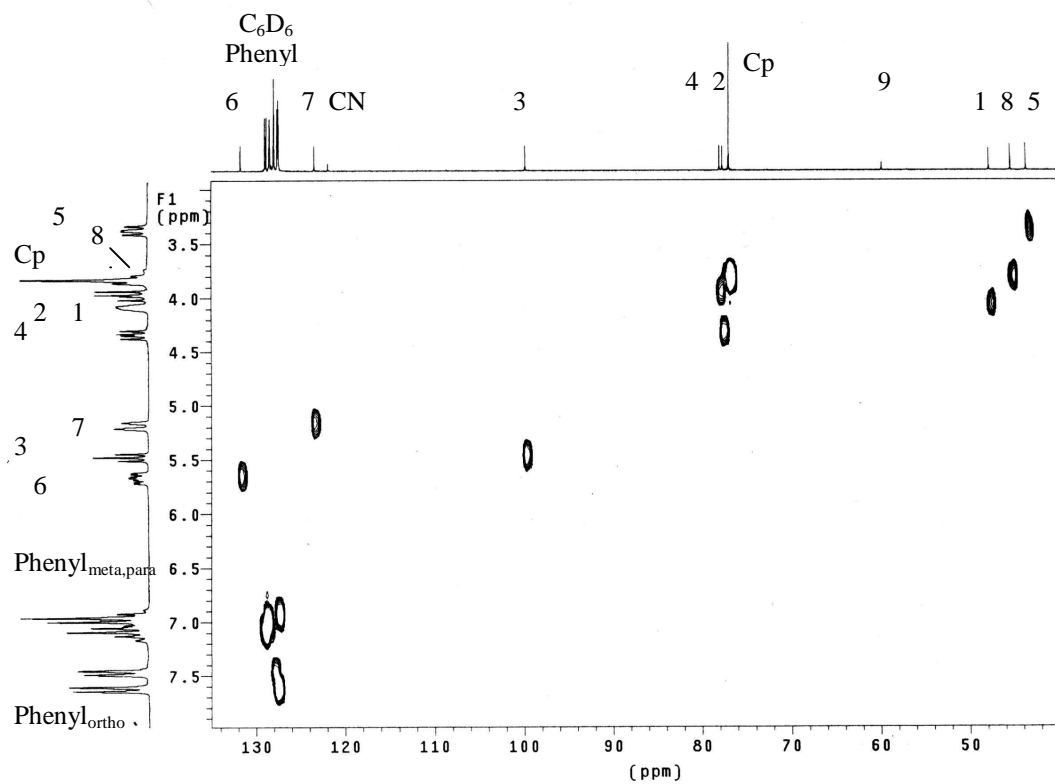


Abb. 19:  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -COSY-Spektrum der Verbindung 2l in  $\text{C}_6\text{D}_6$

Tabelle 8:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der Verbindungen **2b**, **2i**, **2j** und **2l** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (50 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-Phenyl	CN	CO <sub>2</sub> Me	C=O
<b>2b</b>	79.6	40.6	77.2	99.9	76.0	39.7	131.6	124.7	47.0	59.8	-	141.5, 140.0, 129.0, 128.9, 128.3, 127.9, 127.6, 127.5	122.1	-	-
<b>2i</b>	77.1	47.9	76.4	99.7	78.4	44.5	129.5	125.6	39.5	60.4	-	-	-	51.6, 51.8	168.7, 169.2
<b>2j</b>	77.2	43.1	77.5	99.0	77.8	44.2	127.4	127.0	44.6	63.7	27.5, 10.3	-	-	51.2, 51.6	170.9, 172.0
<b>2l</b>	77.0	47.8	77.7	99.9	78.1	43.5	131.8	123.5	45.3	59.9	-	141.5, 139.9, 129.0, 128.9, 127.6	121.9	-	-

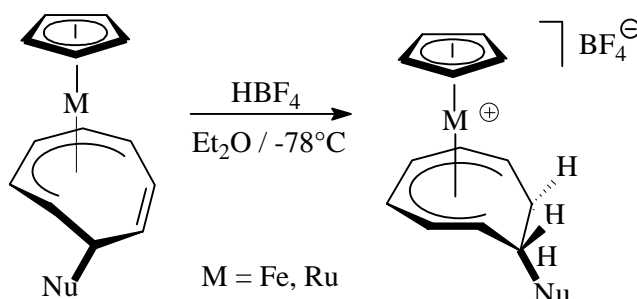
## 2.4 Reaktivierung der einfach nukleophil addierten Produkte durch elektrophile Addition

Bei den nukleophilen Additionen an die Edukte  $[\text{CpM}(\eta^6\text{-C}_8\text{H}_8)][\text{PF}_6]$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$ ) entsteht die neutrale Verbindung  $\text{CpM}(\eta^5\text{-C}_8\text{H}_8\text{Nu})$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$ ). Für eine zweite nukleophile Addition muß das neutrale Additionsprodukt reaktiviert werden. Dies geschieht durch Umwandlung in eine kationische Verbindung, damit die gleichen Voraussetzungen wie bei der Erstaddition vorliegen. Als gängige Methode für die Überführung der Neutral-Komplexe in kationische Verbindungen stehen in der Organometallchemie zwei Wege zur Verfügung:

### 1. Hydridabstraktion

### 2. Protonierung

Für die Hydridabstraktion wird in der Regel eine Umsetzung mit  $[\text{Ph}_3][\text{BF}_4]$  gewählt<sup>[44]</sup>. Sie führte jedoch im Fall von  $\text{CpFe}(\eta^5\text{-C}_8\text{H}_8\text{-}8\text{-}exo\text{-}\{\text{CH}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2\})$  zur Abspaltung des Substituenten und zur Rückbildung des Ausgangskomplexes  $[\text{CpFe}(\eta^6\text{-C}_8\text{H}_8)]^+[\text{BF}_4]^-$ <sup>[33]</sup>. Als erfolgreiche Methode wurde bereits die Protonierung mit einer starken Säure, der Tetrafluoroborsäure, von *Lange* angewendet. Dieses allgemeine Verfahren findet besonders bei neutralen  $\pi$ -Komplexen mit nicht-koodinierten Doppelbindungen im  $\pi$ -Liganden Verwendung<sup>[45]</sup>. Für die Protonierung wird der Neutral-Komplex in Diethylether bzw. Diethylether / Dichlormethan gelöst und bei  $-78^\circ\text{C}$  mit  $\text{HBF}_4$  als 54 %ige Diethyletherlösung umgesetzt. Beim Erwärmen bleibt das Produkt meist als gelbe (Ruthenium-Verbindungen) bzw. orange (Eisen-Verbindungen) zähe Masse übrig, die man mehrfach mit Diethylether wäscht und anschließend im Hochvakuum trocknet.



**Schema 13: Protonierung einfach nukleophil addierter Komplexe**

Die Protonierung ändert die Haptizität des cyclo-C<sub>8</sub>-Liganden von penta- zu hexahapto. Die neu gebildete kationische Verbindung leitet sich formal von der Struktur des Neutral-Komplexes ab, bei der das Kohlenstoffatom C-7 protoniert ist.

### 2.4.1 IR-spektroskopische Untersuchungen

In den IR-Spektren der Verbindungen **3b-d** sind keine Absorptionsbanden mehr für die nicht-koordinierte Doppelbindung des cyclo-C<sub>8</sub>-Liganden vorhanden. Charakteristisch für die kationischen Verbindungen ist die breite Absorptionsbande vom Tetrafluorborat-Anion. Das IR-Spektrum von **3d** (s. Abbildung 20) weist eine Absorptionsbande des BF<sub>4</sub><sup>-</sup>-Anions im Bereich von 1001 bis 1084 cm<sup>-1</sup> auf.

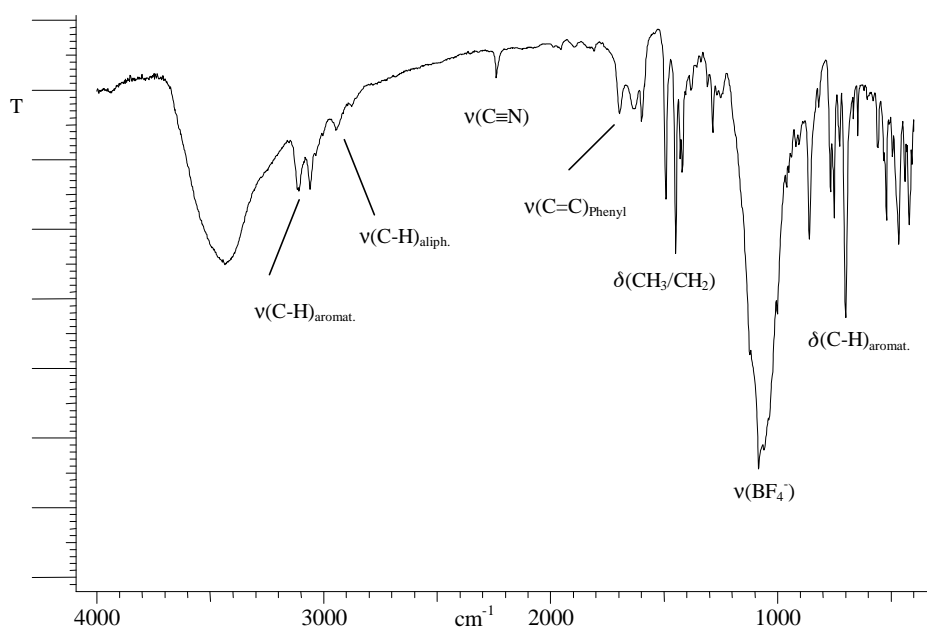


Abb. 20: IR-Spektrum der Verbindung **3d** in KBr

Tabelle 9: Ausgewählte IR-Daten der Komplexe **3b-d** in KBr

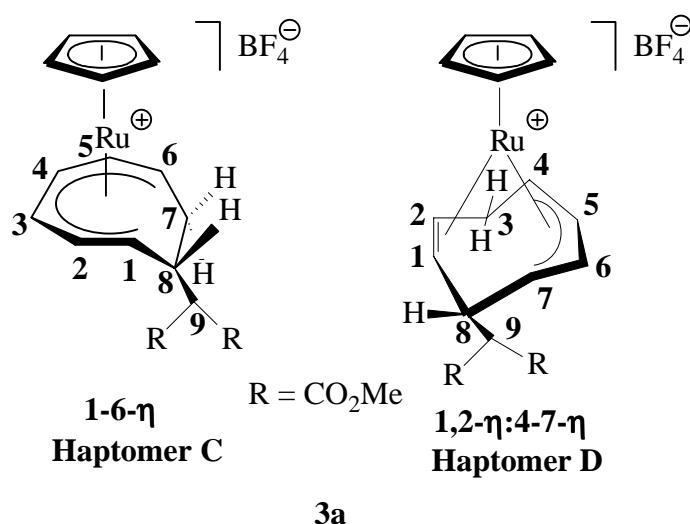
Verbindung	C=O [cm <sup>-1</sup> ]	C-O [cm <sup>-1</sup> ]	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> [cm <sup>-1</sup> ]
<b>3b</b>	1732	1155	1056-1084
<b>3c</b>	1725	1241	1058-1154

Verbindung	C≡N [cm <sup>-1</sup> ]	C=C <sub>Phenyl</sub> [cm <sup>-1</sup> ]	C-H <sub>Phenyl</sub> [cm <sup>-1</sup> ]	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> [cm <sup>-1</sup> ]
<b>3d</b>	2239	1449, 1492, 1600, 1696	701, 750	1001-1084

2.4.2  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen

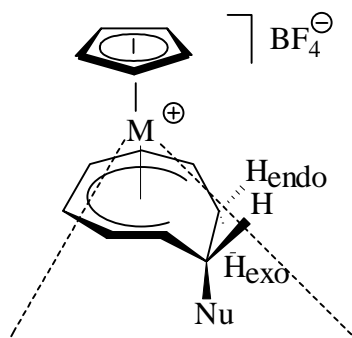
Bei der Protonierung des Haptomerengemisches **2a** mit Tetrafluoroborsäure kommt es erneut zur Bildung eines Haptomerengemisches der kationischen Verbindungen **3a** (s. Abbildung 21). Der Strukturtyp C leitet sich formal von der Struktur des  $\eta^5$ -koordinierten Neutralkomplexes **2a** ab, wenn C-7 protoniert wird. Die Struktur von Haptomer D leitet sich entsprechend vom Strukturtyp B der Verbindung **2a** ab mit Protonierung an C-3. Das Erscheinen solcher Haptomere ist gemäß *Lange* nur für kationische Ruthenium-Verbindungen mit kleinen Nukleophilen (z. B.  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ ) zu finden. Bei allen hier untersuchten kationischen Eisen-Verbindungen dagegen findet sich nur Strukturtyp C.



**Abb. 21: Haptomer C und D der Verbindung 3a**

In dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **3c** erkennt man bei 5.32 ppm ein vom Cyclopentadienyl-Liganden stammendes Singulett-Signal. Gegenüber der neutralen Verbindung **2j** ist das Signal des Cp-Liganden um 1.72 ppm zu tieferem Feld verschoben. Dieser Wert entspricht der chemischen Verschiebung des Cp-Ringes kationischer CpFe-Verbindungen<sup>[43a]</sup>. Die cyclo- $\text{C}_8$ -Protonen weisen ebenfalls eine Tieffeldverschiebung auf, die mit der positiven Ladung am Metallzentrum zu erklären ist. Charakteristisch für die kationischen Verbindungen ist die unterschiedliche chemische Verschiebung der beiden Protonen am C-7. Das  $7_{\text{exo}}$ -Proton der endocyclischen Methylengruppe spaltet zu einem sich überlagernden ddd-System bei  $-1.84$  ppm auf, während das  $7_{\text{endo}}$ -Proton ein Multipllett bei 1.42 ppm liefert.

Das  $\tau_{\text{exo}}$ -Proton wird durch Abwinkelung des nicht komplexierten Teiles des Cyclooctatrienyl-Liganden aus der  $\eta^6$ -Ebene über den komplexierten Teil des cyclo-C<sub>8</sub>-Ringes geschoben und befindet sich damit im abschirmenden Teil des für Sandwichverbindungen charakteristischen Anisotropiekegels<sup>[46]</sup>. Das Resonanzsignal wird deshalb im Gegensatz zum Signal vom  $\tau_{\text{endo}}$ -Proton hochfeld verschoben.



M = Fe, Ru

Abb. 22: Anisotropiekegel

Die im allgemeinen etwas größere Differenz der chemischen Verschiebung zwischen dem  $\tau_{\text{endo}}$ - und dem  $\tau_{\text{exo}}$ -Proton der Eisen-Verbindungen im Vergleich zu den Ruthenium-Verbindungen läßt darauf schließen, daß die Abwinkelung des nichtkomplexierten Teiles des Cyclooctatrien-Liganden für die Eisenkomplexe am größten ist.

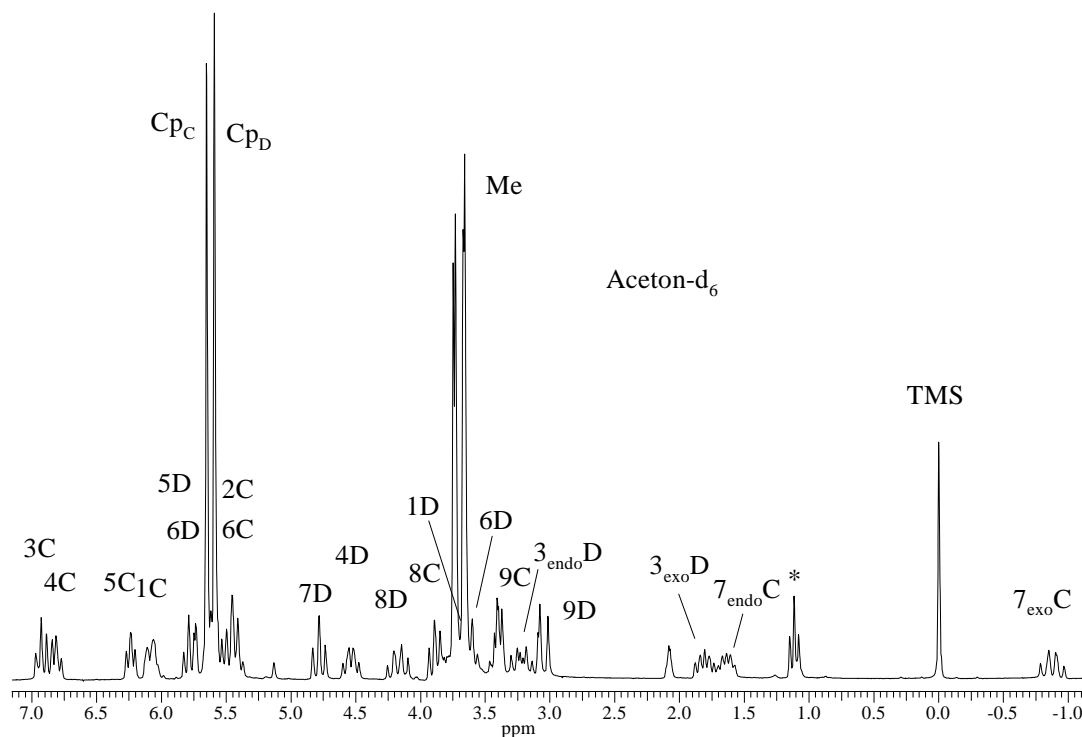


Abb. 23:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Haptomerengemisches 3a in Aceton- $\text{d}_6$  (200 MHz)

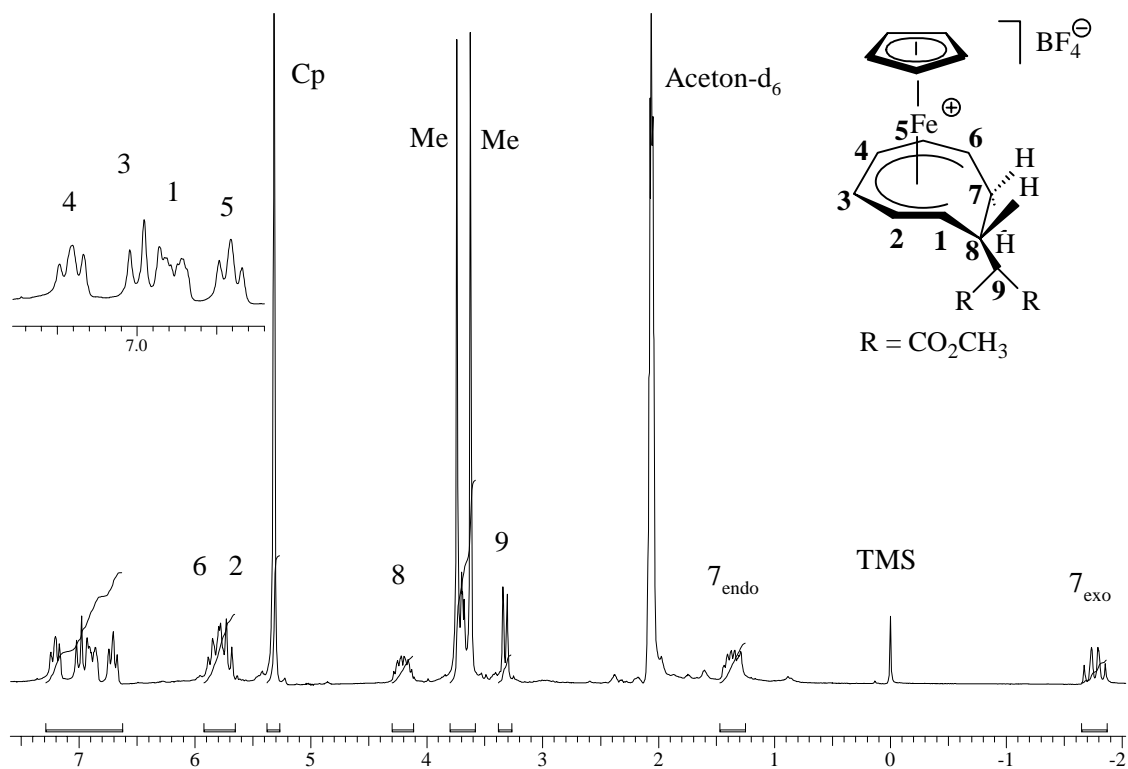


Abb. 24:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **3b** in  $\text{Aceton-d}_6$  (200 MHz)

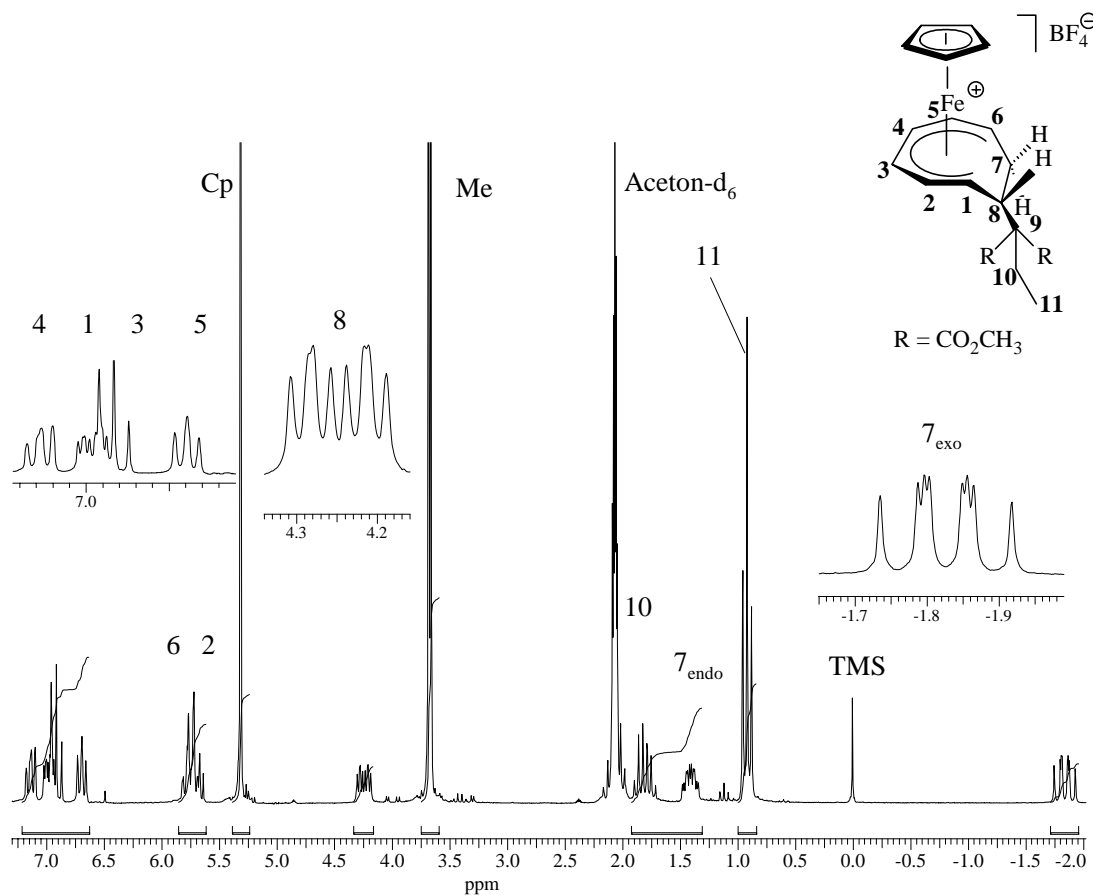


Abb. 25:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **3c** in  $\text{Aceton-d}_6$  (200 MHz)



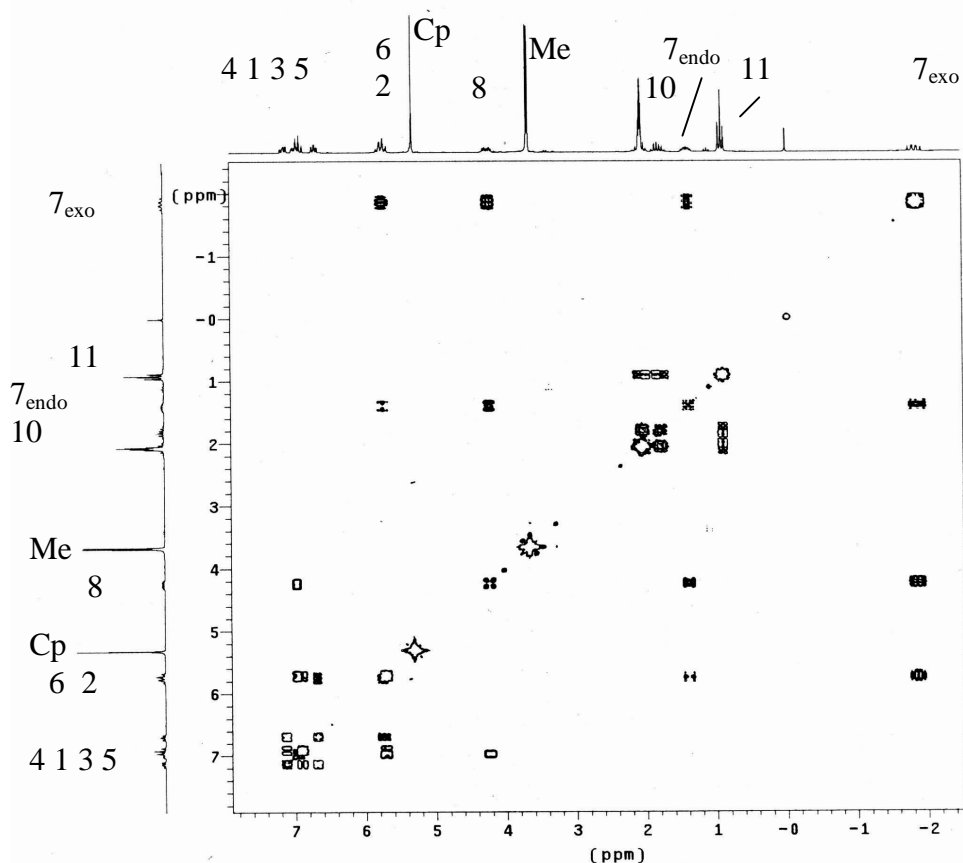


Abb. 26:  $^1\text{H},^1\text{H}$ -COSY-Spektrum der Verbindung 3c in Aceton- $\text{d}_6$

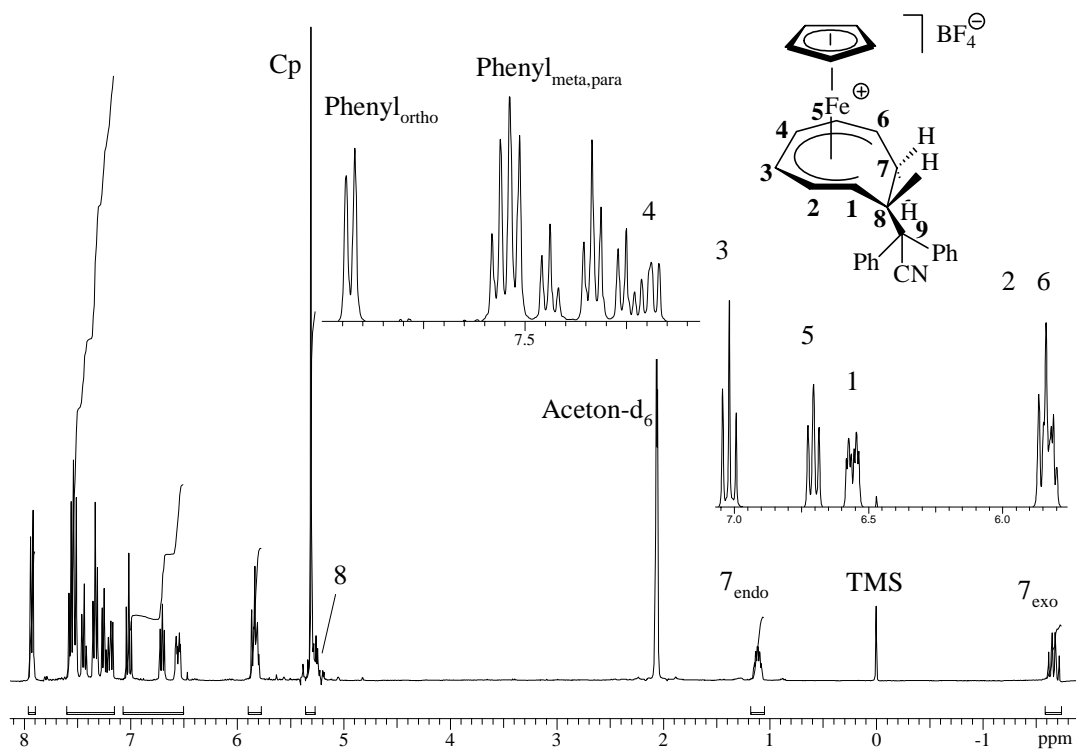


Abb. 27:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung 3d in Aceton- $\text{d}_6$  (360 MHz)

Tabelle 10: <sup>1</sup>H-NMR-Daten der Verbindungen 3a-d in Aceton-d<sub>6</sub>

Cp	H-1	H-2	H-3	H-3	H-4	H-5	H-6	H-7	H-7	H-8	H-8	H-9	H-10	Me	Phenyl- <i>ortho</i>	Phenyl- <i>meta,para</i>
			<i>endo</i>	<i>exo</i>				<i>endo</i>	<i>exo</i>				/			
<b>3a</b> [a]	5.65	6.09	5.45	6.93	-	6.81	6.24	5.45	1.64	-0.87	3.89	3.38	-	3.75,	-	-
<b>C</b>	s	dd	m	t'		dd	dd	m	m	m	m	m		2.66		
<b>D</b>	5.59	3.76	3.58	1.81	3.23	4.53	5.79	5.62	4.78	-	4.18	3.05	-	3.67,	-	-
	s	m	m	m	m	m	m	m	dd		m	d		3.73		
<b>3b</b> [a]	5.32	6.90	5.73	6.98	-	7.20	6.71	5.85	1.33	-1.75	4.21	3.33	-	3.62,	-	-
	s	m	t'	dd		dd	dd	dd	m	m	m	d		3.74		
<b>3c</b> [a]	5.32	6.98	5.73	6.92	-	7.14	6.70	5.73	1.42	-1.84	4.25	-	1.81	3.67,	-	-
	s	dm	m	t'		dd	dd	m	m	ddd	ddd		m	3.69		
													0.92			
													t			
<b>3d</b> [b]	5.31	6.56	5.84	7.02	-	7.20	6.70	5.84	1.12	-1.60	5.27	-	-	-	7.93 d,	7.44 t,
	s	ddd	m	dd		dd	dd	m	m	m	m			-	7.54 m	7.34 dd,
																7.25 t

[a] 200 MHz, [b] 360 MHz

2.4.3  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen

In den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **3b-d** ist eine allgemeine Verschiebung des Cp-Signals zum tieferen Feld beim Übergang vom Neutral- zum kationischen Komplex zu erkennen: Das Cp-Signal des Neutralkomplexes **2l** erscheint bei 77.1 ppm verglichen mit dem Cp-Signal der kationischen Verbindung **3d** bei 83.4 ppm (s. Abbildung 29). Die Signale der Carbonylgruppen von Komplex **3b** und **3c** sind wie üblich im Spektrum deutlich schwächer und liefern wie die beiden Methylgruppen des Dimethylmalonates nur ein gemeinsames Signal und keine zwei wie bei den entsprechenden Neutralverbindungen (s. Abbildung 28).

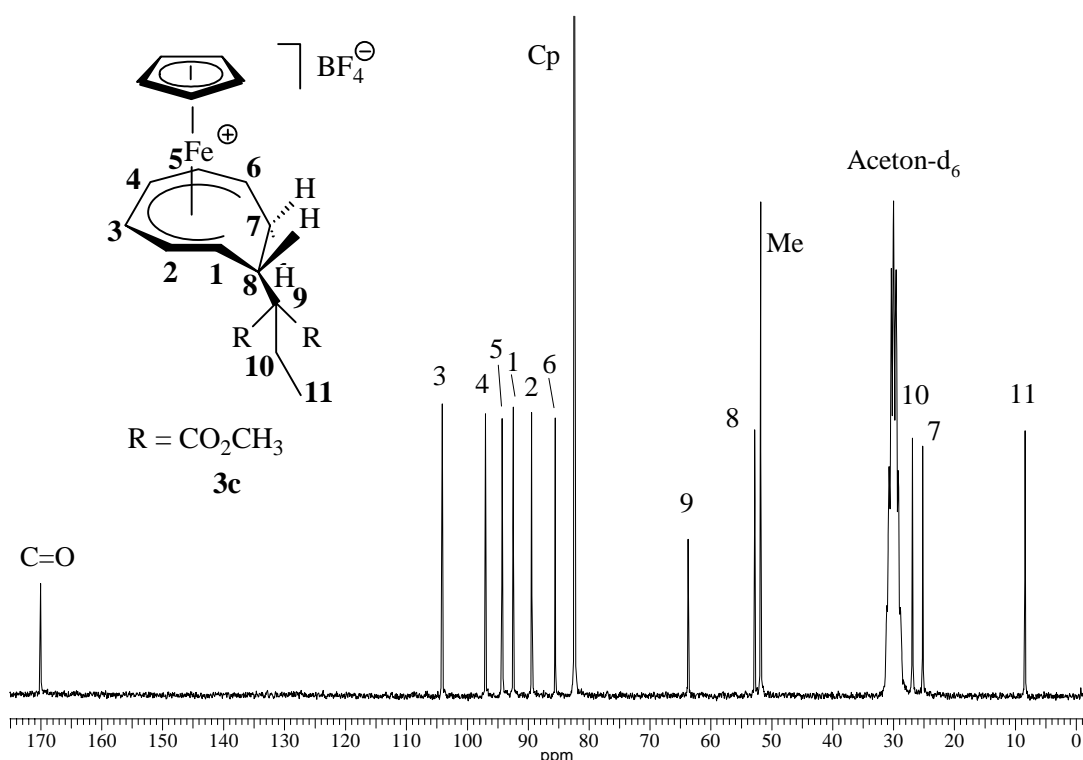


Abb. 28:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **3c** in Aceton- $\text{d}_6$  (50 MHz)

Tabelle 11:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der Verbindungen **3b** und **3c** in Aceton- $\text{d}_6$  (50 MHz)

	Cp	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	Me	C=O
<b>3b</b>	82.9	93.9	89.5	105.4	97.6	95.1	88.0	27.6	51.2	58.2	-	52.7	168.9
<b>3c</b>	82.4	92.4	89.4	104.1	97.0	94.3	85.5	25.2	52.8	63.7	26.9	51.8	170.1

8.4

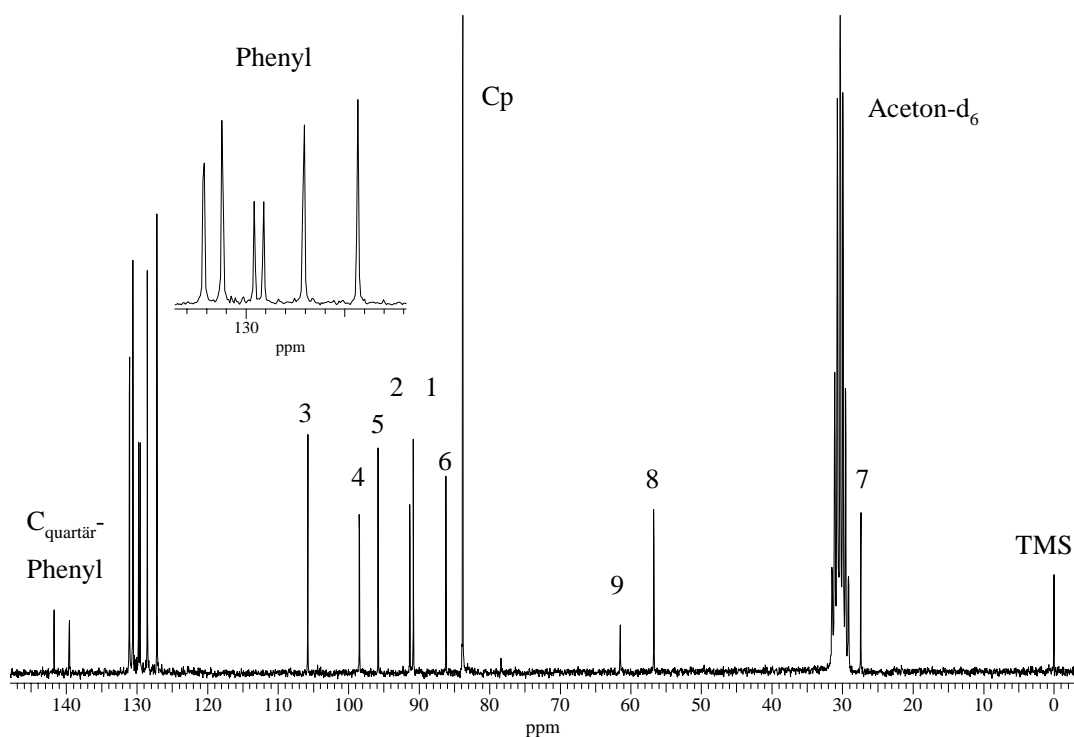
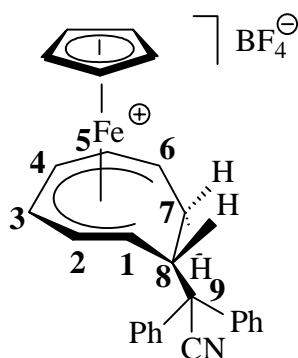


Abb. 29:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **3d** in Aceton- $\text{d}_6$  (50 MHz)

Tabelle 12:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der Verbindung **3d** in Aceton- $\text{d}_6$  (50 MHz)

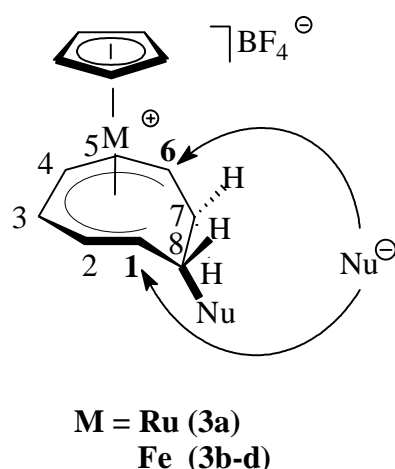
	Cp	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-Phenyl
<b>3d</b>	83.8	90.9	91.3	105.8	98.5	95.9	86.2	27.4	56.8	61.5	127.2, 128.5 129.6, 129.8 130.6, 131.1 139.6, 141.8



**3d**

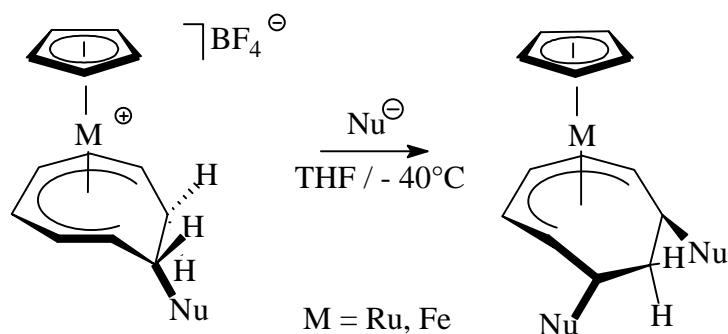
## 2.5 Zweite nukleophile Addition an $[\text{CpM}(\eta^6\text{-C}_8\text{H}_9\text{Nu})]\text{BF}_4$ ( $\text{M} = \text{Ru}, \text{Fe}$ )

Bei der zweiten nukleophilen Addition an die Metall-koordinierte cyclo-C<sub>8</sub>-Einheit entsteht die neutrale Verbindung  $\text{CpM}(\eta^5\text{-C}_8\text{H}_9\text{Nu}_1\text{Nu}_2)$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$ ). Die verwendeten kationischen Komplexe **3a-d** besitzen dafür die gleiche Reaktivität wie die Edukte **1a-c**. Die Addition kann gemäß den *DGM*-Regeln für kinetisch kontrollierte nukleophile Additionen am terminalen Kohlenstoffatom C-1 und C-6 erfolgen. Der sterische Einfluß des Substituenten an Kohlenstoffatom C-8 führt jedoch dazu, daß die zweite nukleophile Addition ausschließlich in Position 6 erfolgt (s. Abbildung 30).



**Abb. 30: Mögliche Positionen für die zweite nukleophile Addition**

Die Reaktionsbedingungen entsprechen denen der ersten nukleophilen Addition (s. Schema 14). Die Produkte können als gelbes (Ruthenium-Verbindung) bzw. orangefarbenes Pulver (Eisen-Verbindungen) isoliert werden. Die Bildung verschiedener Haptomere wird nicht beobachtet.



**Schema 14: Synthese zweifach nukleophil addierter Metall-Komplexe**

### 2.5.1 IR-spektroskopische Untersuchungen

Die IR-spektroskopischen Daten der zweifach nukleophil addierten Komplexe **4b-d** ähneln im wesentlichen ihren analogen einfach addierten Neutralkomplexen **2i**, **2j** und **2l**. Eine Auswahl der charakteristischen IR-Daten für die Verbindungen **4b-d** wird in Tabelle 13 wiedergegeben.

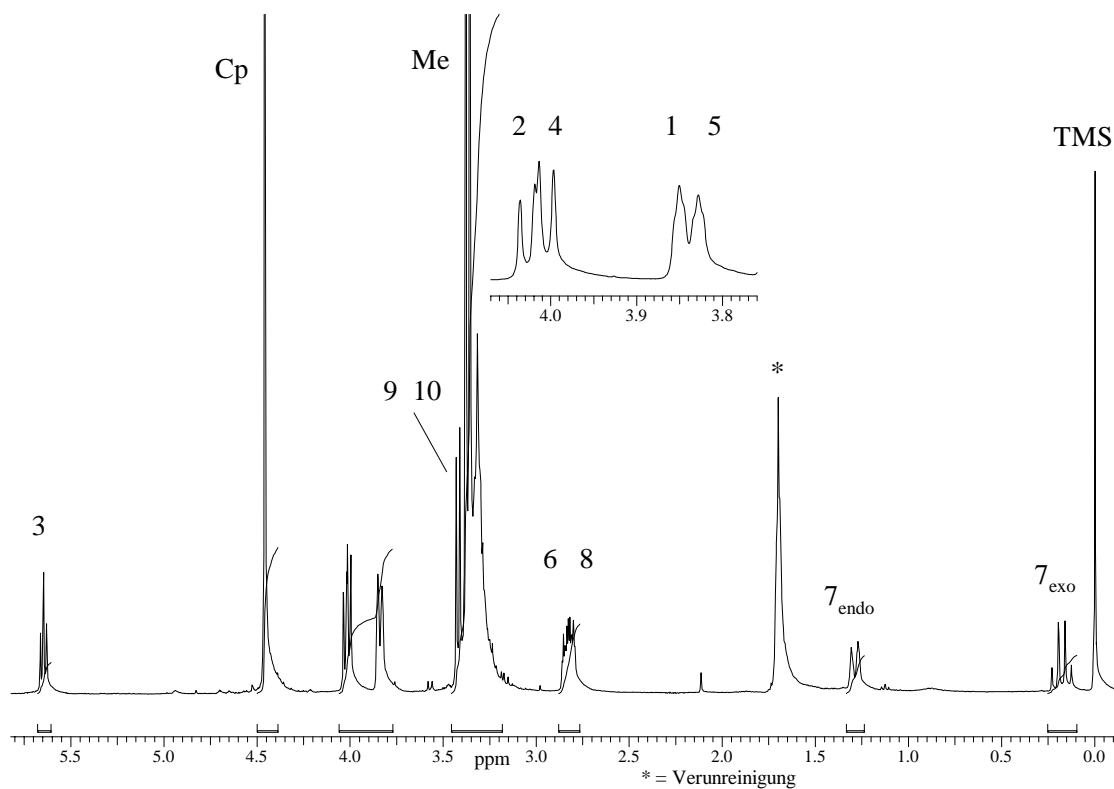
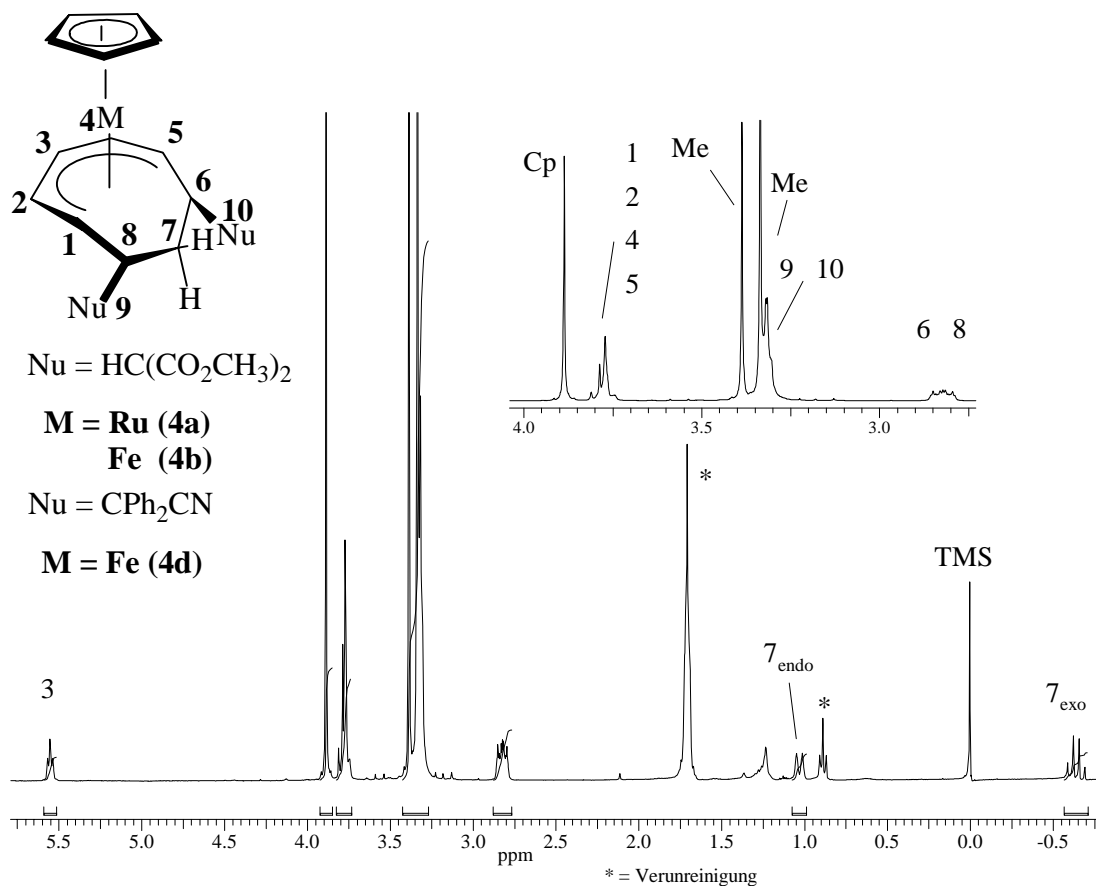
**Tabelle 13: Ausgewählte IR-Daten der Komplexe 4b-d in KBr**

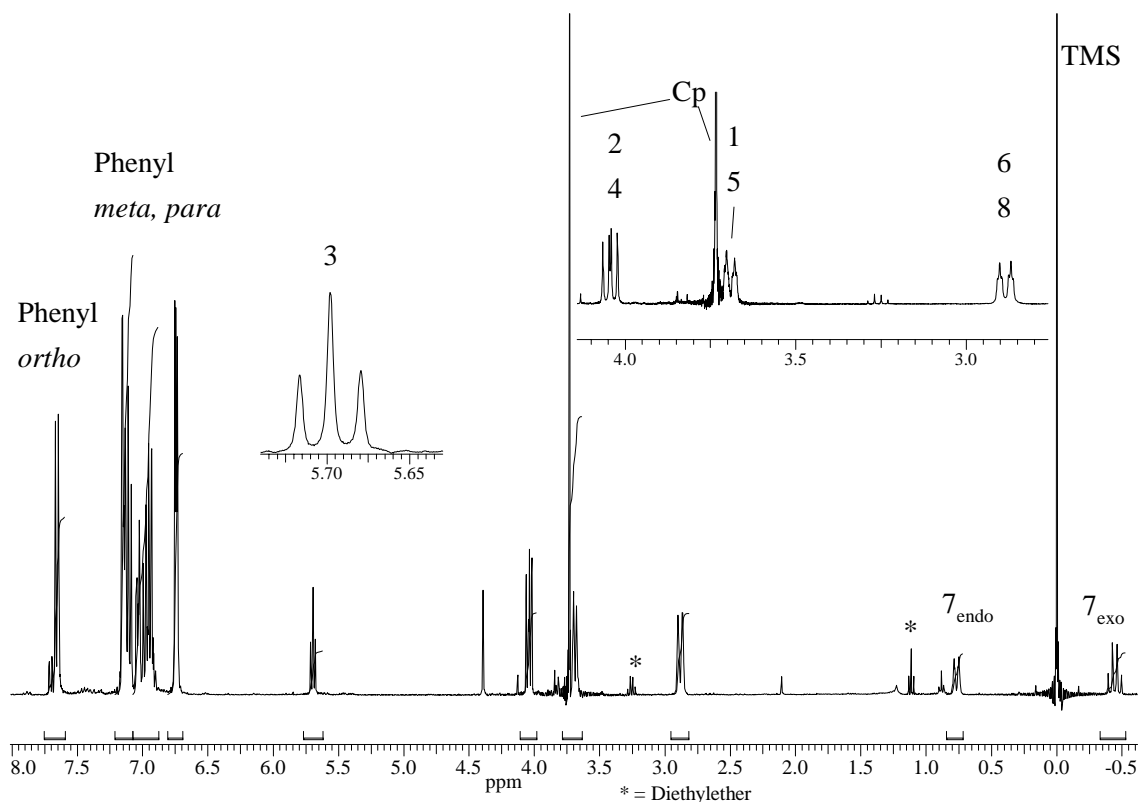
Verbindung	C=O [cm <sup>-1</sup> ]	C-O [cm <sup>-1</sup> ]	Verbindung	C≡N [cm <sup>-1</sup> ]	C=C <sub>Phenyl</sub> [cm <sup>-1</sup> ]	C-H <sub>Phenyl</sub> [cm <sup>-1</sup> ]
<b>4b</b>	1729	1154, 1163, 1191, 1229, 1256	<b>4d</b>	2237	1450, 1493, 1599, 1680	703, 746
<b>4c</b>	1732	1132, 1156, 1238				

### 2.5.2 <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Untersuchungen

Die mit gleichen Nukleophilen addierten Metall-Komplexe **4a**, **4b** und **4d** liefern ähnliche Protonenspektren, so daß sie hier gemeinsam diskutiert werden können.

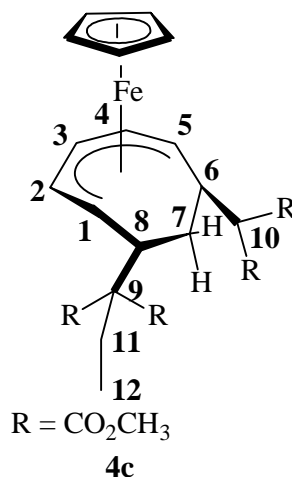
Das <sup>1</sup>NMR-Spektrum von Verbindung **4a** und **4d** (s. Abbildung 31 und 33) liefert für sechs Protonen drei Signale mit der Intensität von zwei Protonen bei 4.01, 3.84, 2.83 und 4.05, 3.69, 2.89 ppm. Für Verbindung **4b** (s. Abbildung 32) finden sich für sechs Protonen lediglich zwei Signale mit der Intensität von vier und zwei Protonen bei 3.78 und 2.83 ppm. Diese geringe Anzahl der Resonanzsignale ist in Übereinstimmung mit der molekularen Symmetrie der Punktgruppe C<sub>s</sub> der mit gleichem Nukleophil addierten Komplexe. Weiterhin findet sich ein hochfeld verschobenes Dublett von Multipletts und ein Multiplett bei 1.29, 0.18 (Verbindung **4a**), 1.03, -0.63 (Verbindung **4b**) und 0.77, -0.42 (Verbindung **4d**), die den Protonen der endocyclischen Methylengruppe des cyclo-C<sub>8</sub>-Liganden zugeordnet werden können. Das am stärksten durch den Elektronenzug des Metallatoms entschirmte Proton 3-H erscheint für alle drei Verbindungen sehr stark tieffeld verschoben als Pseudo-Triplett zwischen 5.5 und 5.7 ppm.

Abb. 31:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung 4a in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (200 MHz)Abb. 32:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung 4b in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (200 MHz)



**Abb. 33:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **4d** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (360 MHz)

Verbindung **4c** wurde durch iterative Addition verschiedener Nukleophile erhalten. Jedes Proton liefert deshalb ein Resonanzsignal im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, was in Einklang mit der molekularen Symmetrie der Punktgruppe  $\text{C}_1$  steht. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **4c** fällt auf, daß die Methylestergruppen vier Singulett-Signale liefern, verglichen mit zwei Signalen für die Komplexe **4a** und **4b**. Weiterhin spalten die beiden diastereotopen Methylenprotonen des Ethyldimethylmalonat-Restes zu zwei Multipllett-Signalen mit unterschiedlicher chemischer Verschiebung bei 2.12 und 2.34 ppm auf. Das  $7_{\text{endo}}$ -Proton bei 1.08 ppm wird von einem Triplett-Signal bei 1.05 ppm der vom Ethyl-Rest stammenden Methylprotonen überlagert.





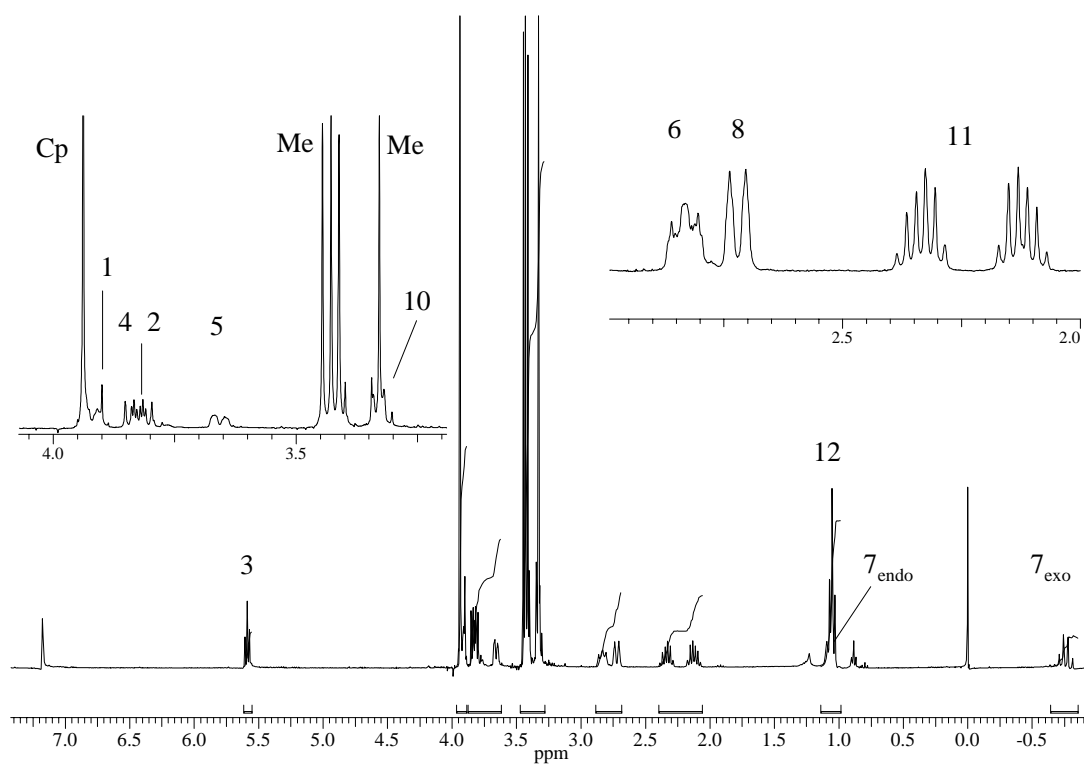


Abb. 34:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung 4c in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (360 MHz)

Tabelle 14:  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen 4a-d in  $\text{C}_6\text{D}_6$ 

Cp	1-H	2-H	3-H	4-H	5-H	6-H	7-H	7-H	8-H	9-H, 10-H	11-H	12-H	Me	Phenyl- <i>ortho</i>	Phenyl- <i>meta,para</i>
<b>4a</b> [a]	4.46 s	3.84 dm	4.01 dd	5.65 t'	3.84 dm	2.83 m	1.29 dm	0.18 m	2.83 m	3.42 d	-	-	3.36, 3.38	-	-
<b>4b</b> [a]	3.89 s	3.78 m	3.78 m	5.55 t'	3.78 m	2.83 m	1.03 d	-0.63 m	2.83 m	3.32 m	-	-	3.32, 3.34	-	-
<b>4c</b> [b]	3.94 s	3.92 m	3.82 dd	5.59 t'	3.66 dm	2.83 m	1.08 m	-0.76 m	2.72 dm	3.34 d	2.12 m	1.05 t	3.45, 3.43, 3.41, 3.33	-	-
<b>4d</b> [b]	3.73 s	3.69 dm	4.05 dd	5.70 t'	3.69 dm	2.89 dm	0.77 dm	-0.42 m	2.89 dm	-	-	-	-	7.66 d	7.15-6.92, 6.75 m

[a] 200 MHz, [b] 360 MHz

2.5.3  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **4b** und **4d** sind durch die molekulare  $C_s$ -Symmetrie der Komplexe von einer geringen Anzahl an Resonanzsignalen für den Cyclooctadienyl-Liganden geprägt. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **4c** ist, bedingt durch die verschiedenen Substituenten, jedem Kohlenstoffatom ein Resonanzsignal zuzuordnen.

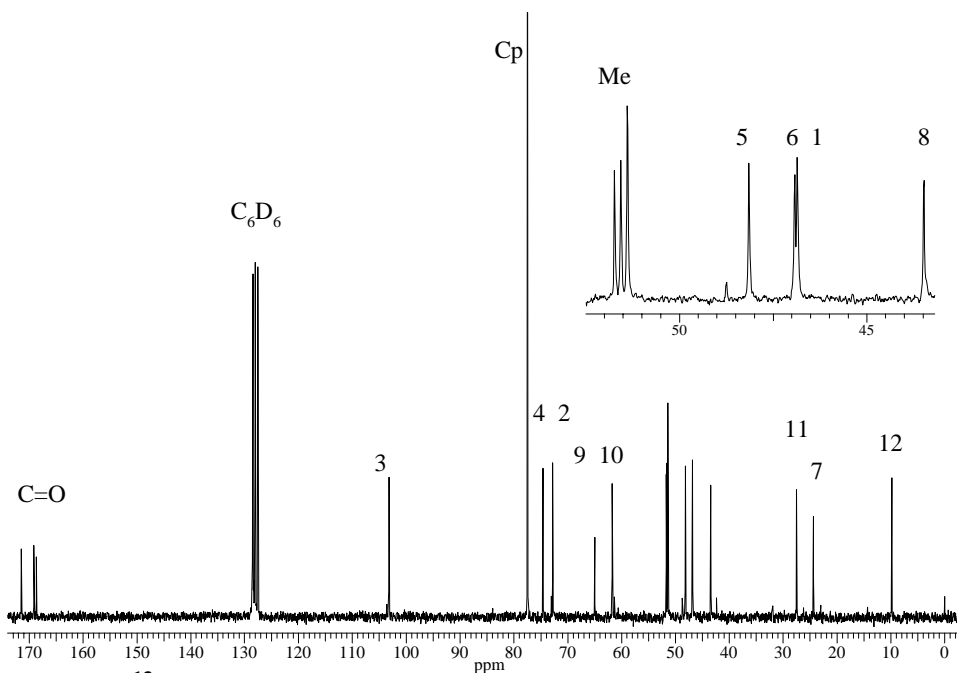


Abb. 35:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **4c** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (50 MHz)

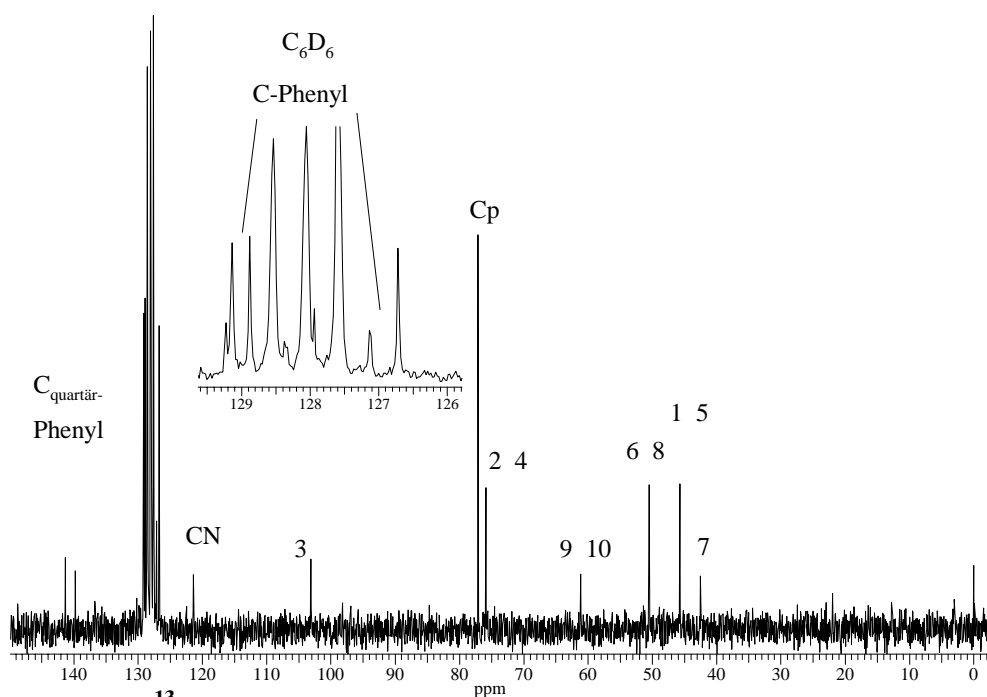


Abb. 36:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **4d** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (50 MHz)

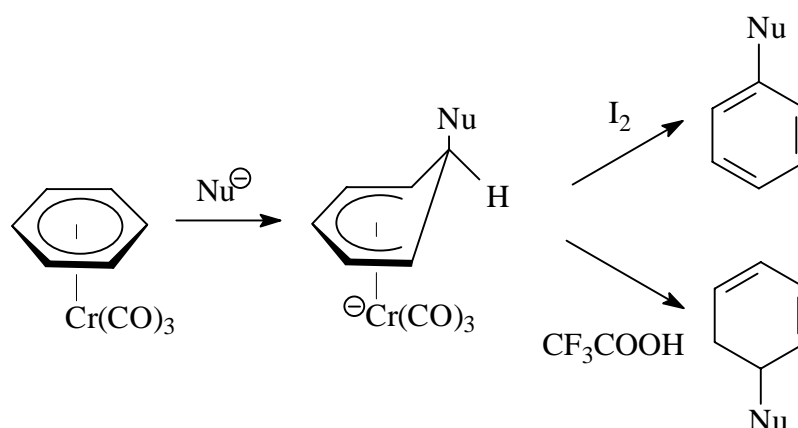
Tabelle 15:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der Verbindungen 4b-d in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (50 MHz)

	Cp	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-11	C-12	C-Phenyl	CN	Me	C=O
										-						
										<b>C-10</b>						
<b>4b</b>	77.5	48.8	73.0	103.6	73.0	48.8	42.4	26.3	42.4	61.3	-	-	-	-	51.6, 51.7	168.7, 169.1
<b>4c</b>	77.5	46.8	72.8	103.2	74.6	48.2	46.9	24.4	43.6	65.0, 61.8	27.5	9.8	-	-	51.4, 51.6, 51.7	168.6, 169.1, 171.4, 171.5
<b>4d</b>	77.1	45.7	75.9	103.1	75.9	45.7	50.5	42.5	50.5	61.1	-	-	126.7, 127.1, 127.6, 128.9, 129.1, 139.8, 141.3	121.3	-	-

## 2.6 Ligandenspaltung

Die organische Synthese bietet ein breites Spektrum von Anwendungen für  $\eta^5$ -Dienyl-Metall-Komplexen wegen ihrer erhöhten Reaktivität gegenüber nukleophilen Reagenzien. Die dabei entstehenden  $\eta^4$ -Dien-Metall-Komplexe können leicht auf oxidativem Wege durch z. B. Trimethylamin-N-oxid<sup>[47]</sup>, Eisen(III)-chlorid<sup>[48]</sup> oder Cer(IV)-ammoniumnitrat<sup>[44,49]</sup> demetalliert werden. Aus diesem Grunde sind bis jetzt auch nur wenige neue Methoden für die Ligandenspaltung aus  $\eta^5$ -Dienyl-Metall-Komplexen entwickelt worden<sup>[50]</sup>.

Eine Reihe verschiedener Demetallierungsreaktionen von anionischen  $\eta^5$ -Cyclohexadienyl- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexen, die sich bei der Umsetzung von  $\eta^6$ -Aren- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexen mit Nukleophilen bilden (s. Schema 15), sind bekannt<sup>[51]</sup>. Die oxidative Spaltung durch Iod führt in diesem Fall zur Bildung eines monosubstituierten Arens, während die Protolyse mit Trifluoressigsäure ein Cyclohexadien-Derivat liefert.

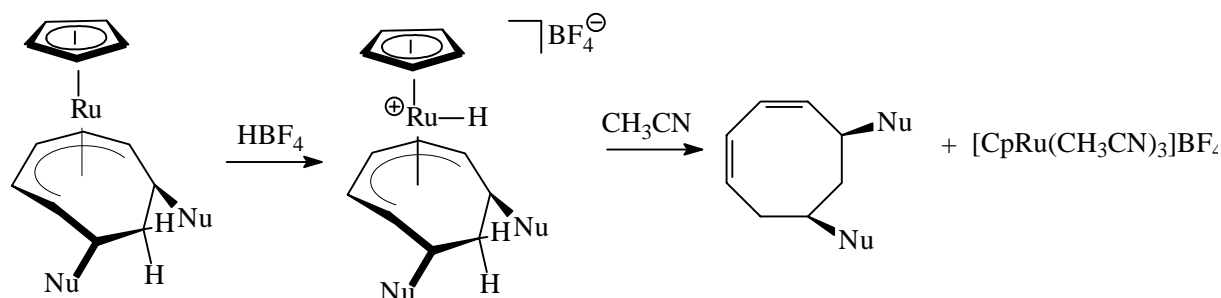


**Schema 15: Ligandenspaltung beim anionischen  $\eta^5$ -Cyclohexadienyl- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplex**

Umfangreichere Untersuchungen zur Ligandenspaltung 6,8-difunktionalisierter Cyclooctadienylkomplexe wurden bereits von *Lange* durchgeführt. Die Abspaltung erfolgte mittels Tetrafluoroborsäure in Anwesenheit eines koordinierenden Lösungsmittels (Acetonitril). Eingesetzt wurden die Komplexe  $\text{CpRu}[\eta^5\text{-C}_8\text{H}_9\{\text{CH}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2\}_2]$  (**4a**),  $\text{CpRu}[\eta^5\text{-C}_8\text{H}_9(\text{CH}_3)_2]$  und  $\text{CpRu}[\eta^5\text{-C}_8\text{H}_9(\text{CH}_3)\text{-(CH}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2)]$ , von denen lediglich Komplex **4a** das gewünschte Abspaltungsprodukt lieferte (s. Schema 16). Reaktionsmechanistische Untersuchungen in Abwesenheit eines koordinierenden Lösungsmittels ergaben, daß bei der Protolyse zuerst ein Hydrido-Metall-Komplex gebildet

## 2. Kapitel

wird, der bei Zugabe des koordinierenden Lösungsmittels Acetonitril über die Stufe eines 16 VE-Komplexes den Liganden abspaltet und Acetonitril als neuen Liganden koordiniert.



**Schema 16: Ligandenspaltung am CpRu[η<sup>5</sup>-C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>{(CH(CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}] (4a)**

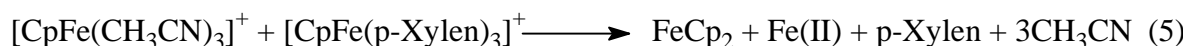
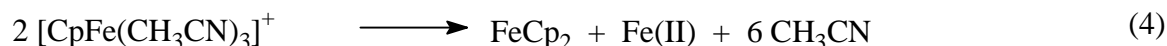
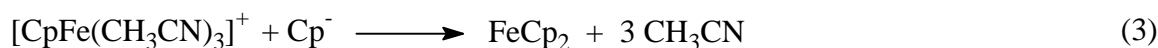
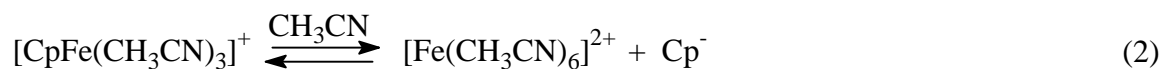
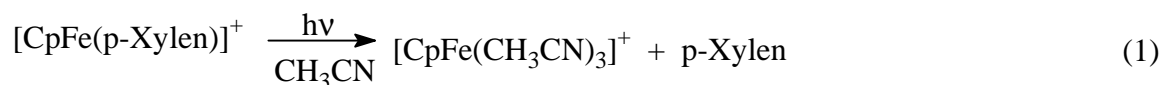
Weiterführende Untersuchungen meinerseits haben gezeigt, daß weder eine Variation der Substituenten noch der angewendeten Reaktionsbedingungen zu einer Abspaltung weiterer Liganden von den entsprechenden Ruthenium-Komplexen führt (s. Kapitel 4.2). Aufgrund der Inertheit der Liganden gegenüber Abspaltung vom Metall als auch der hohen Preise der verwendeten Grundstoffe für die Herstellung des Ruthenium-Eduktes **1a** (s. Tabelle 16), lag eine Untersuchung der Ligandenspaltung bei den entsprechenden Eisen-Verbindungen nahe.

**Tabelle 16: Preise der Grundstoffe für die Synthese der Edukte **1a** und **1c**<sup>[52]</sup>**

[CpRuCOT]PF <sub>6</sub> ( <b>1a</b> )		[CpFeCOT]PF <sub>6</sub> ( <b>1c</b> )	
Verbindung	Preis	Verbindung	Preis
Ruthenium(II)chlorid-hydrat	32.50 DM / 1 g	Ferrocen	0.56 DM / 1 g
1,3-Cyclohexadien	34.55 DM / 5 ml	Benzol	0.28 DM / 5 ml

Die Dekomplexierung des Liganden aus den Eisen-Verbindungen **4b-d** dagegen verläuft ohne Komplikationen (s. Schema 18). Zu einer Lösung von **4b-d** in Acetonitril werden 10 Äquivalente Trifluoressigsäure gegeben und bei Raumtemperatur 3 Stunden gerührt. Die Lösung färbt sich von purpurrot nach hellgelb und ist zum Schluß farblos. Für die Aufarbeitung wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt durch einfache Säulenfiltration von den Eisenfragmenten getrennt. Die Purpurfärbung der Reaktionslösung in Anwesenheit von Acetonitril läßt sich mit der Bildung des Trisacetonitrilkomplexkations erklären, wie es von *Gill* und *Mann* bei der Photolyse von [CpFe(p-Xylen)]PF<sub>6</sub> in Acetonitril gefunden wird<sup>[53]</sup>. Das [CpFe(CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> ist nur bei -40°C stabil und zersetzt sich schnell bei

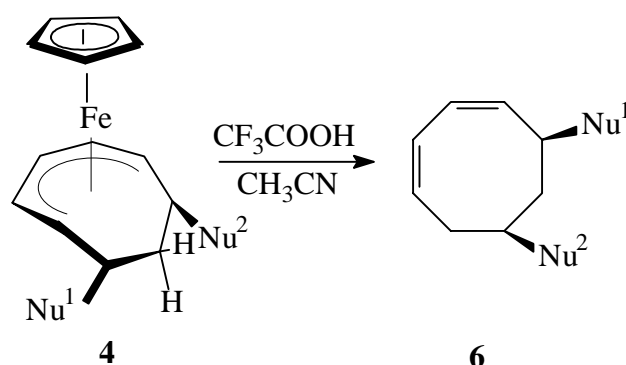
höheren Temperaturen zu Ferrocen und Eisen(II)-Verbindungen. Ein entsprechender Mechanismus ist in Schema 17 wiedergegeben.



**Schema 17: Reaktionsmechanismus der Zersetzung von  $[\text{CpFe}(\text{CH}_3\text{CN})_3]^+$**

Es ist anzunehmen, daß die Triebkraft der Demetallierung die schnelle Zersetzung des Trisacetonitrilkomplexkations bei Raumtemperatur ist. Dies ist in Übereinstimmung mit den Erkenntnissen von *Knölker* et. al., die während photolytischer Ligandabspaltungen an  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplexen herausgefunden haben, daß es bei tiefen Temperaturen zu einer Rück-Komplexierung des abgespaltenen Liganden gegen das koordinierte Acetonitril kommt<sup>[54]</sup>.

Die thermische Stabilität des Ruthenium-Analogons, dem  $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})_3]^+$ , das ständig in Wechselwirkung mit dem abgespaltenen Liganden zu treten vermag, kann als mögliche Erklärung für die fehlgeschlagenen Abspaltungsreaktionen bei den Ruthenium-Verbindungen dienen.



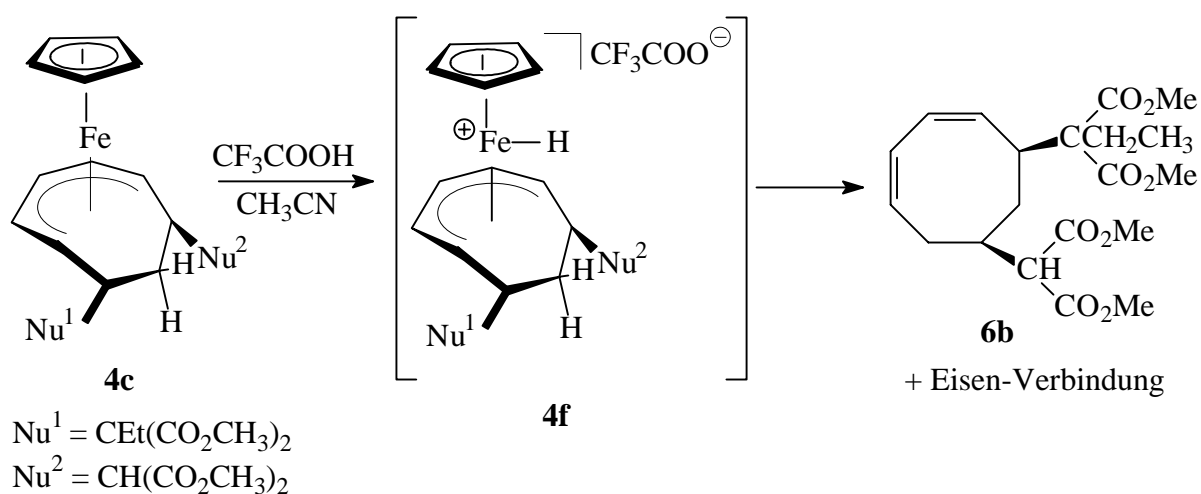
**Schema 18: Ligandabspaltung der zweifach nukleophil addierten Eisenkomplexe**

**Tabelle 17: Übersicht der hergestellten Verbindungen**

Edukt	Produkt	Nu <sup>1</sup>	Nu <sup>2</sup>
<b>4b</b>	<b>6a</b>	CH(CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH(CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
<b>4c</b>	<b>6b</b>	CEt(CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH(CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
<b>4d</b>	<b>6c</b>	CPh <sub>2</sub> CN	CPh <sub>2</sub> CN

2.6.1  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung der Ligandenabspaltung

Bei den Versuchen, die Abspaltung des Liganden aus Verbindung **4c** mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie bei Raumtemperatur zu untersuchen, wurden bedingt durch die Schnelligkeit der Reaktion nur Spektren der Abspaltungsprodukte erhalten. Beginnt man die Messung dagegen bei  $-30^\circ\text{C}$  und erhöht langsam die Temperatur, so kann als Intermediat ein Hydrido-Eisen-Komplex **4f** nachgewiesen werden (s. Schema 19). Ein Trisacetonitrilkomplexkation, wie es *Gill* und *Mann* gefunden haben, wurde dagegen nicht beobachtet.



**Schema 19: Ligandenabspaltung von Verbindung 4c mit einem Hydrido-Eisen-Komplex 4f als Intermediat**

Die in Abbildung 37 dargestellten  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zeigen den Verlauf der Abspaltung. Die Verbindung **4c** ist der besseren Vergleichbarkeit wegen nochmals in  $\text{CD}_3\text{CN}$  vermessen worden. Anschließend wurde eine Probe von **4c** in  $\text{CD}_3\text{CN}$  unter Stickstoffatmosphäre vorbereitet, eingefroren, mit 2 Tropfen Trifluoressigsäure (TFA) versetzt und abgeschmolzen, um den Zutritt von Luftsauerstoff zu verhindern. Die Probe wurde sofort vermessen. Die Meßreihe startete bei  $-30^\circ\text{C}$ , es wurde jeweils nach 10 Minuten die Temperatur um  $5^\circ\text{C}$  erhöht und alle 10 Minuten eine Messung durchgeführt. In Abbildung 37B ist das Spektrum der ersten Messung dieser Meßreihe wiedergegeben. Die Zuordnung der Signale erfolgt anhand eines  $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY-Spektrums (s. Abbildung 38), daß in einer zweiten Messung ausschließlich bei  $-30^\circ\text{C}$  aufgenommen wurde. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **4f** erkennt man bei 5.12 ppm ein vom Cyclopentadienyl-Liganden stammendes Singulett-Signal, dessen chemische Verschiebung der kationischer CpFe-Verbindungen entspricht.



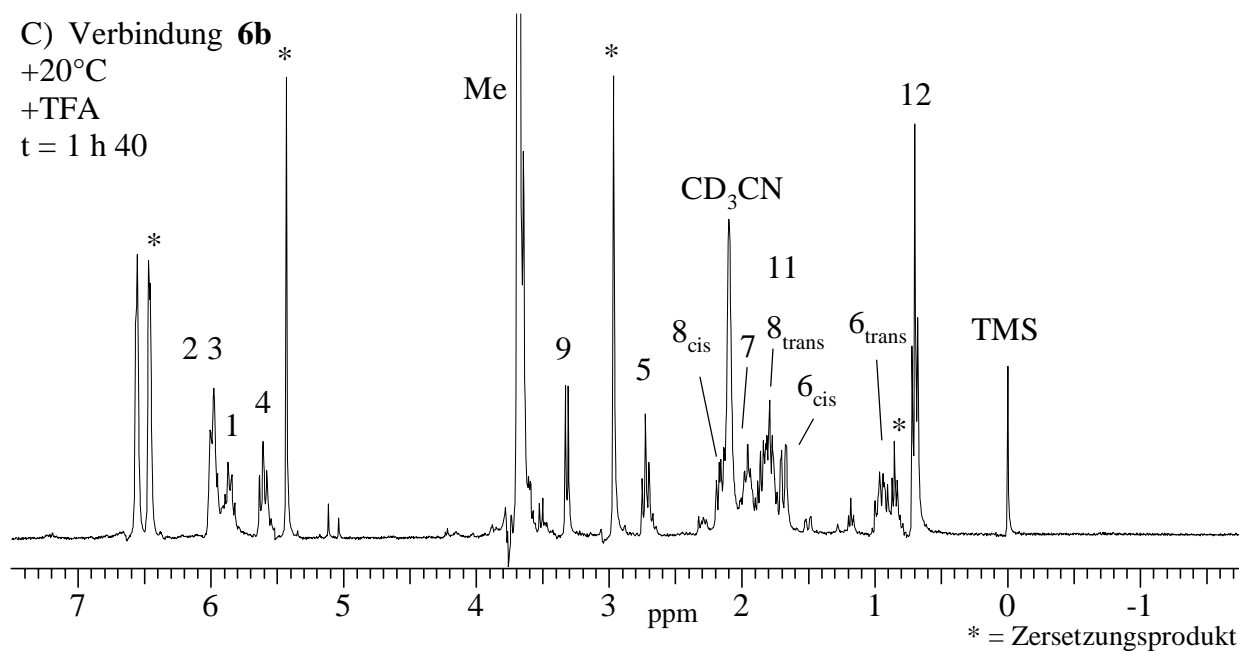
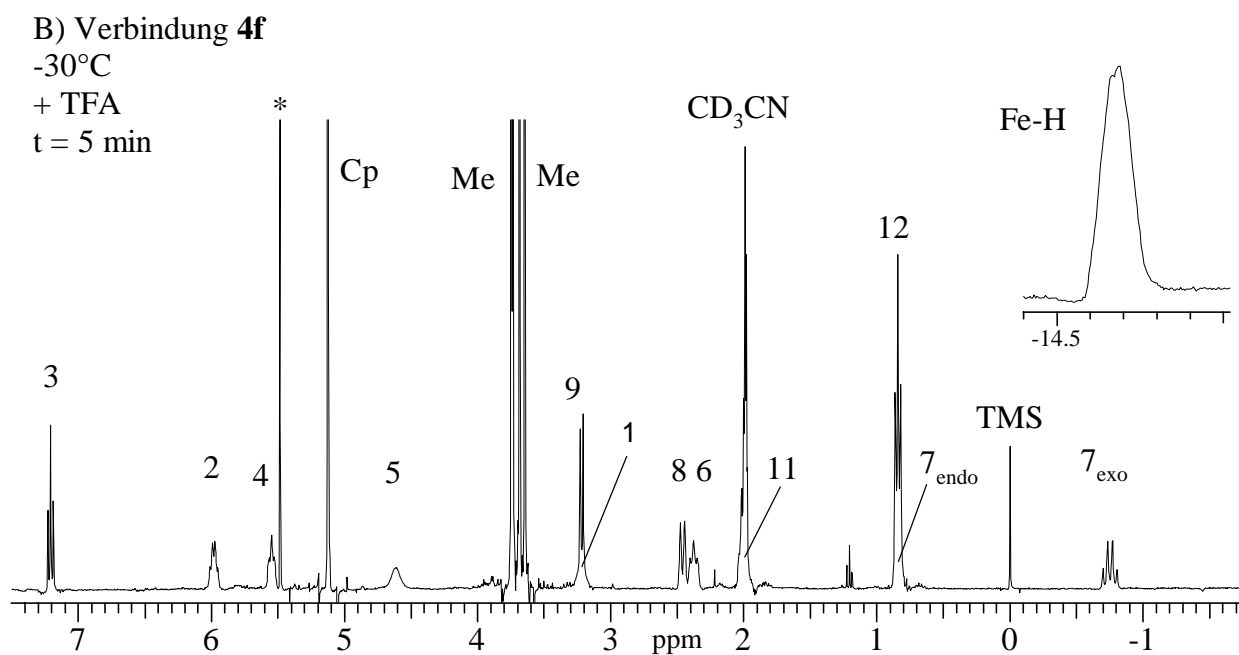
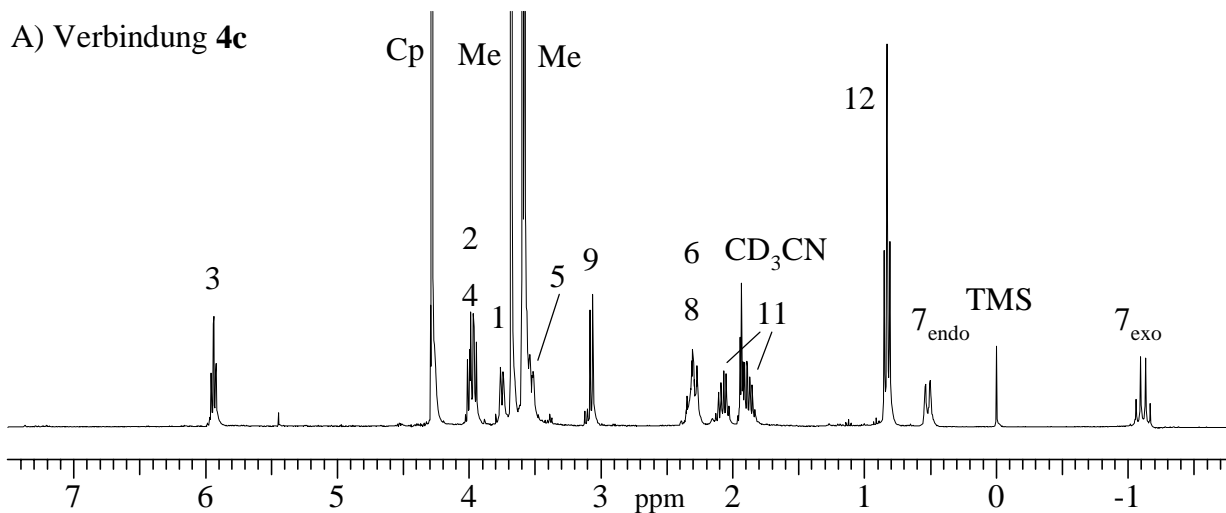
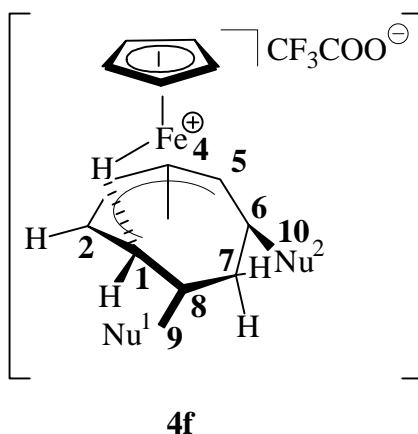


Abb. 37:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **4c**, **4f** und **6b** in  $\text{CD}_3\text{CN}$  (360 MHz)

## 2. Kapitel

Weiterhin findet sich im Spektrum ein sehr breites Dublett bei  $-14.64$  ppm, das typisch für eine Hydrido-Eisenfunktion ist. Diese Zuordnung stimmt mit anderen Hydrido-Eisen-Komplexen wie  $(\text{CO})(\text{NO})(\text{L}_2)\text{FeH}$  ( $\text{L} = \text{PR}_3$ )<sup>[55]</sup> oder  $(\text{CO})_4\text{FeH}_2$ <sup>[31c]</sup> überein. Eine besonders starke Tieffeldverschiebung erfahren die Protonen 2-H, 3-H, 4-H und 5-H, die an ein metallkoordiniertes C-Atom gebunden sind. Proton 2-H liefert ein dd-Aufspaltungsmuster bei 5.98 ppm und ist damit um 2.06 ppm am weitesten zum tiefen Feld verschoben, verglichen mit der Neutral-Verbindung **4c**. Auffallend ist in diesem Zusammenhang die Hochfeldverschiebung von Proton 1-H, das bei 3.21 ppm mit dem Dublett-Signal von Proton 10-H zusammenfällt. Das Resonanzsignal von Proton 1-H erscheint im Vergleich zu **4c** um 0.72 ppm weiter hochfeld verschoben, was sich zwanglos mit den „agostischen“ Wechselwirkungen zwischen C-1 und dem hydridischen Proton, sowie der damit verbundenen Änderung der Hybridisierung des Kohlenstoffatoms C-1 von  $\text{sp}^2$  zu  $\text{sp}^3$  erklären läßt. Weitere Untersuchungen mittels  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -NMR-Korrelationspektroskopie (s. Abbildung 38) zeigen, daß es eine Kopplung zwischen Proton 1-H und 2-H und dem metallgebundenen Proton gibt.



**Tabelle 18:  $^1\text{H}$ -NMR-Daten der Verbindung **4f** in  $\text{CD}_3\text{CN}$  (360 MHz)**

Zuordnung	$\delta$ [ppm]	Zuordnung	$\delta$ [ppm]	Zuordnung	$\delta$ [ppm]
Cp (s)	5.12	6-H (m)	2.38	12-H (t)	0.84
1-H (m)	3.21	7 <sub>endo</sub> -H (m)	0.85	Fe-H (brd)	-14.64
2-H (dd)	5.98	7 <sub>exo</sub> -H (m)	-0.75	Me	3.65,
3-H (dd)	7.21	8-H (d)	2.46		3.68,
4-H (t')	5.55	10-H (d)	3.22		3.74,
5-H (brs)	4.61	11-H (m)	2.00		3.75

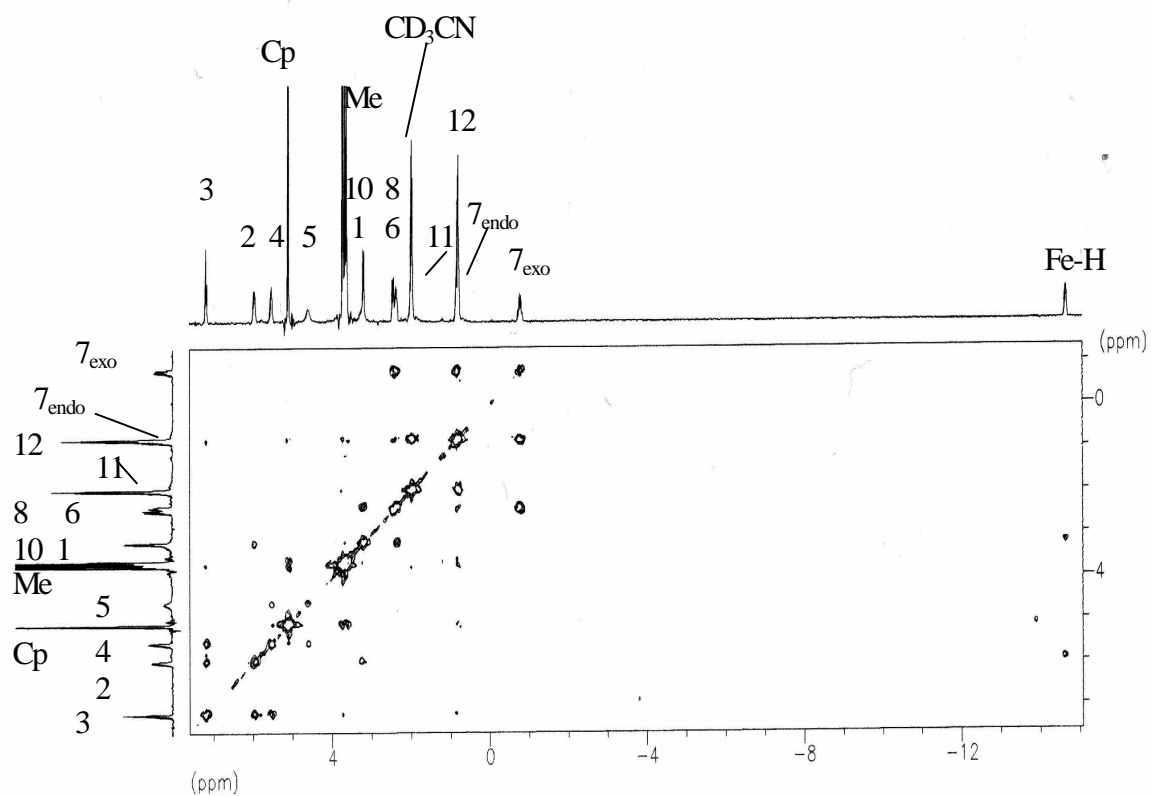
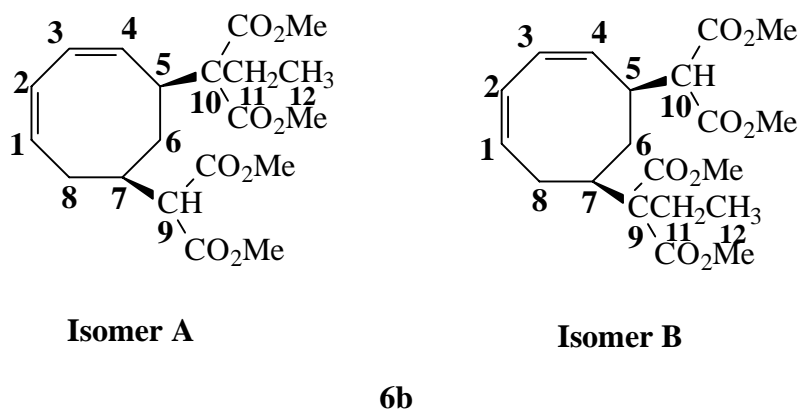


Abb. 38:  $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY-Spektrum des Intermediats **4f** in  $\text{CD}_3\text{CN}$  (360 MHz) bei  $-30^\circ\text{C}$

### 2.6.2 $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen der *cis*-5,7-disubstituierten Cycloocta-1,3-diene

Die Auswertung der  $^1\text{H}$ -NMR-Daten der abgespaltenen Verbindungen **6b** und **6c** erfolgt mittels der schon bekannten Verbindung **6a**, durch spektroskopische Daten einfach 5-substituierter Cycloocta-1,3-diene<sup>[56]</sup>, sowie durch  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -Korrelations- und APT(Attached-Proton-Test)-Spektren.

In dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **6b** liegen zwischen 5.5 und 6.0 ppm die für Cyclooctadiene typischen Resonanzsignale der olefinischen Protonen 1-H bis 4-H. Für die inneren Protonen 2-H und 3-H der beiden Doppelbindungen erscheinen die Signale am weitesten tieffeldverschoben als Multiplett bei 5.98 ppm. Es folgt das Proton 1-H als ddd-Muster bei 5.86 ppm, und das Proton 4-H als Dublett vom Dublett bei 5.59 ppm. Charakteristisch für aliphatische Ringprotonen erscheinen die Signale der Protonen 6-H, 7-H und 8-H zwischen 0.8 und 2.3 ppm. Bedingt durch den negativen induktiven Effekt der benachbarten Doppelbindung erscheint Proton 5-H von Isomer A als Triplet bei 2.76 ppm.



**Abb. 39: Isoliertes Haupt-Isomer A und Neben-Isomer B von Verbindung 6b nach der Abspaltungsreaktion**

Generell sollten bei der Abspaltung eines gemischt substituierten Cyclooctadiens zwei verschiedene Isomere auftreten können (s. Abbildung 39). Aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der mit zwei Dimethylmalonat-Gruppen substituierten Verbindung **6a** (s. Abbildung 40) ist zu entnehmen, daß das Proton 10-H der Malonat-Gruppe, die sich direkt benachbart zur Doppelbindung befindet, ein Dublett bei 3.46 ppm liefert. Das Proton 9-H der weiter von der Doppelbindung entfernten Malonat-Gruppe erscheint als Dublett bei 3.31 ppm. In dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **6b** erscheint ein Dublett mit der Intensität eines Protons bei 3.31 ppm, das Proton 9-H zugeordnet werden kann. Daraus folgt, das Isomer A als Hauptprodukt bei der

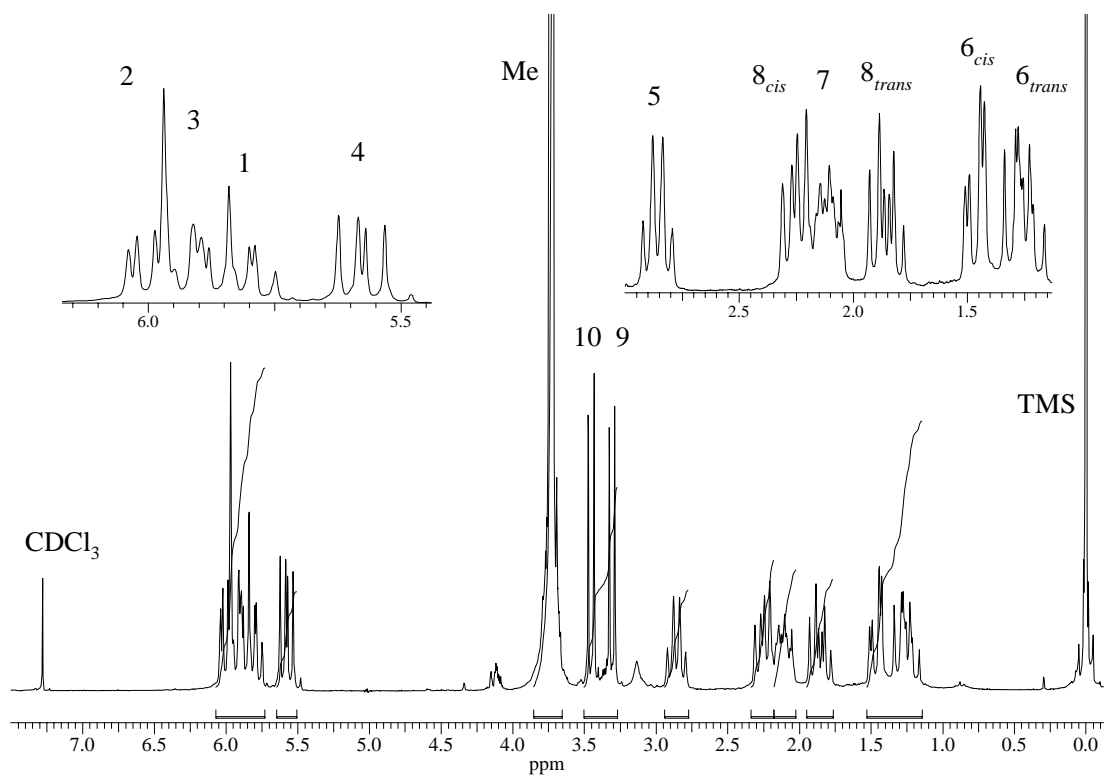


Abb. 40:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung 6a in  $\text{CDCl}_3$  (200 MHz)

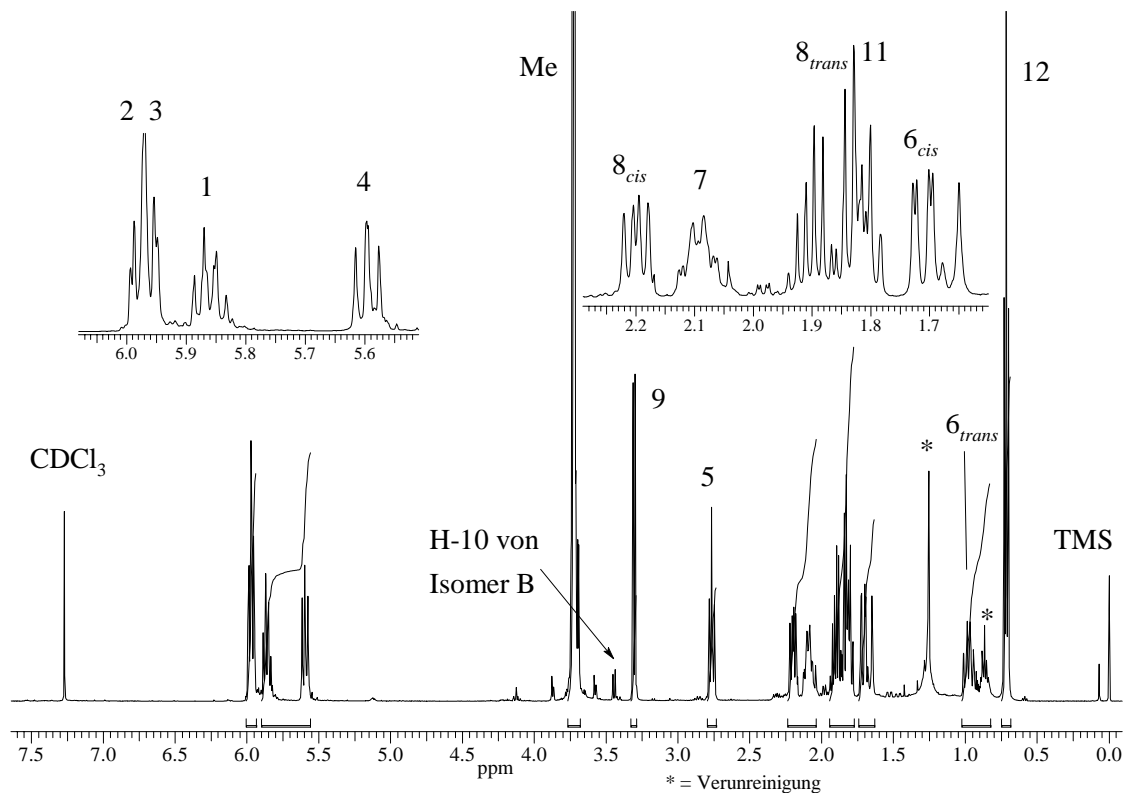


Abb. 41:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung 6b in  $\text{CDCl}_3$  (400 MHz)

## 2. Kapitel

Abspaltung entstanden ist. Mit einem zwölftel der Intensität eines Protons erscheint ein Dublett bei 3.44 ppm, das Proton 10-H von Isomer B zugeordnet werden kann. Das Verhältnis von Isomer A zu Isomer B beträgt demnach 12 zu 1. Folglich verläuft die Synthese *cis*-5,7-disubstituierter Cycloocta-1,3-diene nicht nur stereoselektiv bezüglich der *cis*-Stellung beider Substituenten zueinander, sondern auch regioselektiv bei Verwendung sterisch unterschiedlich anspruchsvoller Nucleophile. Es wird sich bei den Synthesen bevorzugt das Produkt bilden, bei denen der größere Substituent die Position benachbart zur Doppelbindung einnimmt.

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **6c** (s. Abbildung 42) zeigt dieselbe Abfolge der Resonanzsignale der olefinischen Protonen im Bereich von 5.6 bis 6.2 ppm, sowie der aliphatischen Ringprotonen von 1.3 bis 2.5 ppm wie **6a** und **6b**. Typisch für Verbindung **6c** sind die Signale der Phenyl-Reste von 7.1 bis 7.5 ppm.

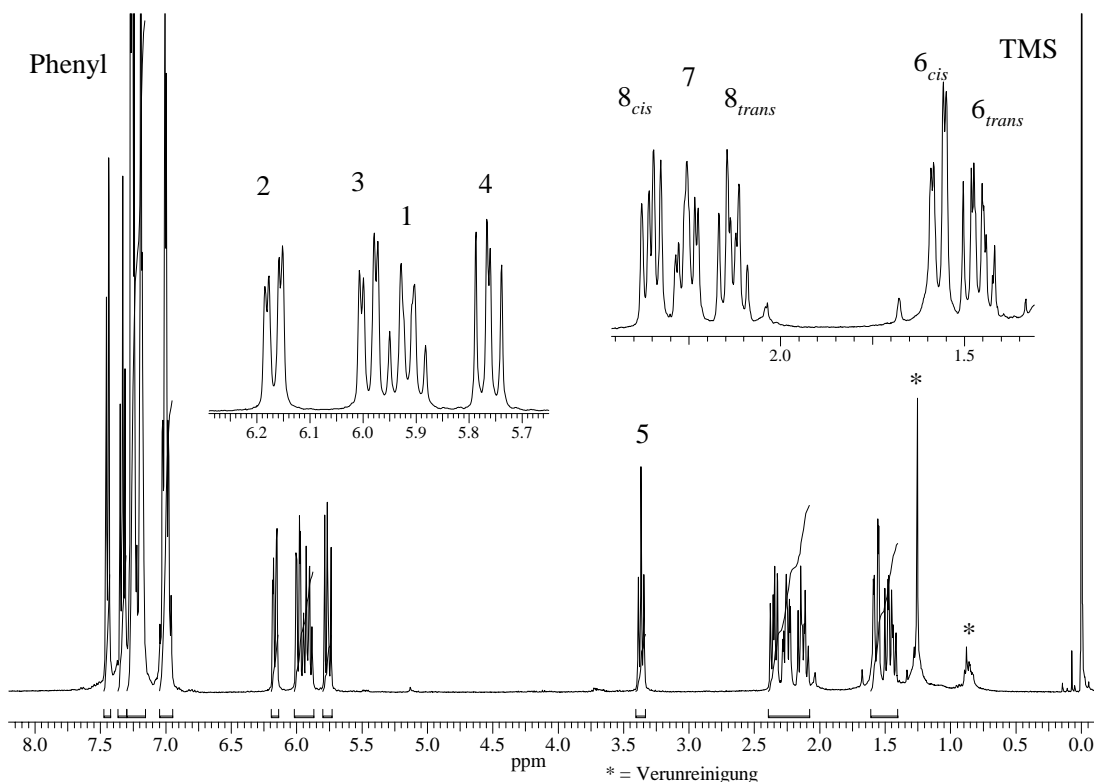


Abb. 42:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **6c** in  $\text{CDCl}_3$  (400 MHz)

Tabelle 19: <sup>1</sup>H-NMR-Daten der Verbindungen 6a-b in CDCl<sub>3</sub>

	1-H	2-H	3-H	4-H	5-H	6-H	6-H	7-H	8-H	8-H	9-H/ 10-H	11-H	12-H	Me	Phenyl- <i>ortho</i>	Phenyl- <i>meta,para</i>
<b>6a</b> [a]	5.80 dd	6.01 dd	5.91 m	5.58 dd	2.86 m	1.46 dd	<i>cis</i> dd	2.11 m	2.26 dd	1.86 ddd	3.31 d 3.46 d	-	-	3.72, 3.73, 3.74, 3.75	-	-
<b>6b</b> [b]	5.86 ddd	5.98 m	5.98 m	5.59 dd	2.76 t'	1.71 dd	<i>cis</i> dd	2.10 m	2.20 dd	1.86 m	3.31 d	1.86 m	0.71 t	3.71, 3.72, 3.73	-	-
<b>6c</b> [b]	5.92 ddd	6.17 dd	5.99 dd	5.77 dd	3.37 t'	1.57 dd	<i>cis</i> dd	2.26 ddd	2.36 dd	2.13 dd	-	-	-	-	7.45 d	7.33 t, 7.25 m, 7.19 m, 7.00 m

[a] 200 MHz, [b] 400 MHz

### 2.6.3 $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen der *cis*-5,7-disubstituierten Cycloocta-1,3-diene

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **6b** und **6c** (s. Abbildung 43 und 44) zeigen für jedes C-Atom des cyclo- $\text{C}_8$ -Ringes ein Signal. Die Resonanzlinien der olefinischen Kohlenstoffatome finden sich bei 127 bis 135 ppm und die Signale der aliphatischen Kohlenstoffatome des cyclo- $\text{C}_8$ -Ringes bei 25 bis 65 ppm.

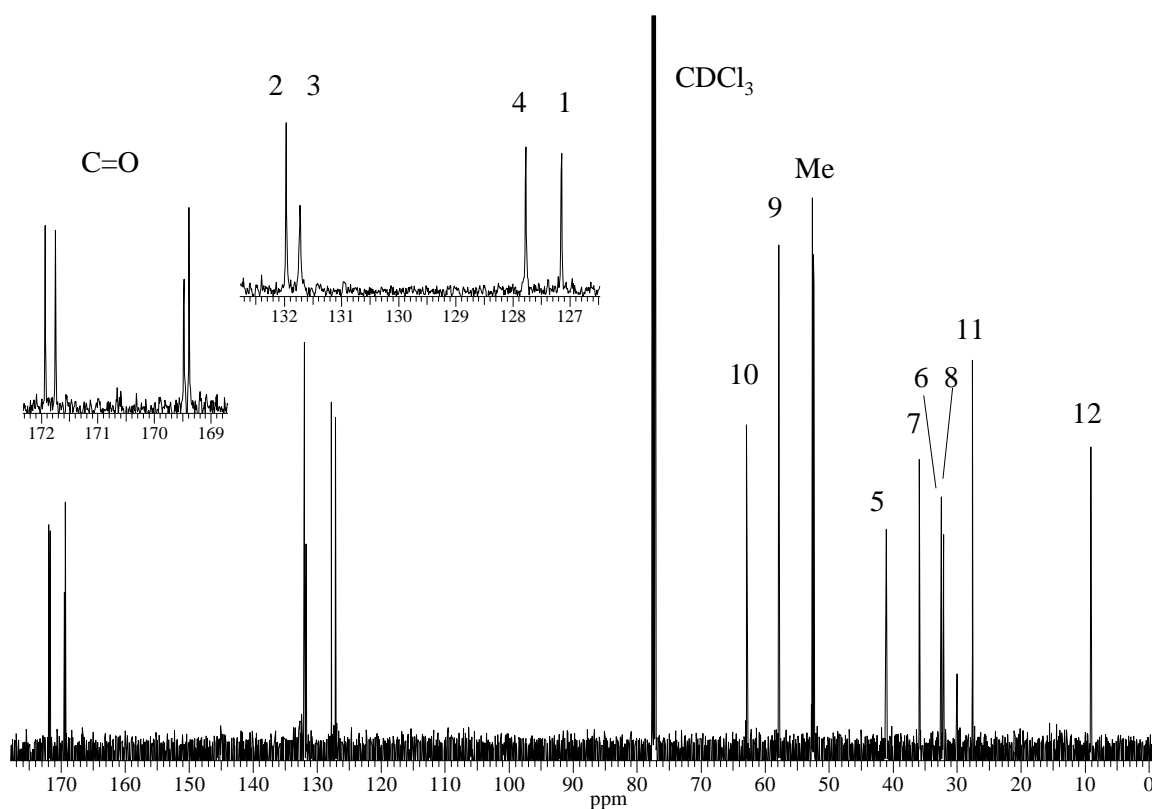


Abb. 43:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **6b** in  $\text{CDCl}_3$  (400 MHz)

Tabelle 20:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der Verbindung **6b** in  $\text{CDCl}_3$  (400 MHz)

Zuordnung	$\delta$ [ppm]	Zuordnung	$\delta$ [ppm]	Zuordnung	$\delta$ [ppm]
C-1	127.2	C-7	35.9	Me	52.4, 52.5,
C-2	132.0	C-8	32.1		52.7, 52.8
C-3	131.7	C-9	57.8	C=O	169.4, 169.5,
C-4	127.8	C-10	62.9		171.8, 171.9
C-5	41.1	C-11	27.6		
C-6	32.5	C-12	9.1		



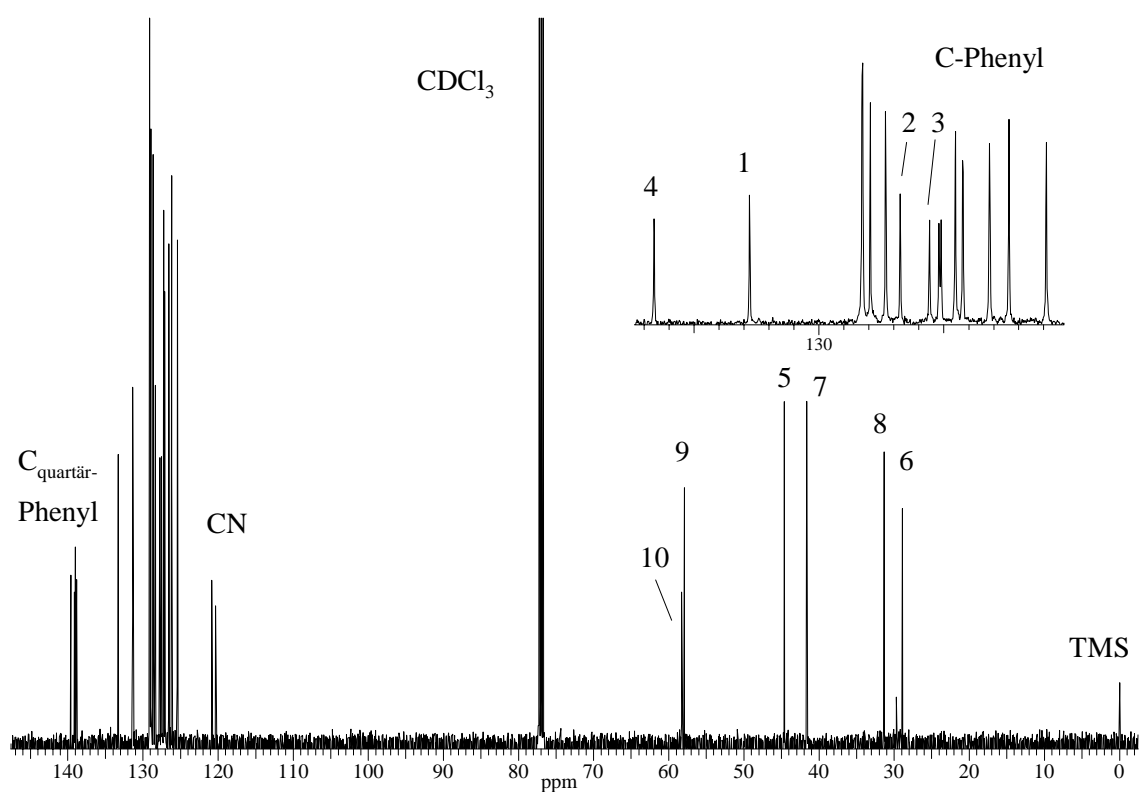


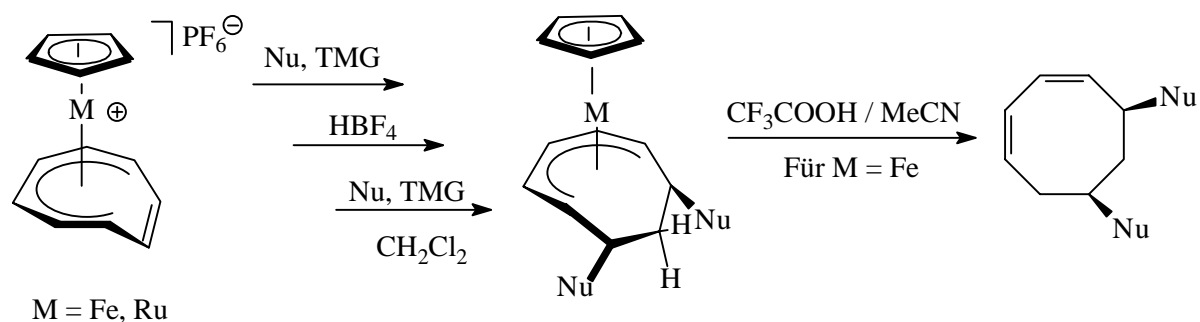
Abb. 44:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **6c** in  $\text{CDCl}_3$  (400 MHz)

Tabelle 21:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der Verbindung **6c** in  $\text{CDCl}_3$  (400 MHz)

Zuordnung	$\delta$ [ppm]	Zuordnung	$\delta$ [ppm]	Zuordnung	$\delta$ [ppm]
C-1	131.4	C-7	41.7	Phenyl	125.4, 126.2,
C-2	127.8	C-8	31.4		126.6, 127.1,
C-3	128.4	C-9	58.0,		127.3, 127.5,
C-4	133.3	C-10	58.3		127.6, 128.7,
C-5	44.6	CN	120.3,		129.0, 129.1,
C-6	28.9		120.8		138.9, 139.0,
					139.2, 139.6

## 2.7 Eintopfreaktionen für die vereinfachte Synthese *cis*-5,7-disubstituierter Cycloocta-1,3-diene

Die stereoselektive Derivatisierung von Metall-koordiniertem Cyclooctatetraen durch iterative nukleophile Additionen ist mit der in Kapitel 2.6 vorgestellten Ligandabspaltung zu einem nützlichen Synthesewerkzeug für die Darstellung von *cis*-5,7-disubstituierten Cyclooctadienen geworden. Für den präparativ arbeitenden Organiker ist jedoch zusätzlich zur Ausbeute einer Darstellungsmethode auch deren Arbeitsaufwand von Bedeutung. Unter diesem Aspekt wurde versucht, die Synthese der zweifach nukleophil addierten Metall-Komplexe in einer Art Eintopfreaktion durchzuführen. Um eine Aufarbeitung nach jedem Reaktionsschritt zu umgehen, wurde als Base N,N,N',N'-Tetramethylguanidin (TMG) eingesetzt.



**Schema 20: Vereinfachte Variante zur Synthese *cis*-5,7-disubstituierter Cycloocta-1,3-diene**

eingesetzt (s. Kapitel 3.5). Für die erste nukleophile Addition wird der kationische Metall-Komplex **1a** oder **1c**, Nukleophil und TMG in Dichlormethan gelöst und bei Raumtemperatur gerührt (s. Schema 20). Nach entsprechender Reaktionsdauer wird die Reaktionsmischung auf  $-78^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und gerade soviel Tetrafluoroborsäure zugegeben, bis die Lösung leicht sauer reagiert. Nach 30 Minuten wird auf Raumtemperatur erwärmt und erneut Nukleophil und Amin im Überschuß zugefügt. Anschließend wird die Lösung eingeeengt und zur Ligandabspaltung mit Acetonitril und Trifluoressigsäure versetzt. In Tabelle 22 sind die Ausbeuten für einige Umsetzungen mit Natriumhydrid sowie TMG als Basen angegeben. Die Gesamtausbeute für die Darstellung zweifach nukleophil addierter Metall-Komplexe (Nu = Dimethylmalonat) liegt mit TMG als Base bei 49 % (M = Ru), 64 % (M = Fe), bzw. mit Natriumhydrid bei 52 % (M = Ru), 66 % (M = Fe). Beide Varianten liefern annähernd gleiche Ausbeuten, nur ist bei der Umsetzung mit Natriumhydrid nach jedem Reaktionsschritt eine Aufarbeitung des Produktes erforderlich, während bei Verwendung von TMG als Base eine Aufreinigung des Zwischenproduktes entfällt.

Tabelle 22: Ausbeuten nukleophiler Additionen durch Einsatz verschiedener Basen

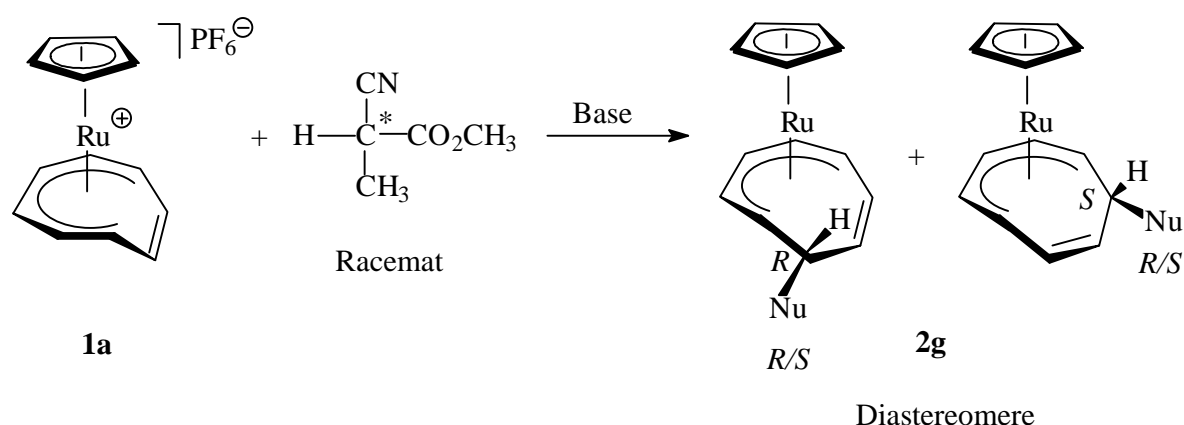
Edukt	1. Nukleophile Addition	2. Nukleophile Addition	Base	Produkt	Gesamtausbeute [%]
<b>1a</b>	CH <sub>2</sub> (CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> (CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaH <sup>[a]</sup>	<b>4a</b>	52
<b>1a</b>	CH <sub>2</sub> (CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> (CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	TMG <sup>[b]</sup>	<b>4a</b>	49
<b>1a</b>	HCPPh <sub>2</sub> CN	-	NaH <sup>[a]</sup>	<b>2b</b>	78
<b>1a</b>	HCPPh <sub>2</sub> CN	-	TMG <sup>[b]</sup>	<b>2b</b>	65
<b>1c</b>	CH <sub>2</sub> (CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> (CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaH <sup>[a]</sup>	<b>4b</b>	66
<b>1c</b>	CH <sub>2</sub> (CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> (CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	TMG <sup>[b]</sup>	<b>4b</b>	64

[a] Aufarbeitung der Zwischenprodukte erforderlich,

[b] Eintopfreaktion ohne Aufarbeitung der Zwischenprodukte

## 2.8 Verwendung chiraler Basen als Hilfsreagenz für die nukleophile Addition

Die Umsetzung von Edukt **1a** mit dem prochiralen Nukleophil Methyl-2-cyanopropionat liefert das Produkt **2g** als Gemisch zweier Diastereomere (s. Schema 21). Bei der bereits von *Lange* synthetisierten Verbindung kommt es nach längerem Aufbewahren bei Raumtemperatur durch Keto-Enol-Tautomerie der Carbonylgruppe zur Epimerisierung, die einen Diastereomerenüberschuss verringern kann.



Schema 21: Nukleophile Addition der prochiralen CH-aciden Verbindung Methyl-2-cyanopropionat

## 2. Kapitel

---

Damit Epimerisierungen ausgeschlossen werden können, erfolgt die Untersuchung der für die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie vorbereiteten Proben sofort nach ihrer Herstellung. Durch Auswertung der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren kann aus den Integralverhältnissen der Cyclopentadienyl-Signale der einzelnen Diastereomere gemäß folgender Gleichung der Diastereomerenüberschuß (de) der Probe berechnet werden<sup>[19]</sup>:  $de = 100 \times (|A - B|) / (A + B)$   
 $A / B = \text{Menge an A} / \text{B}$

Ausgehend von der Synthese der Verbindung **2g** soll nun der Einfluß verschiedener chiraler Basen auf die Diastereomerenverteilung bei der nukleophilen Addition untersucht werden (s. Tabelle 23). Bei der Umsetzung mit Natriumhydrid bildet sich ein Zwischenprodukt mit carbanionischem Kohlenstoffatom, das durch seine  $sp^2$ -Hybridisierung die Bildung gleicher Mengen beider Diastereomere verursacht. Die Verwendung von (R)-(1)-Phenylethylamin liefert schon einen Diastereomerenüberschuß von 10%, jedoch mit einer Gesamtausbeute von etwa 30%. Bei der Deprotonierung der prochiralen CH-aciden Verbindung durch Phenylethylamin kommt es zu einem kovalenten Übergangszustand mit einem  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatom, weil sich das CH-acide Proton nicht vollständig vom Nukleophil löst. Die chirale Induktion der Base führt zur vermehrten Bildung eines Diastereomers. Leider ist das Phenylethylamin nur eine schwache Base ( $pK_a = 9.83$ )<sup>[57]</sup>, die nur geringe Ausbeuten liefert. Hier wäre der Einsatz chiraler Guanidine interessant, wie sie bereits erfolgreich von *Ishikawa* et. al für asymmetrische Veresterungsreaktionen eingesetzt werden<sup>[58]</sup>. Bei diesen Guanidinen handelt es sich um chirale Verbindungen mit einer großen Basenstärke, die zur Ausbildung eines kovalenten Übergangszustandes mit der CH-aciden Verbindung neigen.

**Tabelle 23: Diastereomerenüberschüsse bei der nukleophilen Addition durch Verwendung chiraler Amine**

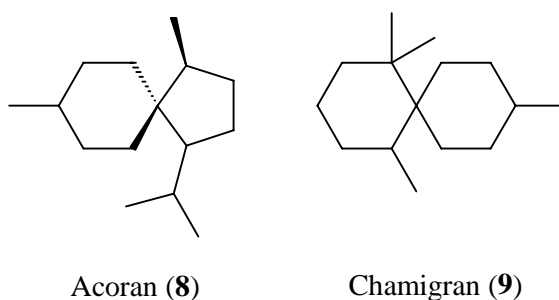
Base	de [%]	Ausbeute [%]
NaH	4	65
TMG <sup>[a]</sup>	6	71
(1R,2R)-1,2-Diaminocyclohexan <sup>[b]</sup>	7	45
(R)-(1)-Phenylethylamin	10	30

[a]  $pK_a = 13.6$  <sup>[65]</sup>, [b]  $pK_a = 10.60$  <sup>[57]</sup>

### 3. Untersuchungen zur Darstellung von Eisen- und Ruthenium-Komplexen mit bicyclischen Liganden

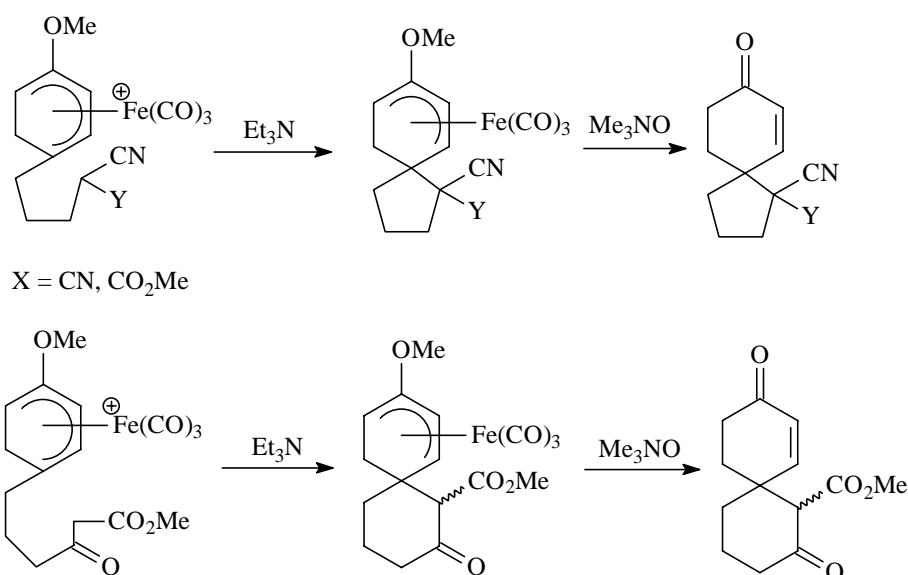
#### 3.1 Einleitung

Cyclo-C<sub>6</sub>- und cyclo-C<sub>7</sub>-Verbindungen werden oft für die Synthese komplizierter Naturstoffe eingesetzt. Das Cyclohexan-Gerüst dient dabei als Baustein für die Darstellung von Spiro[4.5]decan bzw. Spiro[5.5]undecan-Teilstrukturen, die wichtige Ausgangsverbindungen spirocyclischer Naturstoffe sind. Bekannte Vertreter spirocyclischer Verbindungen sind die Sesquiterpene Acoran und Chamigran (s. Abbildung 45)<sup>[14]</sup>.



**Abb. 45: Spirocyclische Naturstoffe**

Umfangreiche Versuche zu Spiroanellierungsreaktionen an Cyclohexadienyl-Eisen-Komplexen wurden von *Pearson* et al. durchgeführt<sup>[59]</sup>. Bei dem entscheidenden Schritt dieser Synthesen, dem Ringschluß, handelt es sich um eine intramolekulare nukleophile Addition (s. Schema 22). Der Einsatz verschiedener elektronenziehender Gruppen (z. B. Nitrile, Ester) am Seitenkettenende bewirkt eine Aktivierung des Methinprotons, das leicht durch eine starke nicht-nukleophile Base (z. B. Trimethylamin, DBU) deprotoniert werden kann. Es erfolgt eine Spirocyclisierung mit dem am Eisen koordinierten Cyclohexadienylring.

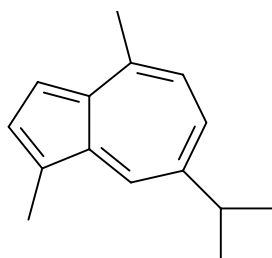


**Schema 22: Spirocyclisierung durch intramolekulare nukleophile Addition**

### 3. Kapitel

---

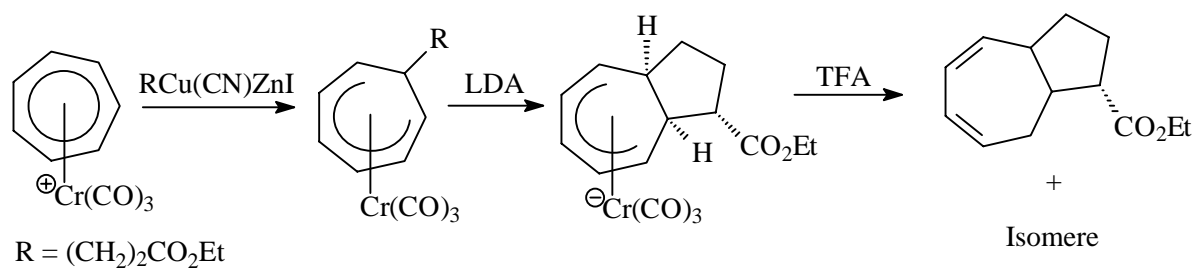
Das Cycloheptan-Gerüst wurde unter anderem von *Yeh et al.* für die Synthese bicyclischer Grundskellette einiger Azulen-Sesquiterpene verwendet<sup>[60]</sup>. Ein wichtiger Vertreter dieser Stoffklasse ist das antibiotisch wirkende, blauviolette Guajazulen (s. Abbildung 46)<sup>[14]</sup>.



Guajazulen (10)

**Abb. 46: Azulen-Sesquiterpen**

Als Ausgangsverbindung für die Synthese solcher Azulen-Grundkörper dient ein Tropylium-Chrom-Komplex (s. Schema 23). Die Einführung einer funktionalisierten Seitenkette am Tropylium-Ring erfolgt durch nukleophile Addition eines Zink-Kupfer-Reagenzes. Der entstehende Neutralkomplex wird anschließend durch Umsetzung mit Lithiumdiisopropylamid in der Seitenkette deprotoniert und es erfolgt erneut eine intramolekulare nukleophile Addition, die jetzt zum Ringschluß führt. Es bildet sich dabei das anionische Cycloheptadienyl-Chromat, das mit Trifluoressigsäure demetalliert werden kann.

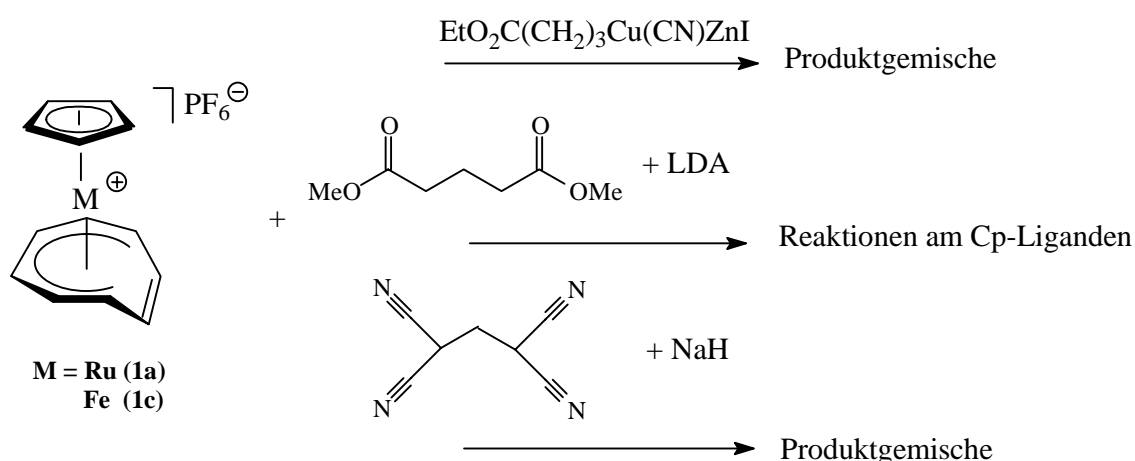


**Schema 23: Synthese eines Azulen-Grundkörpers durch Reaktionen am Tropylium-Chrom-Komplex**

### 3.2 Versuch zur Darstellung von Eisen- und Ruthenium-Komplexen mit bicyclischen Liganden

Für die Darstellung bicyclischer cyclo-C<sub>8</sub>-Verbindungen wurde folgende Synthesesequenz entworfen: Nucleophile Addition einer funktionalisierten Seitenkette an [CpM(η<sup>6</sup>-C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)](PF<sub>6</sub>) (M = Fe, Ru), Reaktivierung des entstandenen Neutralkomplexes durch Protonierung, intramolekulare nucleophile Addition der funktionalisierten Seitenkette durch Deprotonierung mit einer starken Base und abschließende Ligandabspaltung mit Trifluoressigsäure (s. Schema 25).

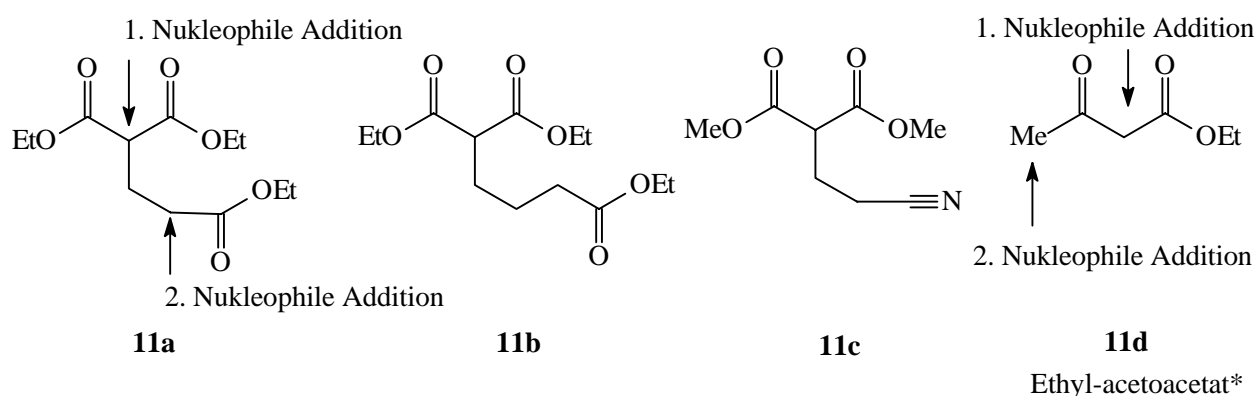
Versuche, ein monofunktionalisiertes Nucleophil analog den Versuchen von *Yen* et al. durch nucleophile Addition eines Zink-Kupfer-Organyls an Edukt **1a** und **1c** einzuführen, ergaben in geringen Ausbeuten nicht weiter trennbare Produktgemische (s. Schema 24). Weiterhin wurde der Einsatz käuflicher bifunktionaler Nucleophile (Glutarsäuredimethylester und Tetracyanopropan) untersucht. Glutarsäuredimethylester ist eine schwach CH-acide Verbindung, die für die Deprotonierung mit Lithiumdiisopropylamid umgesetzt werden mußte. Bei der Reaktion des Lithium-Organyls mit Edukt **1a** und **1c** wurden jedoch bevorzugt nicht trennbare Produktgemische gefunden, deren <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Untersuchungen auf Reaktionen am Cyclopentadienyl-Ring deuteten. Tetracyanopropan dagegen konnte mit Natriumhydrid deprotoniert werden und reagierte in mäßigen Ausbeuten mit Edukt **1a**, es entstanden jedoch immer nicht trennbare Produktgemische.



**Schema 24: Nucleophile Addition funktionalisierter CH-acider Verbindungen**

### 3. Kapitel

Aus diesem Grunde wurden spezielle bifunktionale Nucleophile mit unterschiedlich reaktiven Zentren synthetisiert (s. Abbildung 47). Es handelt sich bei diesen bifunktionalen Verbindungen um substituierte Malonate, die nach einer abgewandelten Vorschrift von Hörnfeldt et al. hergestellt wurden<sup>[61]</sup>. Die erste nucleophile Addition soll am sehr reaktiven Malonat-Zentrum stattfinden, während die zweite, intramolekulare nucleophile Addition von dem zur Ester- / Nitril-Gruppe benachbarten Methylen-Kohlenstoff ausgeht. Neben den drei nicht käuflichen bifunktionalen Nucleophilen **11a-c** wird auch das käufliche Ethyl-acetoacetat (**11d**) verwendet, das ebenfalls zwei unterschiedliche CH-acide Zentren besitzt.

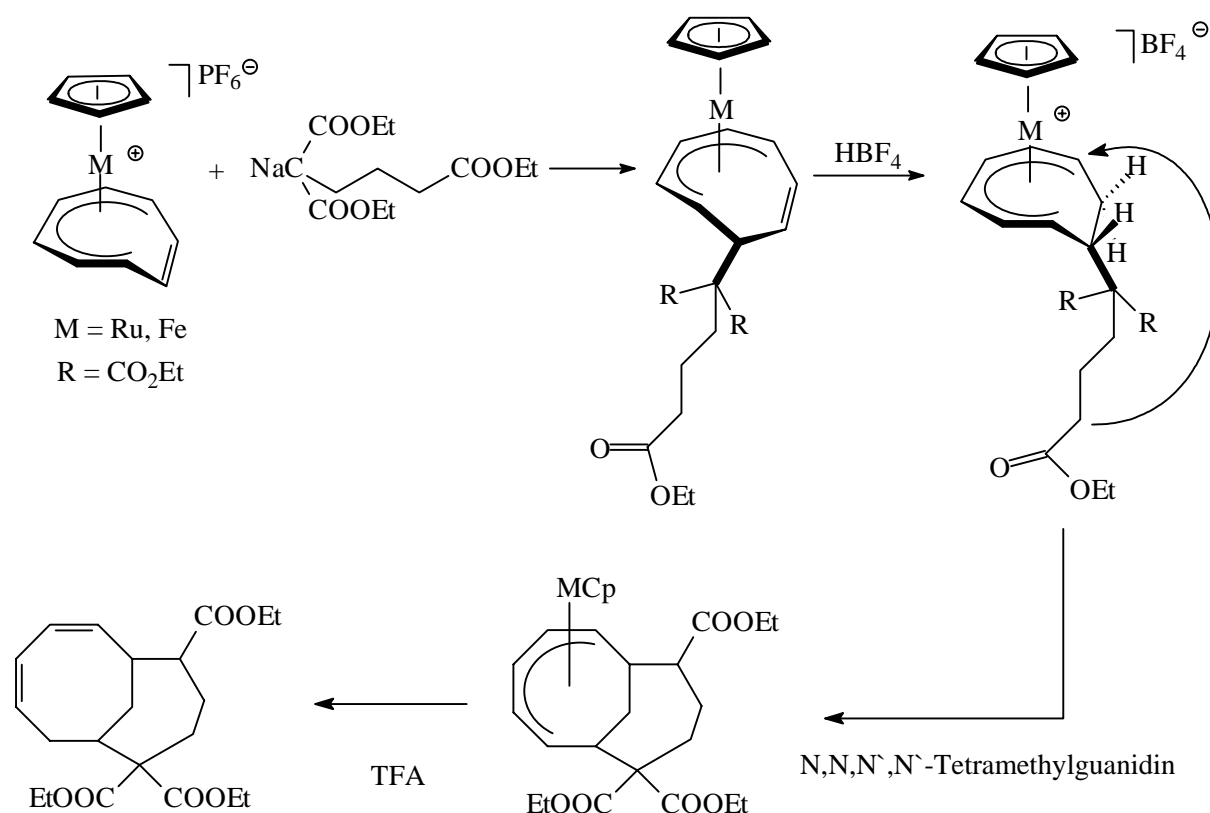


**Abb. 47: Bifunktionale Nucleophile mit unterschiedlich reaktiven Zentren**

(\* = von der Firma Merck®)

Durch den Einsatz dieser speziellen bifunktionalen Nucleophile soll nun versucht werden, in 1,3-Position verknüpfte bicyclische Verbindungen mit einem cyclo-C<sub>8</sub>-Grundgerüst herzustellen, die als Vorläufer-Moleküle für die Naturstoff-Darstellung dienen können. In Schema 25 ist der Versuch zur Darstellung eines Bicyclo[5.4.1]dodecadiens durch iterative nucleophile Addition des bifunktionalen Nucleophils **11b** an Edukt **1a** und **1c** dargestellt. Um die optimalen Synthesebedingungen für Metall-Komplexe mit bicyclischen Liganden herauszufinden, werden verschiedene Übergangsmetalle (Eisen und Ruthenium), verschiedene Nucleophile wie auch unterschiedliche Zuschauer-Liganden (Cp- und Cp\*-) eingesetzt. Eine Übersicht aller dargestellten Verbindungen findet sich in Tabelle 24.





**Schema 25: Versuch zur Darstellung eines Bicyclo[5.4.1]dodecadiens**

**Tabelle 24: Übersicht der hergestellten Verbindungen**

Edukt	$\text{Nu}^1$	$\text{Nu}^1[\text{BF}_4]$
<b>1a</b>	$\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})_2(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{Et}$ ( <b>2c</b> )	-
<b>1a</b>	$\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})_2(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{Et}$ ( <b>2d</b> )	$\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})_2(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{Et}[\text{BF}_4]$ ( <b>3f</b> )
<b>1a</b>	$\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})_2(\text{CH}_2)_2\text{CN}$ ( <b>2e</b> )	-
<b>1a</b>	$\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})_2(\text{CH}_2)_2\text{CN}$ ( <b>2f</b> )	-
<b>1b</b>	$\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})_2(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{Et}$ ( <b>2h</b> )	-
<b>1c</b>	$\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})_2(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{Et}$ ( <b>2m</b> )	$\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})_2(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{Et}[\text{BF}_4]$ ( <b>3e</b> )
<b>1c</b>	$\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})_2(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{Et}$ ( <b>2n</b> )	$\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})_2(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{Et}[\text{BF}_4]$ ( <b>3g</b> )
<b>1c</b>	$\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})_2(\text{CH}_2)_2\text{CN}$ ( <b>2o</b> )	$\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})_2(\text{CH}_2)_2\text{CN}[\text{BF}_4]$ ( <b>3h</b> )
<b>1c</b>	$\text{HC}(\text{COMe})(\text{CO}_2\text{Et})$ ( <b>2p</b> )	$\text{HC}(\text{COMe})(\text{CO}_2\text{Et})[\text{BF}_4]$ ( <b>3i</b> )

### 3.3 Erste nukleophile Addition an $[\text{CpM}(\eta^6\text{-COT})]\text{PF}_6$ ( $\text{M} = \text{Ru}, \text{Fe}$ )

Die erste nukleophile Addition der bifunktionalen Nukleophile verläuft wie schon in Kapitel 2.3 beschrieben chemoselektiv am Cyclooctatetraen-Ring und stereoselektiv in *exo*-Position bezüglich des Metallzentrums. Die Umsetzungen ergeben stets reine Produkte, bei denen das CH-acidere Zentrum nukleophil addiert wird (s. Schema 25). Die Ausbeuten der Reaktionen von Edukt **1a** und **1c** mit den Nukleophilen **11a-d** liegen alle im Bereich zwischen 60 bis 90% (s. Tabelle 25). Eine Ausnahme bildet die Umsetzung von **11b** mit  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^6\text{-COT})]\text{PF}_6$  (**1b**), bei der lediglich 46% Ausbeute von Produkt **2h** erhalten wird. Dies ist in Übereinstimmung mit dem +I-Effekt der Methylgruppen des Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden, die zu einer erhöhten Ladungsdichte am Metallzentrum führt<sup>[62]</sup>. Es kommt dadurch zu einem schwächeren Ladungstransfer vom cyclo-C<sub>8</sub>-Liganden zum Ruthenium und folglich zu einer geringeren Aktivierung des Liganden gegenüber nukleophilen Additionen.

**Tabelle 25: Übersicht der ersten nukleophilen Addition**

Produkt	Edukt	Nukleophil <sup>[a]</sup>	t [h]	Ausbeute [%]
<b>2c</b>	<b>1a</b>	$\text{HC}(\text{CO}_2\text{Et})_2(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{Et}$	16	78
<b>2d</b>	<b>1a</b>	$\text{HC}(\text{CO}_2\text{Et})_2(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{Et}$	12	87
<b>2e</b>	<b>1a</b>	$\text{HC}(\text{CO}_2\text{Et})_2(\text{CH}_2)_2\text{CN}$	16	83
<b>2f</b>	<b>1a</b>	$\text{HC}(\text{CO}_2\text{Me})_2(\text{CH}_2)_2\text{CN}$	13	77
<b>2h</b>	<b>1b</b>	$\text{HC}(\text{CO}_2\text{Et})_2(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{Et}$	18	46
<b>2m</b>	<b>1c</b>	$\text{HC}(\text{CO}_2\text{Et})_2(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{Et}$	18	62
<b>2n</b>	<b>1c</b>	$\text{HC}(\text{CO}_2\text{Et})_2(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{Et}$	3	86
<b>2o</b>	<b>1c</b>	$\text{HC}(\text{CO}_2\text{Me})_2(\text{CH}_2)_2\text{CN}$	3	77
<b>2p</b>	<b>1c</b>	$\text{CH}_2(\text{COMe})(\text{CO}_2\text{Et})$	18	65

[a] mit Natriumhydrid als Base

### 3.3.1 IR-spektroskopische Untersuchungen

Das IR-Spektrum von Verbindung **2p** (s. Abbildung 48) zeigt eine schwache Absorptionsbande der nicht-kordinierten Doppelbindung des cyclo-C<sub>8</sub>-Liganden bei 1638 cm<sup>-1</sup>. Die typischen Absorptionsbanden der C=O-Streckschwingungen von  $\beta$ -Ketoestern finden sich bei 1739 cm<sup>-1</sup> für die Ester-Gruppe und bei 1712 cm<sup>-1</sup> für die Keto-Gruppe. Der Absorptionsbereich der C-O-Streckschwingungen liegt zwischen 1006 bis 1360 cm<sup>-1</sup>. Die charakteristischen IR-Daten der anderen Verbindungen sind in Tabelle 26 wiedergegeben.

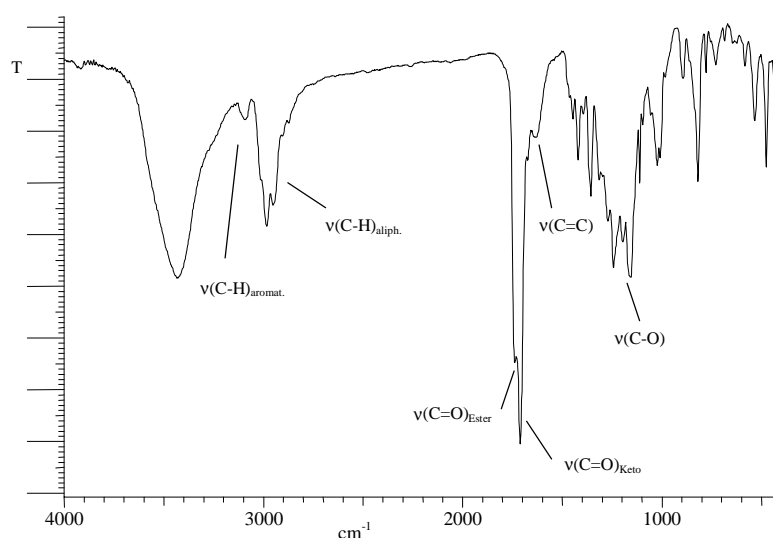


Abb. 48: IR-Spektrum der Verbindung **2p** in KBr

Tabelle 26: Ausgewählte IR-Daten der Komplexe **2c-f**, **2h**, **2m-p** in KBr

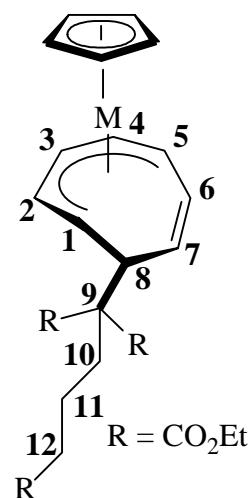
Verbindung	C=C [cm <sup>-1</sup> ]	C=O [cm <sup>-1</sup> ]	C-O [cm <sup>-1</sup> ]	C≡N [cm <sup>-1</sup> ]
<b>2c</b>	1651	1732	1181 - 1244	-
<b>2d</b>	1656	1731	1158 - 1240	-
<b>2e</b>	1638	1730	1178 - 1367	2246
<b>2f</b>	1617	1716	1203 - 1309	2244
<b>2h</b>	1631	1735	1031 - 1243	-
<b>2m</b>	1631	1732	1181 - 1243	-
<b>2n</b>	1630	1732	1158 - 1238	-
<b>2o</b>	1624	1732	1195 - 1246	2247
<b>2p</b>	1638	1712, 1739	1155 - 1243	-

3.3.2  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen

Die Umsetzung der Nukleophile **11a-d** mit den Edukten **1a-c** ergibt nur ein einziges Strukturisomer, das Haptomer A (s. Abbildung 49).

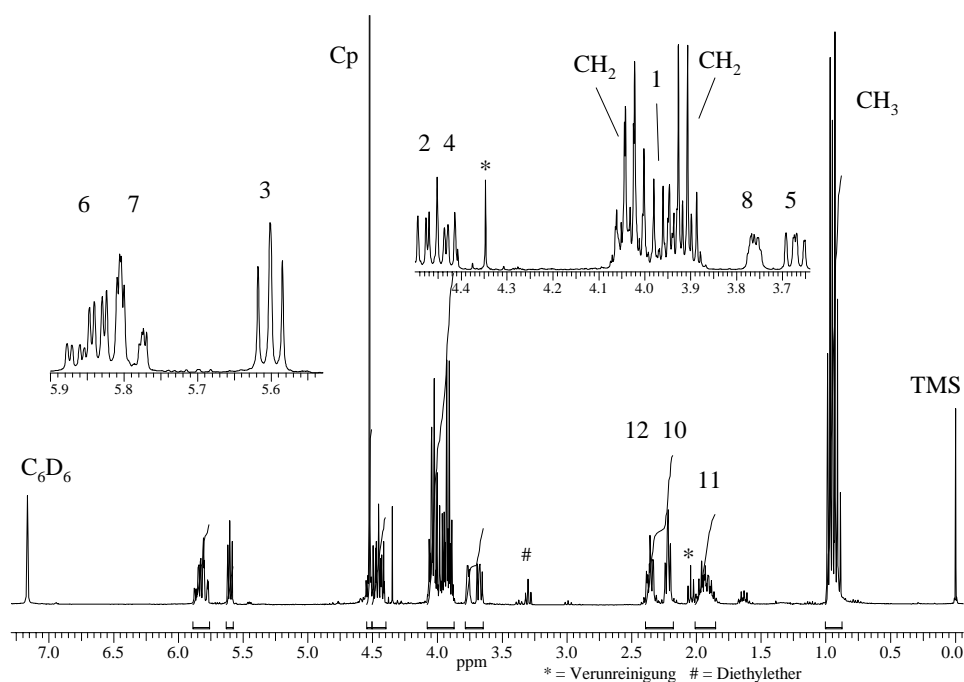
Aus einem Vergleich der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **2d** und **2h** (s. Abbildung 50 und 51) wird anhand der zu höherem Feld verschobenen Resonanzsignale der Ringprotonen der schwächere Elektronenzug des Ruthenium-Zentrums deutlich, der durch den Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden verursacht wird. Proton 3-H erscheint im Spektrum von **2h** als Pseudo-Triplett bei 5.15 ppm und ist damit um 0.45 ppm zu höherem Feld verschoben als bei Verbindung **2d**. Die Signale der Protonen 1-H und 5-H finden sich im Spektrum von **2h** bei 3.19 und 3.00 ppm und sind damit sogar um 0.78 und 0.67 ppm zu höherem Feld verschoben.

Eine Hochfeldverschiebung der Resonanzsignale der Ringprotonen findet sich ebenfalls bei Verwendung von Eisen als Koordinationszentrum im Protonen-Spektrum von Verbindung **2n** (s. Abbildung 52). Die Verschiebungsunterschiede gegenüber **2d** sind jedoch klein verglichen mit Verbindung **2h**. Die Verwendung unterschiedlicher Metallzentren (Eisen und Ruthenium) und der Einsatz verschiedener Zuschauer-Liganden (Cp- und Cp\*-) haben nur einen geringen Einfluß auf die chemische Verschiebung der addierten Seitenkette.



M = CpRu (**2d**), Cp\*Ru (**2h**)  
M = CpFe (**2n**)

**Abb. 49: Nummerierung von Verbindung 2d, h, n**



**Abb. 50:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung 2d in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (360 MHz)**

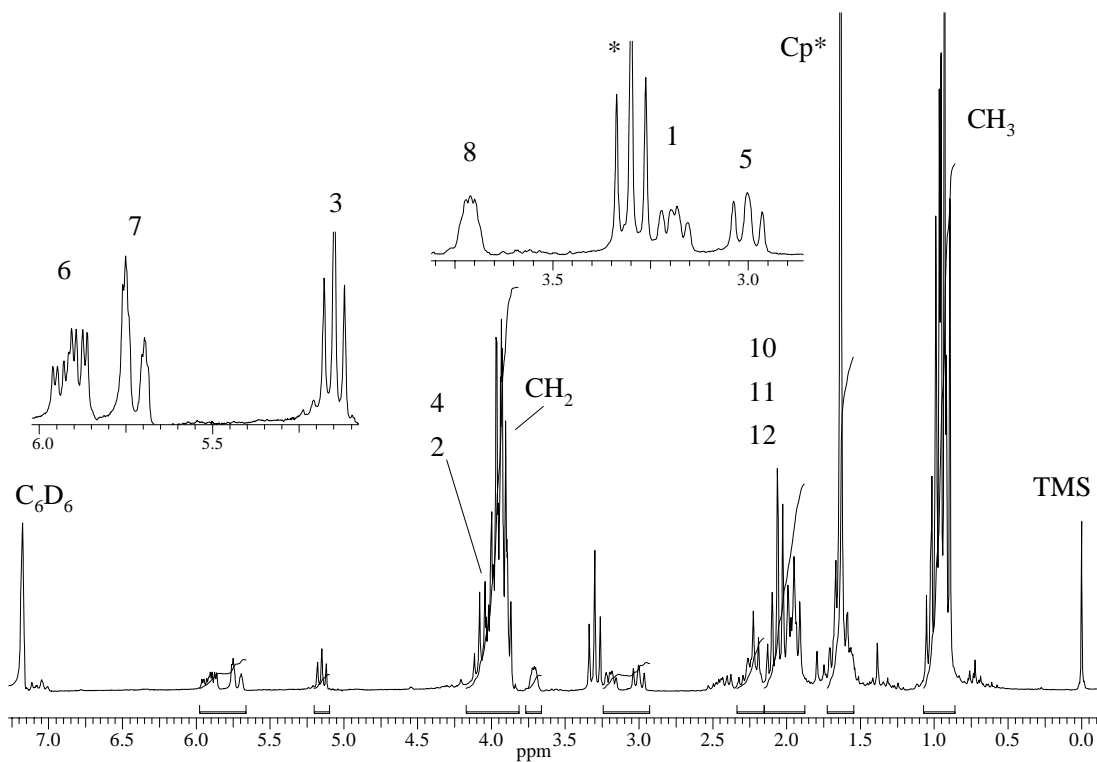


Abb. 51:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung 2h in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (360 MHz)

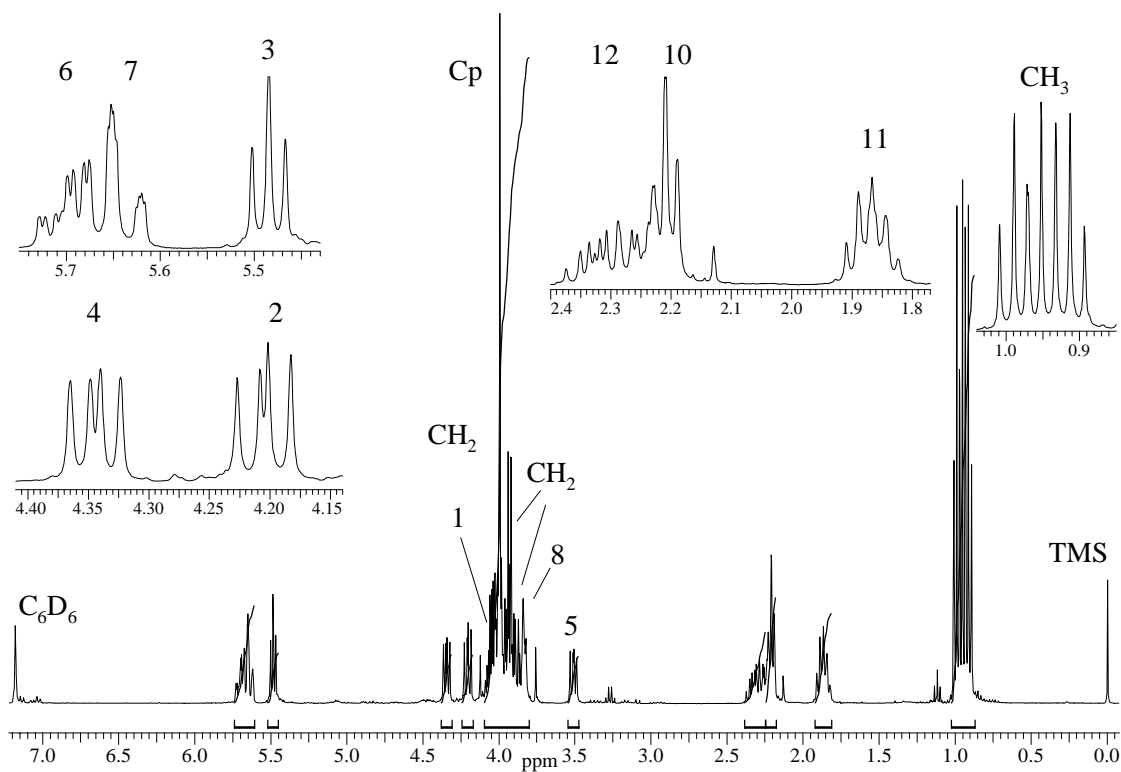


Abb. 52:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung 2n in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (360 MHz)

### 3. Kapitel

Bei der Umsetzung von Edukt **1c** mit dem prochiralen Nukleophil Ethyl-acetoacetat (**11d**) bildet sich das Produkt **2p**, welches aus einem Gemisch von zwei Diastereomeren besteht (s. Abbildung 53). Ein Vergleich der Integralverhältnisse im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beider Diastereomere zeigt, daß sie sich im Verhältnis 1 : 1 gebildet haben (s. Abbildung 54). Das Gemisch läßt sich nicht durch fraktionierte Kristallisation trennen bzw. anreichern. Die unterschiedliche Konfiguration am Substituenten besitzt nur einen geringen Einfluß auf die chemische Verschiebung der Protonen des Metall-koordinierten Ringabschnittes (1-H bis 5-H). Die chemische Verschiebung der dichter an den chiralen Zentren C-8 und C-9 liegenden Protonen 6-H (Differenz: 0.14 ppm) und 7-H (Differenz: 0.10 ppm) der einzelnen Diastereomere unterscheiden sich dagegen deutlich. Noch etwas größer sind die Verschiebungsunterschiede der Resonanzsignale des Substituenten: Proton 9-H (Differenz: 0.15 ppm), Methyl-Gruppe (Differenz: 0.23 ppm) und Methyl-Protonen der Ethyl-Gruppe (Differenz: 0.11 ppm).

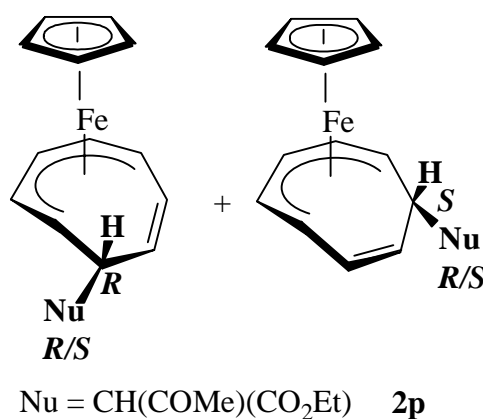


Abb. 53: Diastereoisomere von **2p**

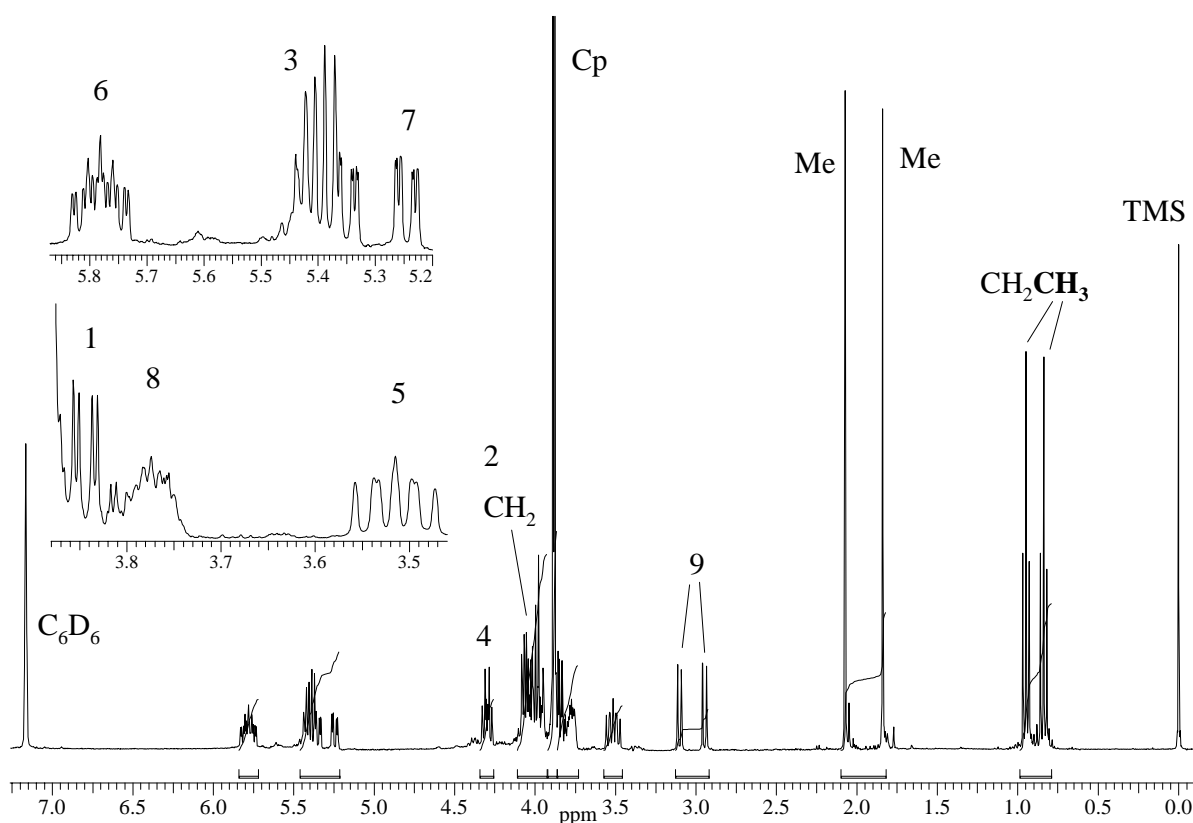


Abb. 54:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **2p** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (360 MHz)

Tabelle 27:  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindung 2c-f, 2h, 2m-p in  $\text{C}_6\text{D}_6$ 

Cp	1-H	2-H	3-H	4-H	5-H	6-H	7-H	8-H	10-H	11-H	12-H	$\underline{\text{CH}_2\text{CH}_3}$	$\underline{\text{CH}_2\text{CH}_3}$	CpMe
<b>2c</b> [a]	4.46 s	4.00 m	5.57 t'	4.00 m	3.65 dd	5.83 ddd	5.68 dm	3.78 m	2.74 m	2.74 dm	-	3.95 m	0.88 t, 0.92 t, 0.94 t	-
<b>2d</b> [b]	4.52 s	4.45 dd	5.60 t'	4.43 dd	3.67 dd	5.85 ddd	5.79 dm	3.76 m	2.22 ddd	1.92 m	2.36 ddd	3.92 q, 4.03 q	0.94 m	-
<b>2e</b> [b]	4.48 s	4.30 dd	5.51 t'	4.38 dd	3.61 dd	5.79 ddd	5.45 dm	3.69 m	2.25 m	2.25 m	-	3.93 m	0.89 t, 0.90 t	-
<b>2f</b> [b]	4.45 s	4.26 dd	5.47 t'	4.35 dd	3.61 m	5.80 ddd	5.41 dm	3.68 m	2.18 m	2.18 m	-	-	3.28 s, 3.30 s	-
<b>2h</b> [b]	-	3.98 m	5.15 t'	3.98 m	3.00 dd	5.91 ddd	5.73 dm	3.71 m	2.24 m	1.95 m	2.45 ddd	3.98 m	0.98 m	1.63 m
<b>2m</b> [a]	3.90 s	4.15 dd	5.44 t'	4.30 dd	3.47 dd	5.71 ddd	0.77 dm	3.94 m	2.69 m	2.69 m	-	3.94 m	0.92 m	-
<b>2n</b> [b]	3.99 s	4.19 dd	5.49 t'	4.35 dd	3.51 dd	5.70 ddd	5.64 dm	3.83 m	2.21 t	1.87 m	2.36 m	3.98 m	0.91 t, 0.95 t, 0.99 t	-
<b>2o</b> [b]	3.89 s	3.99 dd	5.35 t'	4.24 dd	3.43 dd	5.68 ddd	5.28 dm	3.78 m	2.11 m	2.11 m	-	-	3.23 s, 3.34 s	-
<b>2p</b> [b]	3.88, 3.89 s	3.99 m	5.76, 5.81 ddd	4.29 dd	3.49, 3.54 dd	5.67, 5.81 ddd	5.25, 5.35 dm	3.79 m	<b>9-H</b> m	<b>Me</b> m	-	3.99 m	0.84, 0.95 t	-
								2.95, 3.10 d		1.84, 2.07 s				

[a] 200 MHz, [b] 360 MHz

3.3.3  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **2d** (s. Abbildung 55) zeigt die für einfach nukleophil addierte Neutral-Komplexe typische Abfolge der Resonanzsignale der Metall-koordinierten Kohlenstoffatome mit C-3 als am weitesten zu tiefem Feld verschobenem Signal bei 99.2 ppm. Die beiden Signale der nicht-koordinierten Doppelbindung C-6 und C-7 liegen bei 128.2 und 127.5 ppm direkt im Bereich der Lösungsmittel-Signale. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des Diastereomeren-Gemisches **2p** bestätigt die Ergebnisse aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Untersuchungen (s. Abbildung 56). Jedem Kohlenstoffatom eines Diastereomers kann ein Signal zugeordnet werden mit Ausnahme des Cyclopentadienyl-Liganden und dem Kohlenstoffatom C-9. Der Cyclopentadienyl-Ligand selbst ist zu weit vom chiralen Zentrum entfernt, um in Wechselwirkung treten zu können. Weiterhin sind nur geringe Abweichungen der chemischen Verschiebungen bei den Metall-koordinierten Kohlenstoffatomen im Vergleich zu dem Substituenten selbst festzustellen: Methyl-Gruppe (Differenz: 0.4 ppm), Ethyl-Gruppe (Differenz: 0.6 ppm für  $\text{CH}_2$ , 0.2 ppm für  $\text{CH}_3$ ), dagegen C-3 (Differenz: 0.1 ppm) und C-4 (Differenz: 0.2 ppm). Die größte Verschiebungsdifferenz weist jedoch Kohlenstoffatom C-7 auf (Differenz: 0.7 ppm), was mit der direkten Nachbarschaft zum chiralen Zentrum zu erklären ist.

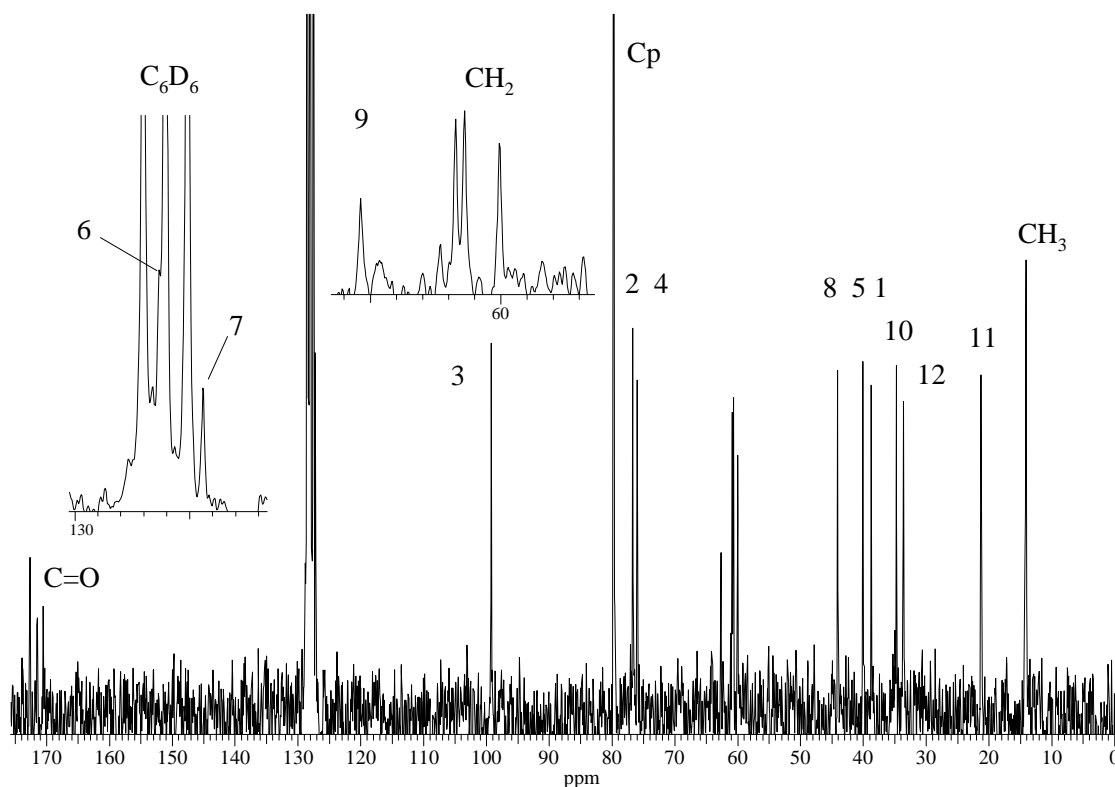


Abb. 55:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **2d** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (50 MHz)



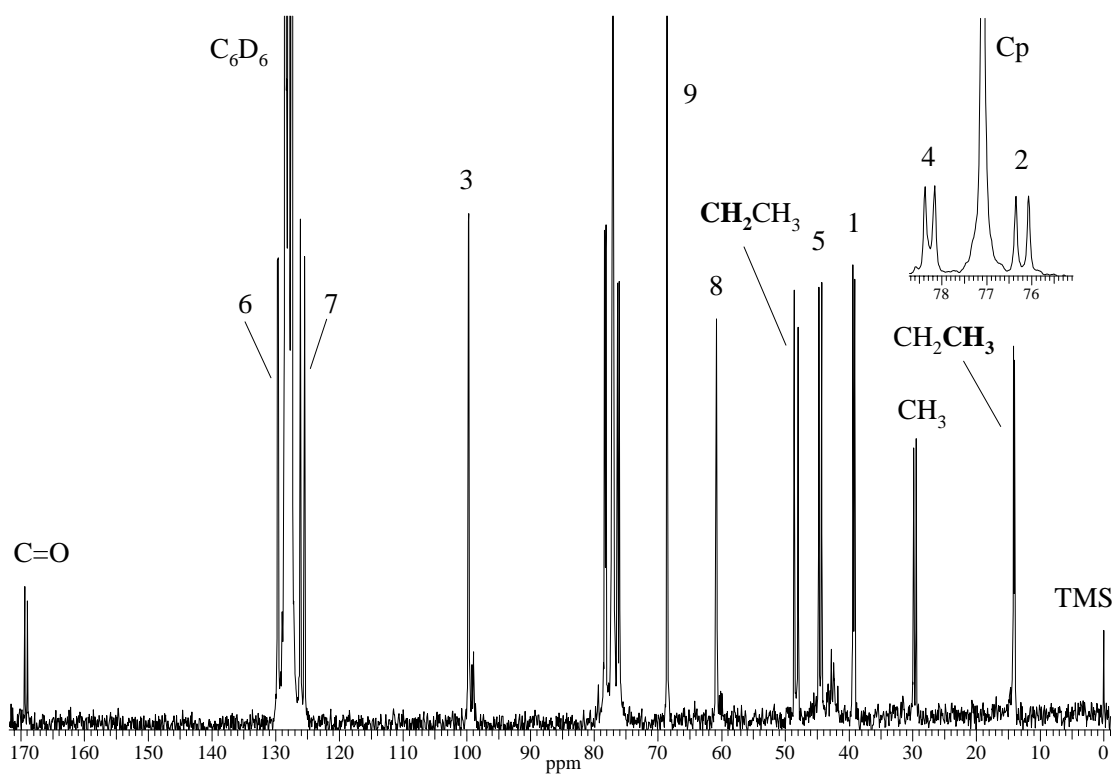


Abb. 56:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Verbindung 2p in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (50 MHz)

Tabelle 28:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der Verbindung 2c-f, 2h, 2m-p in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (50 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	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	C=O	CN
<b>2c</b>	79.8	38.7	76.8	99.4	76.1	44.8	127.8	127.7	40.1	62.0	31.0	28.7	-	60.2, 60.9, 61.0	14.0, 14.2, 14.3	170.4, 171.4, 172.9	-
<b>2d</b>	79.7	38.7	76.7	99.2	76.0	40.1	128.2	127.5	44.1	62.7	34.7	21.3	33.7	60.0, 60.7, 60.8	14.1, 14.2, 14.3	170.5, 171.5, 172.6	-
<b>2e</b>	79.8	44.4	76.3	99.3	76.2	40.0	128.7	126.6	38.2	61.4	13.7	28.7	-	61.2, 61.3	13.8, 14.0	169.8, 170.5	119.8
<b>2f</b>	79.9	38.1	76.3	99.3	76.4	40.1	128.9	126.5	44.8	61.2	13.8	28.9	-	-	51.9, 52.1	170.0, 170.7	119.4
<b>2h</b>	60.6	46.1	80.7	99.6	80.8	46.8	128.5	128.0	43.3	60.8	33.8	23.1	28.5	60.1	14.1, 14.3	169.1, 172.3	CpMe <sub>5</sub> 10.1
<b>2m</b>	77.2	45.2	77.6	99.3	77.7	43.1	128.0	126.6	44.0	62.1	30.8	28.6	-	60.2, 60.7, 61.0	13.9, 14.1, 14.2	170.3, 171.4, 173.0	-
<b>2n</b>	77.2	44.5	77.6	99.2	77.5	43.3	127.3	127.1	44.0	62.8	34.7	21.2	33.5	60.0, 60.5, 60.8	14.0, 14.2, 14.3	170.4, 171.4, 172.6	-
<b>2o</b>	77.3	42.5	77.2	99.3	78.1	44.0	129.0	125.4	45.2	61.4	13.7	28.8	-	-	51.7, 52.1	170.1, 170.9	119.6
<b>2p</b>	77.1	39.1	76.3, 39.4	99.7	78.2	44.3	129.6	125.5	60.8	68.5	-	-	-	48.0, 48.6	14.0, 14.2	168.9, 169.4	Me 29.4, 29.8

### 3.4 Reaktivierung der einfach nukleophil addierten Produkte durch Protonierung

Zum Zwecke einer intramolekularen nukleophilen Addition müssen die Neutral-Komplexe reaktiviert werden. Dies geschieht als elektrophile Addition durch Protonierung mit Tetrafluoroborsäure (s. Kapitel 2.4). Dabei ist festzustellen, daß die Tetrafluoroborsäure bei der Umsetzung mit den Neutralverbindungen keine Nebenreaktionen mit den modifizierten Substituenten eingeht. Es bilden sich in guten Ausbeuten die kationischen Komplexe (s. Tabelle 29), die alle ausschließlich in der haptomeren Form C ( $\eta^{1-6}$ -Modus) vorliegen. Die so gebildeten kationischen Produkte **3e-i** können in gleicher Weise mit Nucleophilen reagieren wie die Edukte **1a-c**.

**Tabelle 29: Ausbeuten der Protonierungsprodukte 3e-i**

Produkt	Edukt	Nukleophil	Ausbeute [%]
<b>3e</b>	<b>2m</b>	C(CO <sub>2</sub> Et) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Et	83
<b>3f</b>	<b>2d</b>	C(CO <sub>2</sub> Et) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> Et	80
<b>3g</b>	<b>2n</b>	C(CO <sub>2</sub> Et) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> Et	68
<b>3h</b>	<b>2o</b>	C(CO <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CN	98
<b>3i</b>	<b>2p</b>	HC(COMe)(CO <sub>2</sub> Et)	80

#### 3.4.1 IR-spektroskopische Untersuchungen

Eine Auswahl der charakteristischen IR-Daten für die Verbindungen **3e-i** wird in Tabelle 30 wiedergegeben.

**Tabelle 30: Ausgewählte IR-Daten der Komplexe 3e-i in KBr**

Verbindung	C≡N [cm <sup>-1</sup> ]	C=O [cm <sup>-1</sup> ]	C-O [cm <sup>-1</sup> ]	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> [cm <sup>-1</sup> ]
<b>3e</b>	-	1726	1163, 1227	1030 – 1083
<b>3f</b>	-	1724	1162, 1208	1036 – 1084
<b>3g</b>	-	1723	1177, 1212	1034 – 1083
<b>3h</b>	2284	1726	1240	1037 – 1084
<b>3i</b>	-	1710, 1731	1248	1051 - 1118

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

In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **3f** und **3g** (s. Abbildung 57 und 58) finden sich die typisch für kationische Verbindungen zum tiefen Feld verschobenen Singulett-Signale der Cyclopentadienyl-Liganden bei 5.66 und 5.30 ppm. Charakteristisch für kationische Verbindungen ist ebenfalls die starke Tieffeldverschiebung der sich an den Metallkoordinierten Kohlenstoffatomen befindlichen Protonen 1-H bis 6-H. Sie erscheinen für Verbindung **3f** im Bereich von 5.3 bis 6.9 ppm und für **3g** im Bereich von 5.7 bis 7.1 ppm. Das Proton 8-H dagegen findet sich für **3f** als ein ineinander geschachteltes Dublett vom Dublett vom Dublett bei 3.84 ppm und für **3g** als ein von den Methylenprotonen der Ethylgruppe überlagertes Multiplett bei 4.28 ppm. Die durch die Molekülstruktur bedingte Abwinkelung des Substituenten unterhalb der  $\eta^6$ -Ebene verringert den Einfluß der Chiralitätszentren auf den Cyclooctatrien-Ring bei Verbindung **3i** (s. Abbildung 59). Bei den Ringprotonen 1-H (Differenz: 0.01 ppm) und 3-H (Differenz: 0.02 ppm) finden sich nur geringe, bei den restlichen Protonen sogar keine Unterschiede mehr in den chemischen Verschiebungen der einzelnen Diastereomeren. Deutliche Verschiebungsunterschiede dagegen finden sich bei den Signalen des Substituenten: Proton 9-H (Differenz: 0.15 ppm), Methyl-Gruppe (Differenz: 0.14 ppm), Methylenprotonen (Differenz: 0.19 ppm) und Methylprotonen (Differenz: 0.06 ppm) der Ethyl-Gruppe.

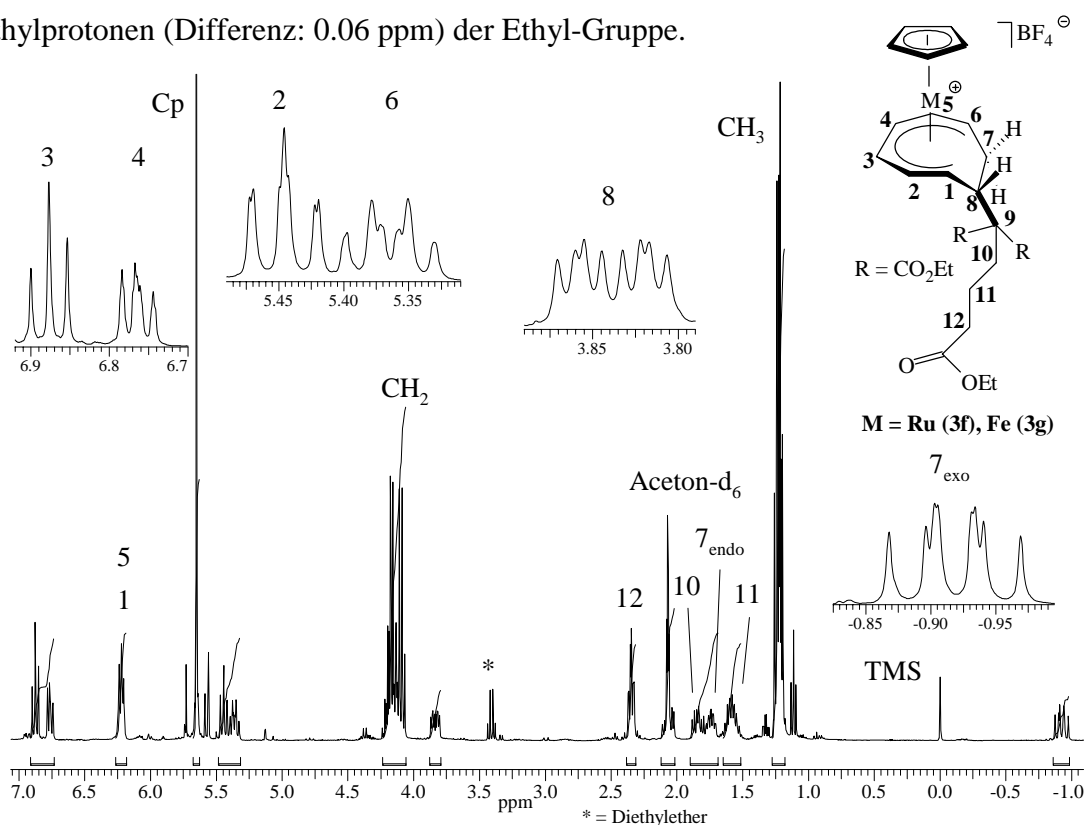


Abb. 57:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **3f** in  $\text{Aceton-d}_6$  (360 MHz)

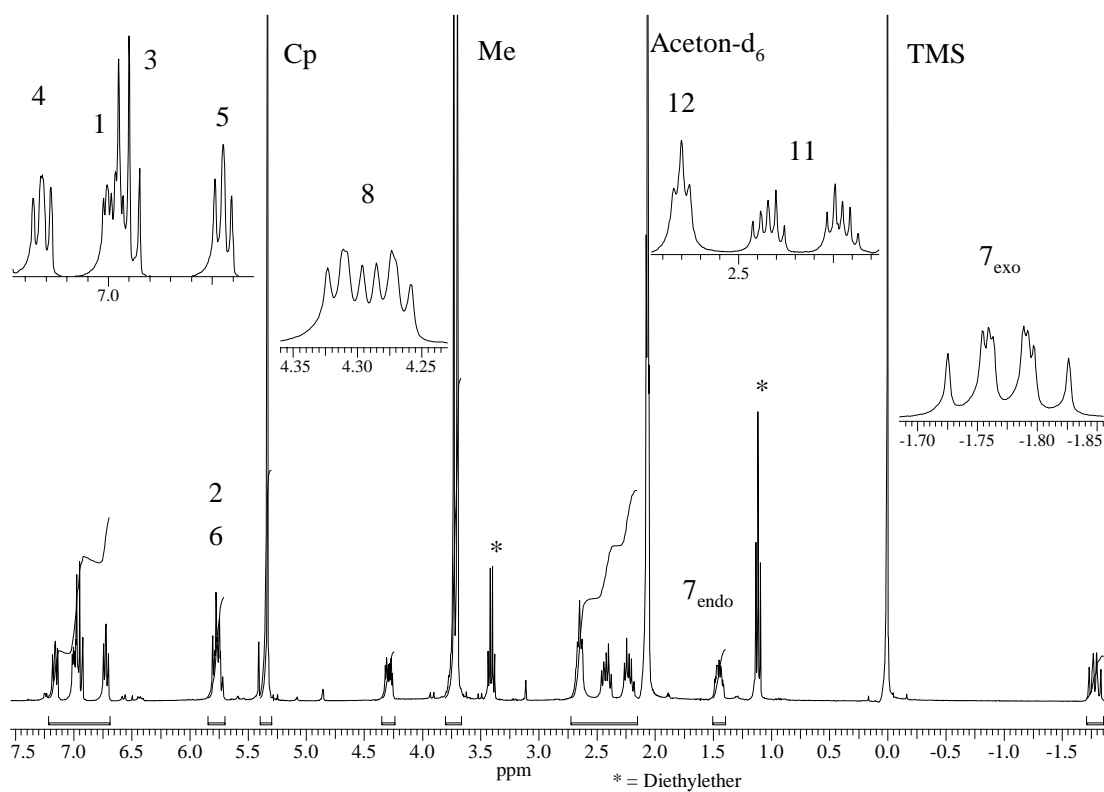


Abb. 58:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **3g** in  $\text{Aceton-d}_6$  (360 MHz)

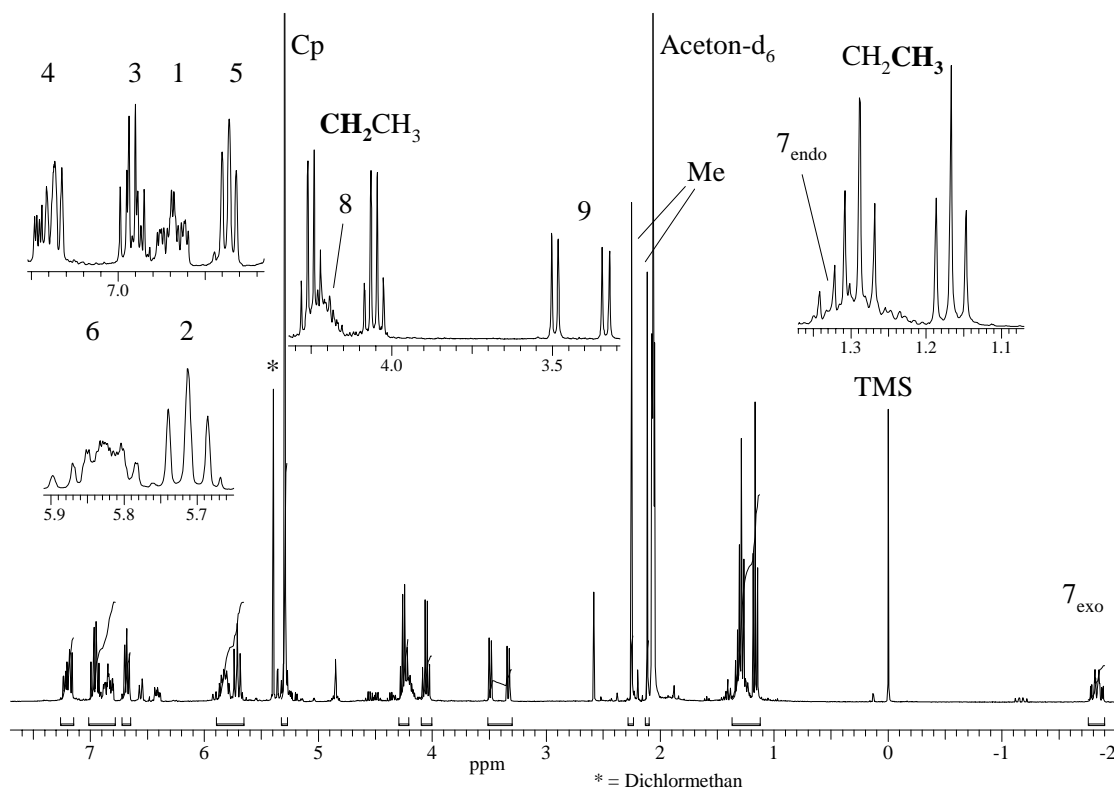


Abb. 59:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **3i** in  $\text{Aceton-d}_6$  (360 MHz)

Tabelle 31:  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen 3e-i in Aceton- $d_6$ 

	Cp	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6	H-7	H-7	H-8	H-10	H-11	H-12	Me	$\underline{\text{CH}_2\text{CH}_3}$	$\underline{\text{CH}_2\text{CH}_3}$
								<i>endo</i>	<i>exo</i>							
<b>3e</b> [a]	5.32 s	6.98 dm	5.75 m	6.92 t'	7.15 dd	6.69 dd	5.75 m	1.43 m	-1.77 m	4.26 m	2.40 m	2.20 m	-	-	4.09 t, 4.17 t	1.22 m
<b>3f</b> [b]	5.66 s	6.23 m	5.44 dd	6.88 t'	6.77 dd	6.23 m	5.37 dd	1.74 m	-0.92 ddd	3.84 ddd	1.84 m	1.59 m	2.35 ddd	-	4.14 m	1.23 m
<b>3g</b> [b]	5.30 s	7.03 dm	5.75 m	6.90 t'	7.13 dd	6.69 dd	5.75 m	1.72 m	-1.80 ddd	4.28 m	1.72 m	1.72 m	2.36 t'	-	4.13 m	1.12 t, 1.21 t, 1.23 t
<b>3h</b> [b]	5.31 s	6.99 ddd	5.79 m	6.95 dd	7.17 dd	6.73 t'	5.76 m	1.45 m	-1.78 ddd	4.29 ddd	2.23 ddd	2.65 t'	-	3.70 s	-	-
<b>3i</b> [b]	5.30 s	6.84 dd	5.71 dd	6.95 dd	7.20 m	6.68 t'	5.83 m	1.27 m	-1.82 m	4.20 m	<b>9-H</b> 3.34 d	-	-	2.11 s	4.06 q	1.17 t
		6.85 dd		6.97 dd							3.49 d			2.25 s	4.25 q	1.29 t

[a] 200 MHz, [b] 360 MHz

### 3.4.3 $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **3f** zeigt die für eine kationische Verbindung typischen chemischen Verschiebungen der Kohlenstoff-Signale: Das Cyclopentadienyl-Signal erscheint bei 86.6 ppm und ist damit um 6.9 ppm zum tieferen Feld verschoben verglichen mit dem analogen Neutralkomplex **2d**. Die Resonanzsignale der Metall-koordinierten Kohlenstoffatome entsprechen deren Positionen im Cyclooctatrien-Ring. Die inneren Kohlenstoffe der  $\eta^6$ -Einheit C-3 und C-4 erscheinen bei 105.9 und 96.3 ppm, C-1 und C-2 bei 89.6 und 88.0 ppm, sowie die äußeren Kohlenstoffatome C-5 und C-6 bei 83.1 und 77.3 ppm, sowie die äußeren Kohlenstoffatome C-5 und C-6 bei 83.1 und 77.3 ppm.

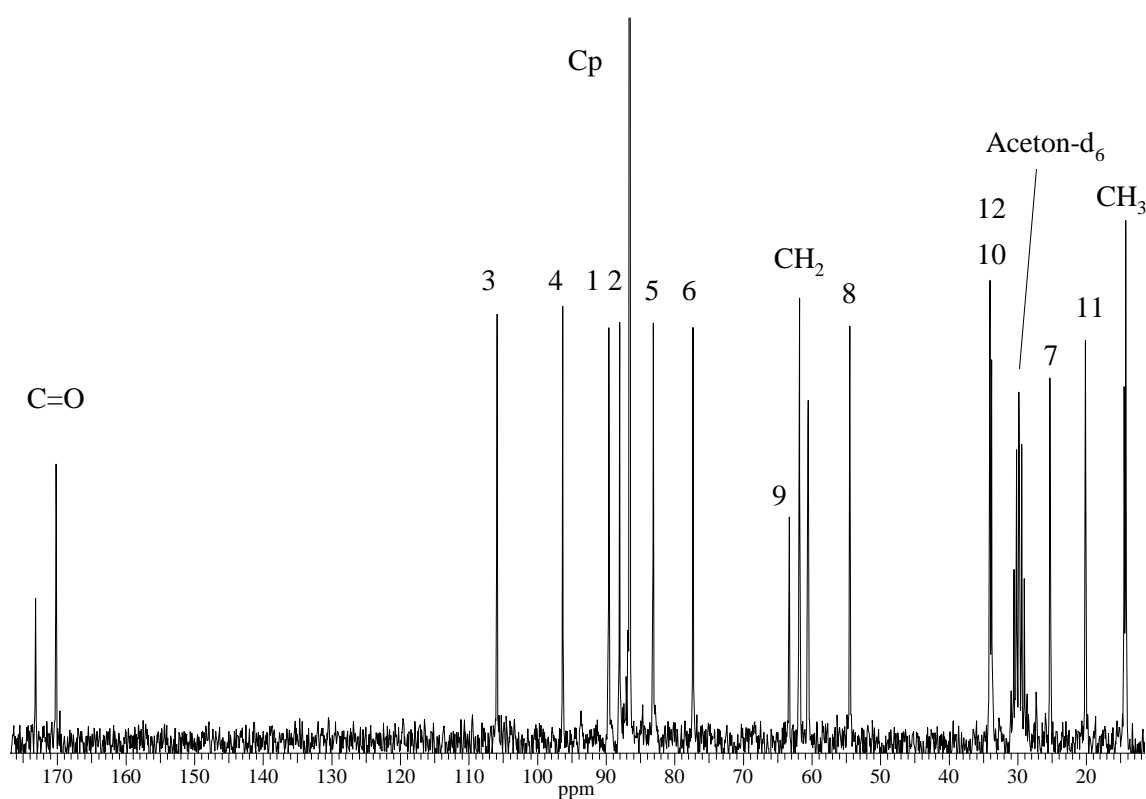


Abb. 60:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **3f** in  $\text{Aceton-d}_6$  (50 MHz)

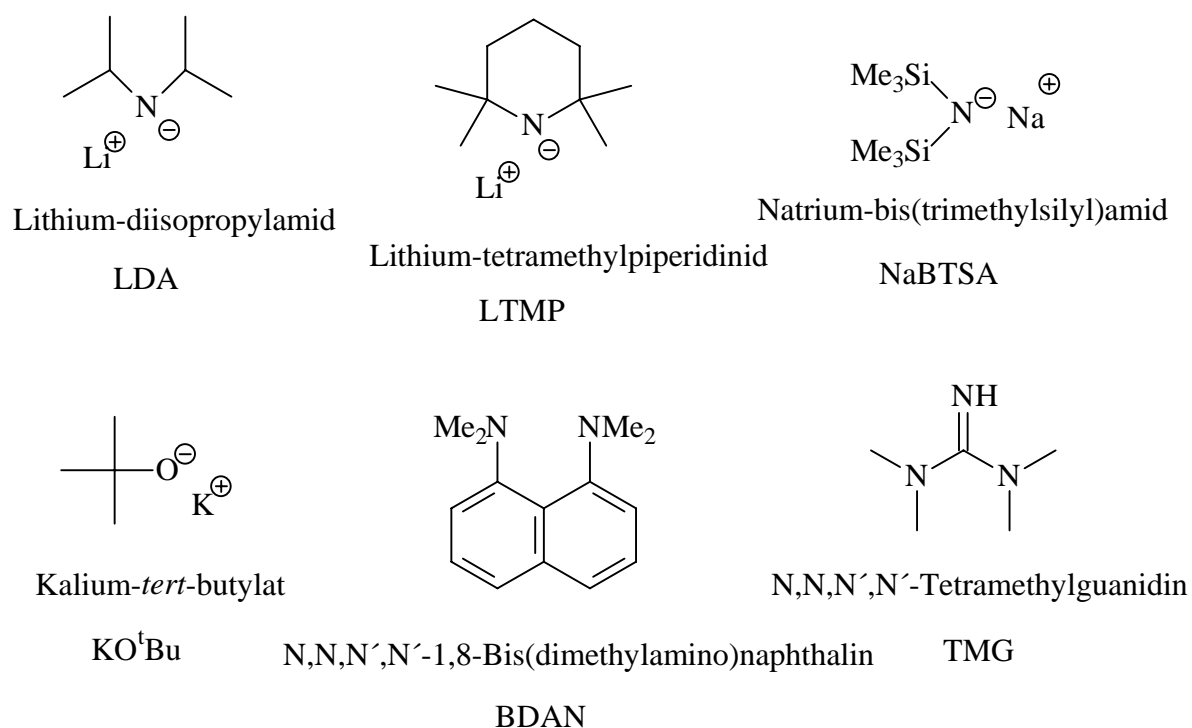
Tabelle 32:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der Verbindungen 3e-i in Aceton- $\text{d}_6$  (50 MHz)

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	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	C=O	CN	
<b>3e</b>	83.2	92.7	90.4	104.9	97.8	95.1	86.4	26.0	54.2	62.6	29.9	29.0	-	60.9, 62.0	14.2, 14.3	169.9, 170.0, 173.1	-
<b>3f</b>	86.6	89.6	88.0	105.9	96.3	83.1	77.3	25.3	54.5	63.3	33.8	20.2	34.1	60.6, 61.8, 61.9	14.2, 14.3, 14.5	170.2, 173.2	-
<b>3g</b>	83.1	93.6	90.3	104.9	97.7	95.0	86.5	25.9	53.5	63.5	20.2	33.7	34.2	60.7, 61.9, 62.0	14.2, 14.3, 14.6	170.1, 170.2, 173.3	-
<b>3h</b>	83.3	91.6	90.3	105.2	97.9	95.2	86.2	26.0	54.2	62.6	-	-	-	53.0, 53.1	169.8, 169.9	133.1	-
<b>3i</b>	82.2, 82.3	94.2	88.7, 88.8	104.6, 104.9	96.9	94.4	88.0, 88.1	26.6, 27.5	50.3	66.0	<b>Me</b> 29.0	-	-	61.2, 61.5	13.5, 13.6	167.2	-



### 3.5 Die intramolekulare nukleophile Addition als Schlüsselreaktion für den Ringschluß

Die intramolekulare Cyclisierung der funktionalisierten kationischen Komplexe durch intramolekulare nukleophile Addition erfordert den Einsatz spezieller, nicht-nukleophiler starker Basen. Solche Basen müssen dazu in der Lage sein, durch Deprotonierung eines der CH-aciden Methylenprotonen aus der Seitenkette der kationischen Verbindung zu abstrahieren, so daß sich das gebildete Carbanion an den Cyclooctatrien-Ring addieren kann. Durch den Einsatz sterisch anspruchsvoller Basen<sup>[61]</sup> (s. Abbildung 61) kann verhindert werden, daß das Anion der Base selbst als Nukleophil wirksam wird und an die Cyclooctatrien-Einheit bindet.



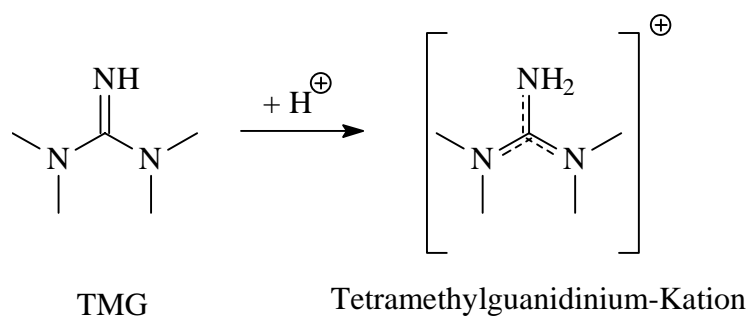
**Abb. 61: Sterisch anspruchsvolle nicht-nukleophile Basen**

Eine Übersicht aller verwendeten Basen sowie der Reaktionsbedingungen findet sich in Tabelle 33. Aus der Tabelle geht hervor, daß nur eine Umsetzung mit Tetramethylguanidin zu einem reinen Produkt führt. Alle anderen Basen zeigen entweder keine Reaktion (NaH, Et<sub>3</sub>N, BDAN), führen zur Zersetzung des Eduktes (LDA) oder ergeben Gemische verschiedener Neutralverbindungen (LTMP, NaBTSA, KO<sup>t</sup>Bu), die nicht getrennt werden können.

Tabelle 33: Reaktionsbedingungen für die intramolekulare nukleophile Addition<sup>[64]</sup>

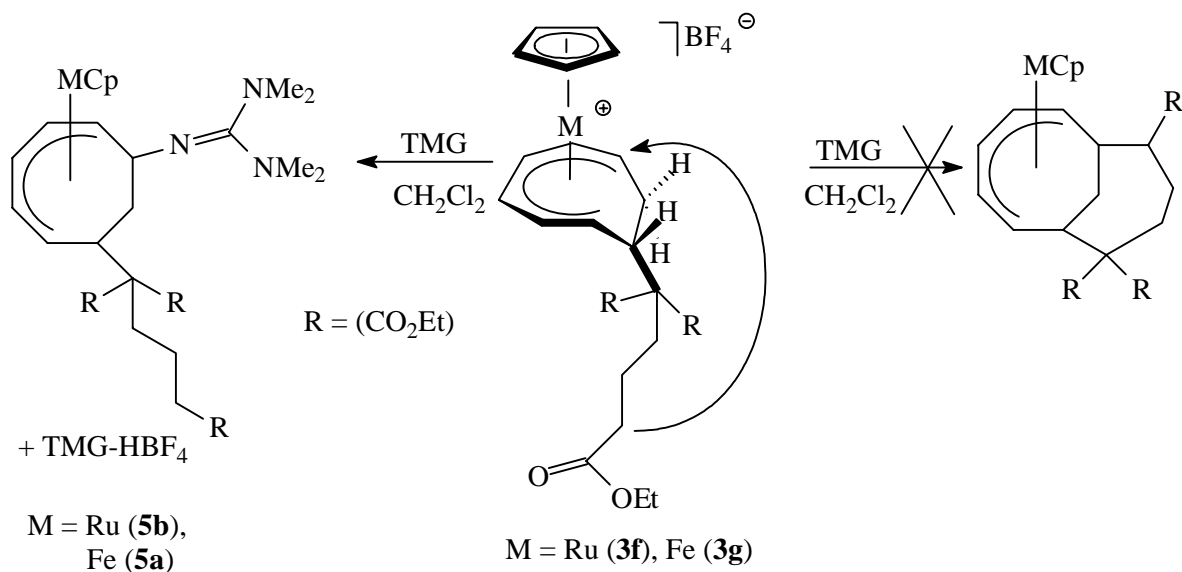
Base	Äquivalente	T [°C]	t [min]	Lösungsmittel	Ergebnis
NaH	1.1	RT	90	THF	Keine Reaktion
Et <sub>3</sub> N	4	RT	240	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Keine Reaktion
LDA	1.1	-78	90	THF	Zersetzung
LTMP	1.2	-78	20	THF	Neutralverbindungen
NaBTSA	1	-78 → -40	60	THF	Edukt + Neutralverbindungen
KO <sup>t</sup> Bu	1.2	RT	120	THF	Neutralverbindungen
BDAN	2.3	RT	210	THF	Keine Reaktion
TMG	8	RT	180	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Reines Produkt

Tetramethylguanidin (TMG) besitzt einen pK<sub>a</sub>-Wert von 13.6<sup>[65]</sup> und gehört damit zu den stärksten organischen Basen. Bei der Protonierung wird die entstehende konjugierte Säure durch Delokalisierung der positiven Ladung über alle Stickstoffatome der Tetramethylguanidin-Einheit stabilisiert (s. Schema 26)<sup>[66]</sup>. Besonders häufig wird TMG in der organischen Synthese angewendet bei der Michael-Addition<sup>[67]</sup>, in der Fest-Phasen-Synthese von Peptiden<sup>[68]</sup> sowie bei Veresterungsreaktionen von Carbonsäuren mit Alkylhalogeniden<sup>[69]</sup>.



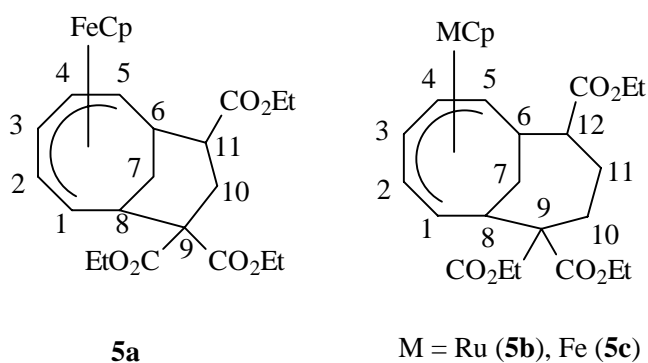
Schema 26: Mesomerie des TMG-Kations

Für die intramolekulare nukleophile Addition werden zu einer Lösung der kationischen Komplexe **3e-g** in Dichlormethan acht Äquivalente TMG hinzugefügt und für drei Stunden gerührt (s. Schema 27). Die Lösungen hellten bereits nach Zugabe des Amins deutlich auf. Anschließend werden die Reaktionslösungen im Vakuum eingeeengt und die Mischung aus Neutralprodukt und Aminsalz bleibt als gelbes (**5a**) bzw. rotes (**5b-c**) Öl zurück. Die Umsetzung verläuft quantitativ.



### Schema 27: Versuch einer intramolekularen nukleophilen Addition an Komplex 3f-g

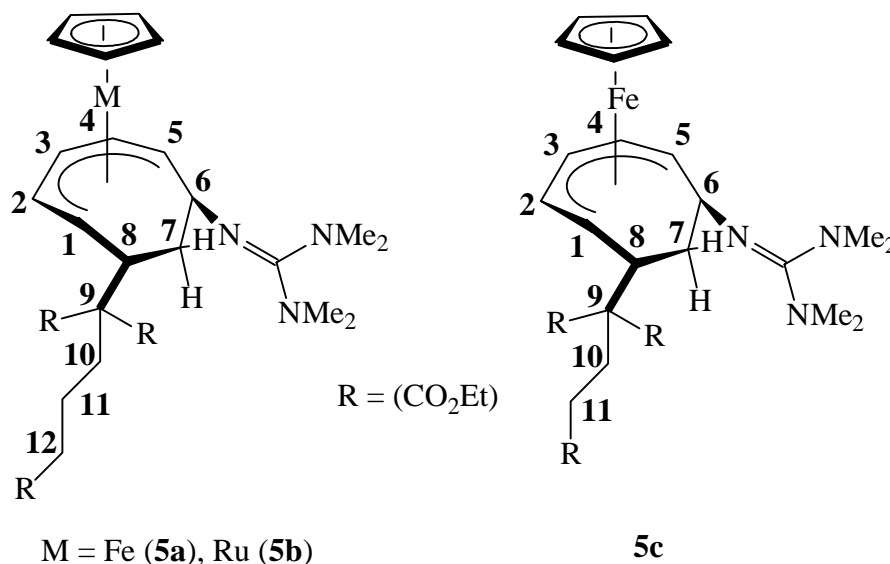
Eine Trennung von Neutralkomplex und TMG-HBF<sub>4</sub> ist weder durch Extraktion, Kristallisation, noch säulenchromatographischer Trennung (Zersetzung auf der Säule) möglich. Die Umsetzung des Komplexes **3i** mit TMG ergibt ein nicht trennbares Gemisch bestehend aus Edukt und mehreren Neutralverbindungen. Daß es sich bei den Produkten **5a-c** um Metall-Komplexe mit bicyclischen Liganden (s. Abbildung 62) handelte, schien zu Beginn der Untersuchungen als höchst plausibel.



**Abb. 62: Strukturen der anfangs vermuteten bicyclischen Verbindungen 5a-c**

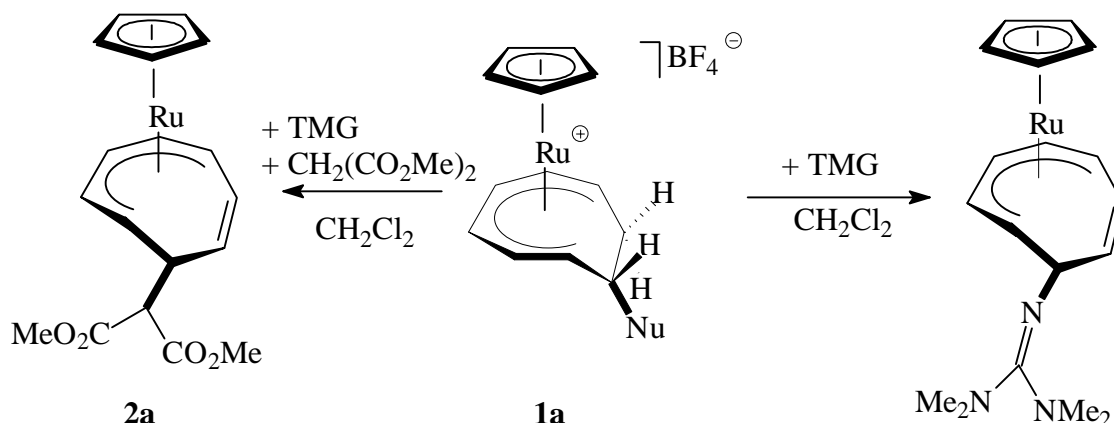
Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren zeigten die für 6,8-disubstituierte Cyclooctadienyl-Metall-Komplexe üblichen Signalabfolgen. Erst mit dem heteronuklearen Spinecho-Experiment APT (*Attached Proton Test*)<sup>[39]</sup> konnte eine eindeutige Zuordnung der <sup>13</sup>C-Signale erfolgen. Die Auswertungen ergaben, daß es sich bei Kohlenstoffatom C-11 (**5a**) bzw. C-12 (**5b-c**) immer

noch um eine Methylen-Einheit handelt, und nicht wie für ein bicyclisches System nötig, um ein Methin-Kohlenstoff. Weitere Untersuchungen mittels Matrix-Assisted-Laser-Desorption-Ionization-Massenspektrometrie (MALDI-MS)<sup>[70,71]</sup> lieferten m/z-Werte eines Produktes, in dem kein intramolekurer Ringschluß erfolgt ist, sondern in dem die Hilfsbase (TMG) selbst nukleophil addiert war (s. Abbildung 63).



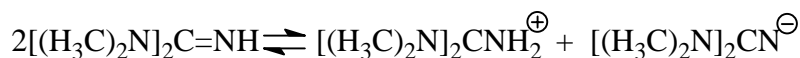
**Abb. 63: Strukturen der Verbindungen 5a-c**

Für einen zusätzlichen experimentellen Nachweis, daß TMG auch als Nukleophil agieren kann, wurden zwei verschiedene Reaktionen durchgeführt: Bei der ersten Reaktion wird [CpRu( $\eta^6$ -COT)]PF<sub>6</sub> (**1a**) nur mit TMG versetzt, drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend aufgearbeitet. Bei der zweiten Reaktion erfolgt zuerst Zugabe einer CH-aciden Verbindung, dem Dimethylmalonat, zu Edukt **1a**, erst dann wird das TMG zugefügt. Während die zweite Reaktion in guten Ausbeuten den Neutralkomplex **2a** liefert, bildet sich auch bei der ersten Reaktion in mäßigen Ausbeuten eine Neutralverbindung, die durch nukleophile Addition von TMG an **1a** entstanden ist (s. Schema 28). Bei Abwesenheit eines Nukleophils bildet sich durch Autoprotolyse von TMG das TMG-Anion, welches selbst nukleophile Additionen eingehen kann (s. Schema 29)<sup>[65]</sup>. Bei Anwesenheit eines Nukleophils findet keine Selbstaddition vom TMG statt, sondern es wird lediglich die CH-acide Verbindung deprotoniert, die dann kinetisch deutlich begünstigt an die kationischen Komplexe addiert.



**Schema 28: Experimenteller Nachweis für eine nukleophile Addition von TMG an einen kationischen Metall-Komplex**

Die endständigen Methylen-Gruppen der kationischen Komplexe **3e-g** werden folglich nicht ausreichend durch die benachbarten Ester-Gruppen aktiviert, so daß eine Deprotonierung durch TMG ausbleibt und das Amin in einer langsameren Reaktion selbst mit den kationischen Verbindungen reagieren kann.

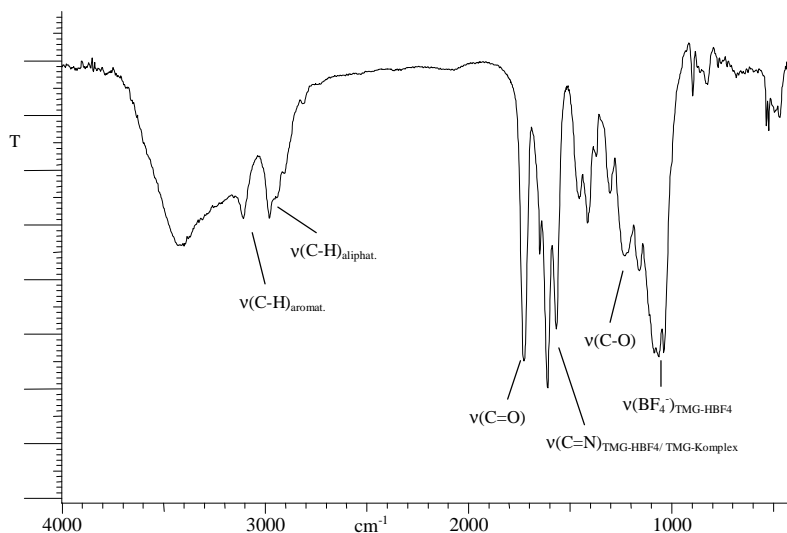


**Schema 29: Autoprotolyse von N,N,N',N'-Tetramethylguanidin (TMG)**

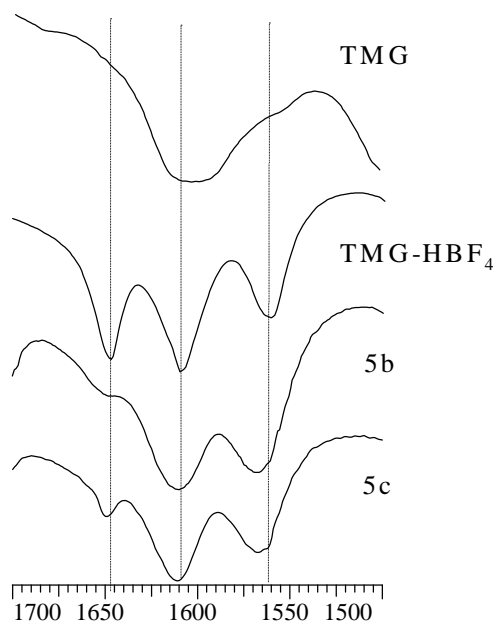
In weiteren Untersuchungen wurde versucht, Ligandabspaltungsreaktionen mit den Komplexen **5a-c** durchzuführen. Es konnte jedoch in keinem Fall ein freier Ligand isoliert werden, sondern es kam jedesmal zur Abspaltung des Amin-Substituenten und zur Rückbildung der kationische Edukt-Komplexe. Dies steht in Einklang mit den von *Lange* gemachten Beobachtungen, bei denen Protonierungsversuche von  $\text{CpRu}(\eta^5\text{-C}_8\text{H}_8\text{-N}(\text{CH}_3)_2)$  zur Teilabspaltung des Amin-Restes führten.

#### 3.5.1 IR-spektroskopische Untersuchungen

Die IR-spektroskopische Untersuchung der Verbindung **5a** zeigt die für Ethylester-Gruppen typischen Absorptionsbanden der C=O-Streckschwingungen bei  $1728\text{ cm}^{-1}$  und der C-O-Streckschwingungen bei  $1160$  und  $1234\text{ cm}^{-1}$ . Das nicht abzutrennende Tetramethylguanidinium-Salz liefert eine für Tetrafluoroborat-Anionen typische breite Absorptionsbande im Bereich von  $1038$  bis  $1085\text{ cm}^{-1}$ .



**Abb. 64:** IR-Spektrum der Verbindung **5a** in KBr



**Abb. 65:** IR-Spektren der Verbindungen **TMG**, **TMG-HBF<sub>4</sub>**, **5a** und **5b** in KBr;  $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Bereich

Auffallend sind die Absorptionsbanden der Imin-Gruppen der gebildeten Komplexe **5a-b** sowie des TMG-Salzes im Bereich von  $1550$  bis  $1650\text{ cm}^{-1}$  (s. Abbildung 65). Die Banden der C=N-Streckschwingungen liegen für **5a** bei  $1567$ ,  $1611$  und  $1649$ , sowie für **5b** bei  $1567$ ,  $1610$  und  $1649\text{ cm}^{-1}$ . Vergleicht man diese Werte mit dem IR-Spektrum des reinen Guanidinium-Salzes, so fällt auf, daß die Verbindungen **5a** und **5b** in diesem Bereich andere Signalintensitäten als auch eine Verschiebung der Absorptionsbande bei  $1561\text{ cm}^{-1}$  (TMG-Salz) zu einer höheren Wellenzahl bei  $1567\text{ cm}^{-1}$  (Verbindung **5a** und **5b**) aufweisen.

3.5.2  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **5a-c** ähneln in der Abfolge der Protonensignale dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des unterschiedlich nukleophil addierten Metall-Komplexes **4c** (vergleiche Tabelle 14 und 34). Das am stärksten entschirmte Proton 3-H findet sich für alle drei Verbindungen stark tieffeld verschoben als Pseudo-Triplett bei 5.94, 6.00 und 5.70 ppm. Die Ethyl-Protonen der Ester-Gruppen weisen bedingt durch den sterisch sehr anspruchsvollen benachbarten Tetramethylguanidin-Substituenten alle eine unterschiedliche chemische Verschiebung auf. In dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **5b** erscheinen die Methylprotonen der Estergruppe als Triplett-Signale bei 0.97, 1.05 und 1.16 ppm, sowie die Methylenprotonen als Quartett bei 3.94 und Multiplett bei 4.05, 4.08 ppm (s. Abbildung 67). Die beiden diastereotopen Methylengruppen 10-H und 11-H spalten bei Verbindung **5a** und **5b** zu je zwei Multiplett-Signalen mit abweichender chemischer Verschiebung auf. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **5c** dagegen fallen die Resonanzsignale von 10-H und 11-H zusammen und liefern ein Multiplett bei 2.77 ppm (s. Abbildung 68). Auffallend für Verbindung **5c** ist auch, daß sich die Resonanzsignale der Ester-Gruppen überlagern und nicht wie bei **5a** und **5b** aufgefüchert vorliegen. Erklären läßt sich diese Beobachtung mit der etwas kürzeren Alkyl-Kette des Malonat-Substituenten von **5c** im Vergleich zu **5a** und **5b**, die nur noch in geringer räumlicher Wechselwirkung mit dem Tetramethylguanidin-Substituenten steht. Die Resonanzsignale der Methyl-Gruppen des Amin-Substituenten erscheinen für **5a-c** als breites Singulett bei 2.60, 2.55 und 2.66 ppm.

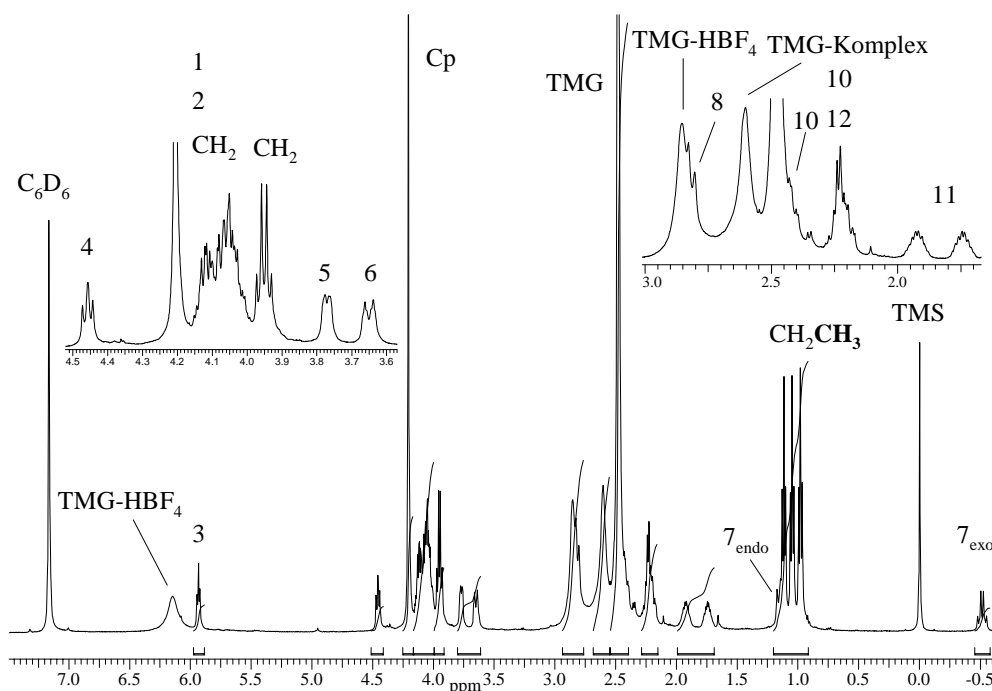


Abb. 66:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **5a** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (500 MHz)

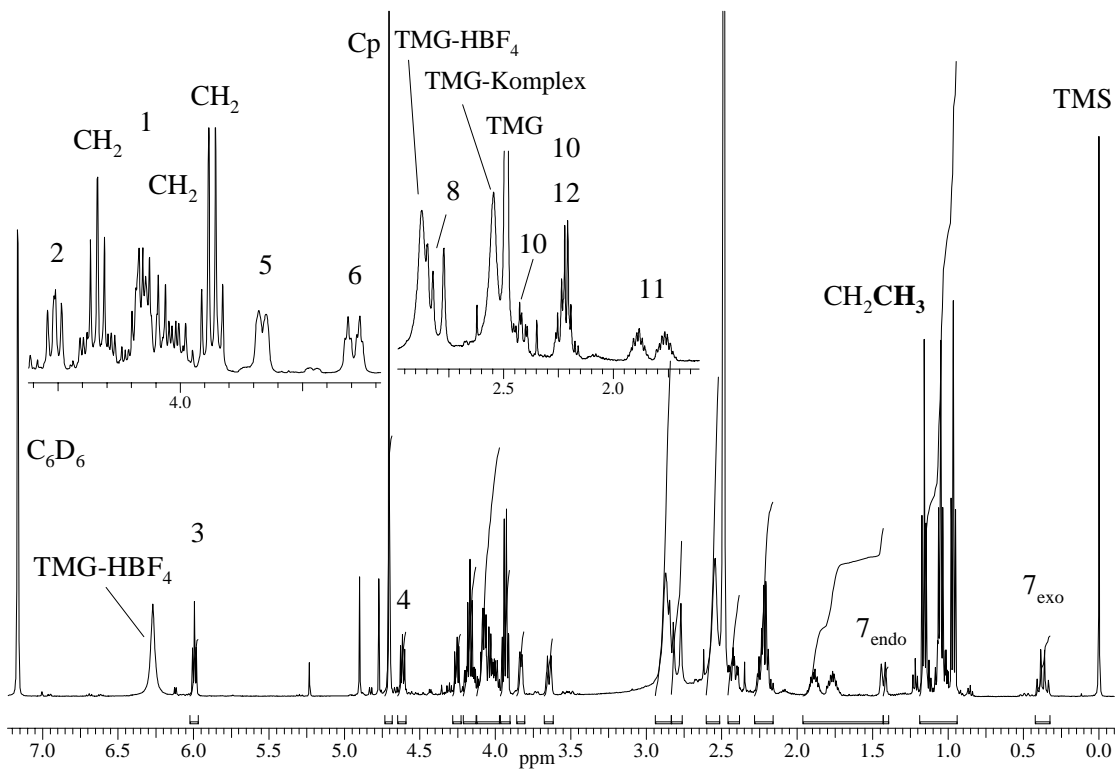


Abb. 67:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung 5b in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (500 MHz)

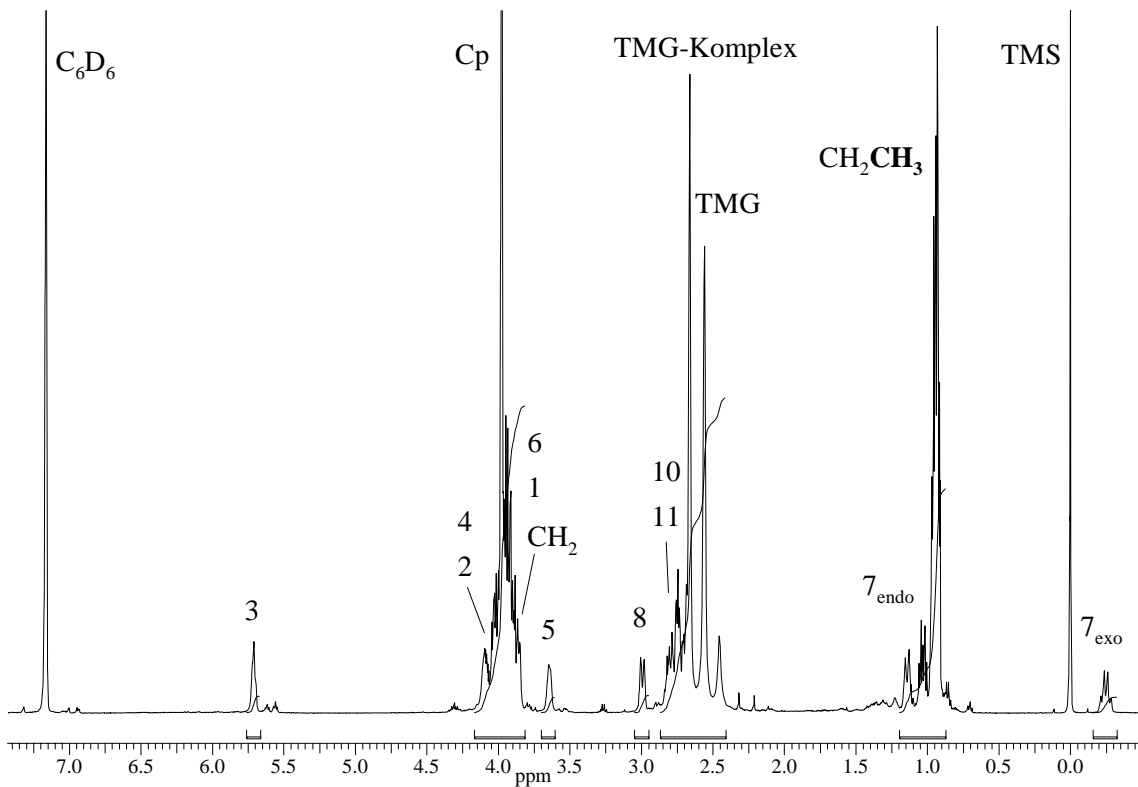


Abb. 68:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung 5c in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (360 MHz)



Tabelle 34:  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen 5a-c in  $\text{C}_6\text{D}_6$ 

	Cp	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6	H-7	H-7	H-8	H-10	H-11	H-12	$\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{NCH}_3$
								<i>endo</i>	<i>exo</i>							
<b>5a</b> [b]	4.21 s	4.08 m	4.08 m	5.94 t'	4.46 dd	3.78 m	3.66 dm	1.16 m	-0.52 m	2.83 m	2.22, 2.42 m	1.75, 1.93 m	2.22 m	3.95 q 4.08 m	0.98, 1.05, 1.12 t	2.60 m
<b>5b</b> [b]	4.71 s	4.08 m	4.26 dd	6.00 t'	4.62 dd	3.83 d	3.65 dm	1.43 d	0.38 m	2.86 m	2.22 m	1.77 m	2.22 m	3.94 q 4.05, 4.08 m	0.97, 1.05, 1.16 t	2.55 m
<b>5c</b> [a]	3.97 s	3.99 m	3.99 m	5.70 t'	3.99 m	3.65 dm	3.99 m	1.15 m	-0.23 m	3.00 dm	2.77 m	2.77 m	-	3.99 m	0.91, 0.92, 0.95 t	2.66 m

[a] 360 MHz, [b] 500 MHz

3.5.3  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen

In den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **5a** und **5b** erkennt man neben den zwischen 170 bis 173 ppm erscheinenden Signalen der Carbonylgruppen die Signale des Imin-Kohlenstoffatoms des Tetramethylguanidin-Substituenten bei 160.0 ppm, sowie des TMG-Salzes bei 166.2 ppm (s. Abbildung 69 und 70). Die Methyl-Gruppen des TMG-Restes erscheinen bei 39.3 ppm. Die Resonanzsignale der Cyclopentadienyl-Liganden erscheinen typisch für Neutralverbindungen bei 77.8 und 80.4 ppm. In Abbildung 71 ist das APT-Spektrum der Verbindung **5b** dargestellt. Allgemein findet man in einem APT-Spektrum die Resonanzsignale von quartären C-Atomen und  $\text{CH}_2$ -Gruppen als positive Signale, während CH- und  $\text{CH}_3$ -Gruppen negative Signale erzeugen. Deutlich zu erkennen ist bei 33.4 ppm ein positives Signal für das Kohlenstoffatom C-12, daß somit nur ein sekundäres bzw. quartäres C-Atom sein kann. Ursprüngliche Annahmen, es hätte sich ein bicyclisches Produkt gebildet, mußten deshalb überarbeitet werden, da eine bicyclische Verbindung für C-12 ein Signal mit negativer Intensität für Methin-Kohlenstoffatome hätte liefern müssen.

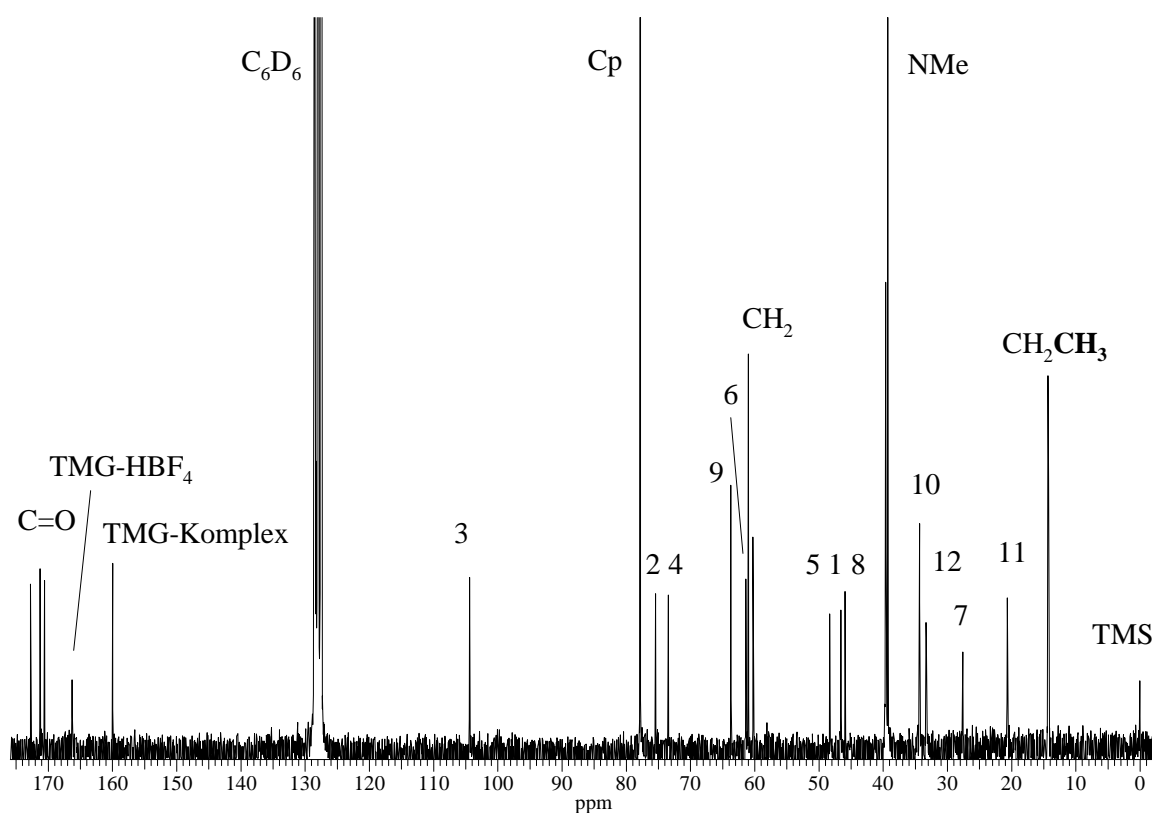
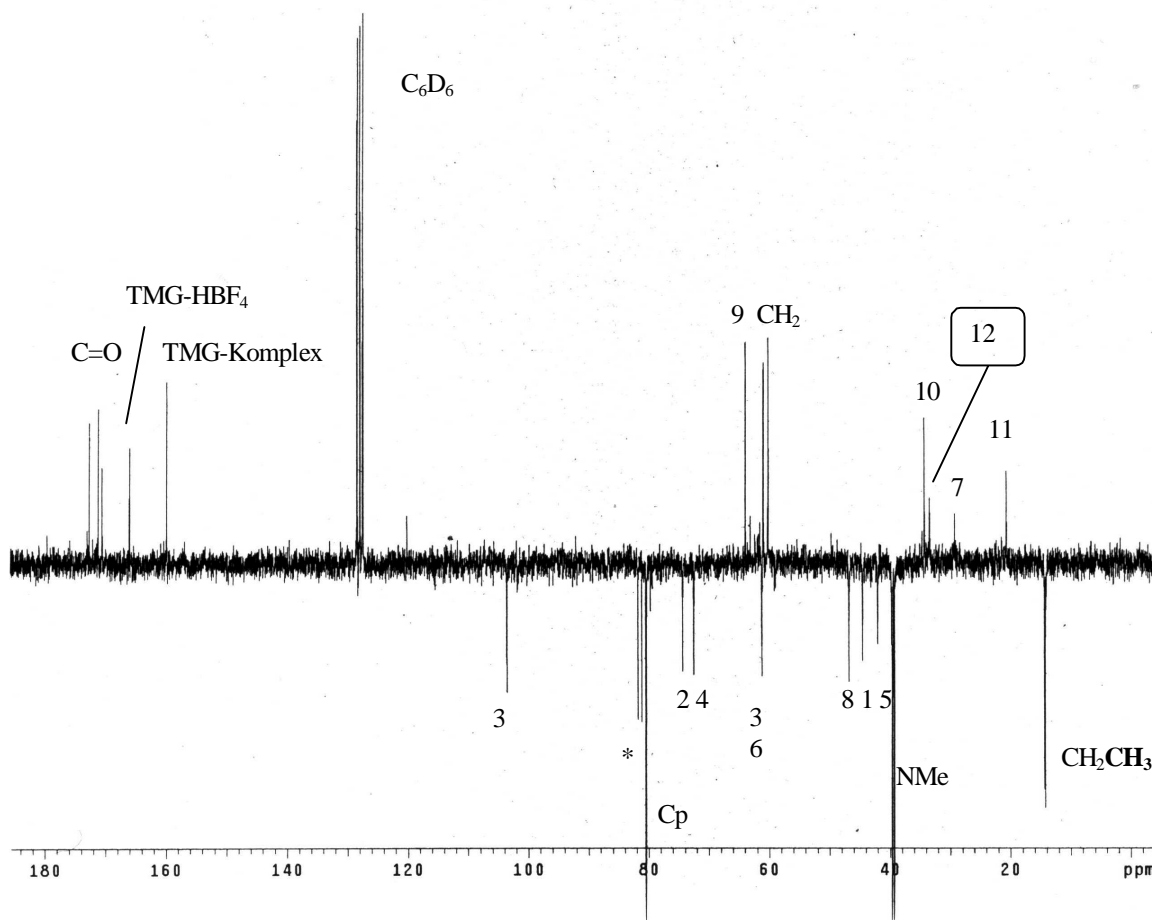
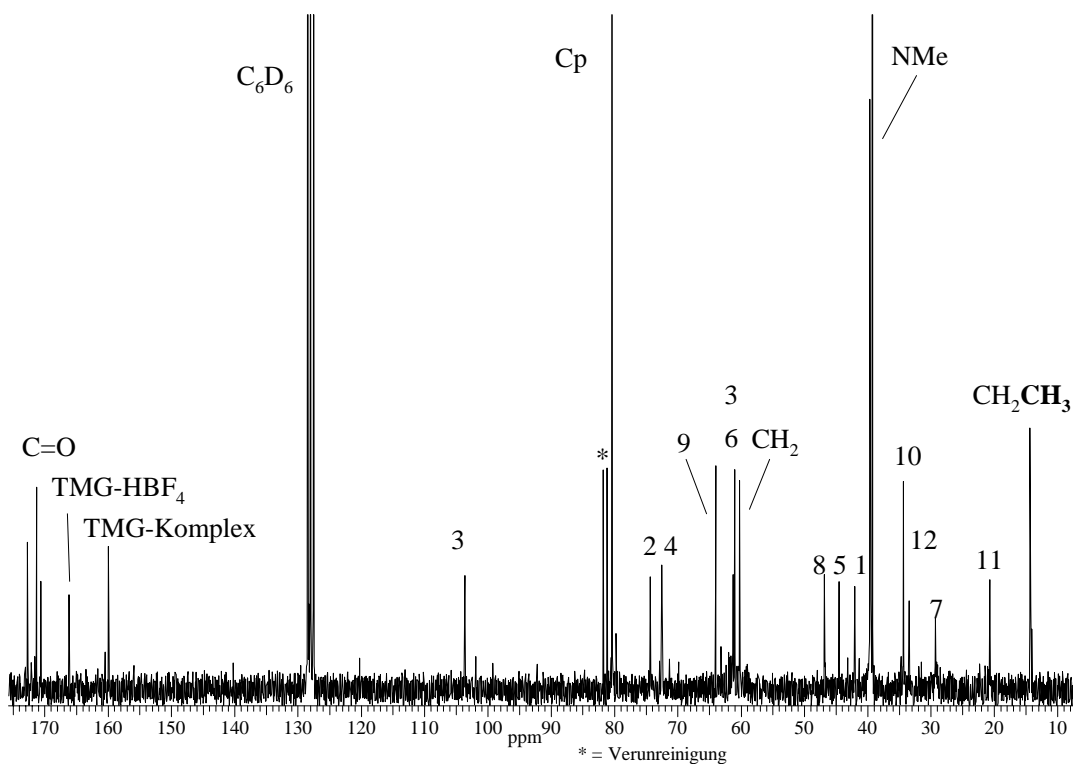


Abb. 69:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **5a** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (50 MHz)



Tab. 35:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der Verbindungen 5a-c in  $\text{C}_6\text{D}_6$ 

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	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	C=O	NMe/ -C=N	
<b>5a</b> [a]	77.8	46.6	75.4	104.4	73.4	48.3	61.3	27.6	45.9	63.7	34.3	20.6	33.3	60.2, 61.0	14.2, 14.3	170.5, 171.2, 160.0	39.3
<b>5b</b> [a]	80.4	42.0	74.4	103.7	72.5	44.1	61.3	29.3	46.7	64.0	34.3	20.7	33.4	60.2, 61.0, 61.1	14.2, 14.3, 14.4	170.6, 171.3, 172.7	39.3
<b>5c</b> [b]	77.1	45.8	74.8	103.0	74.4	55.0	62.0	29.6	47.7	63.5	31.0	28.9	-	60.2, 60.7	14.1, 14.2, 14.3	170.8, 171.2, 172.9	40.3

[a] 50 MHz, [b] 125 MHz

## 3.5.4 Massenspektroskopische Untersuchungen

In Abbildung 72 ist das FAB-Massenspektrum (*Fast-Atom Bombardment*) der Verbindung **5b** dargestellt. Das stärkste Signal liefert das Fragment-Ion bei  $m/z = 545$ , das durch Abspaltung des TMG-Substituenten entstanden ist. Sehr charakteristisch sind auch die Fragment-Ionen bei  $m/z = 271$  [ $\text{CpRuC}_8\text{H}_8^+$ ] und  $245$  [ $\text{CpRuC}_6\text{H}_6^+$ ], die durch Abspaltung beider Substituenten von der cyclo- $\text{C}_8$ -Einheit und anschließender Ringkontraktion entstehen. Der eigentliche Molekül-Ionen-Peak bei  $m/z = 659$  ist mit einer relativen Intensität von 5% nur schwach zu erkennen.

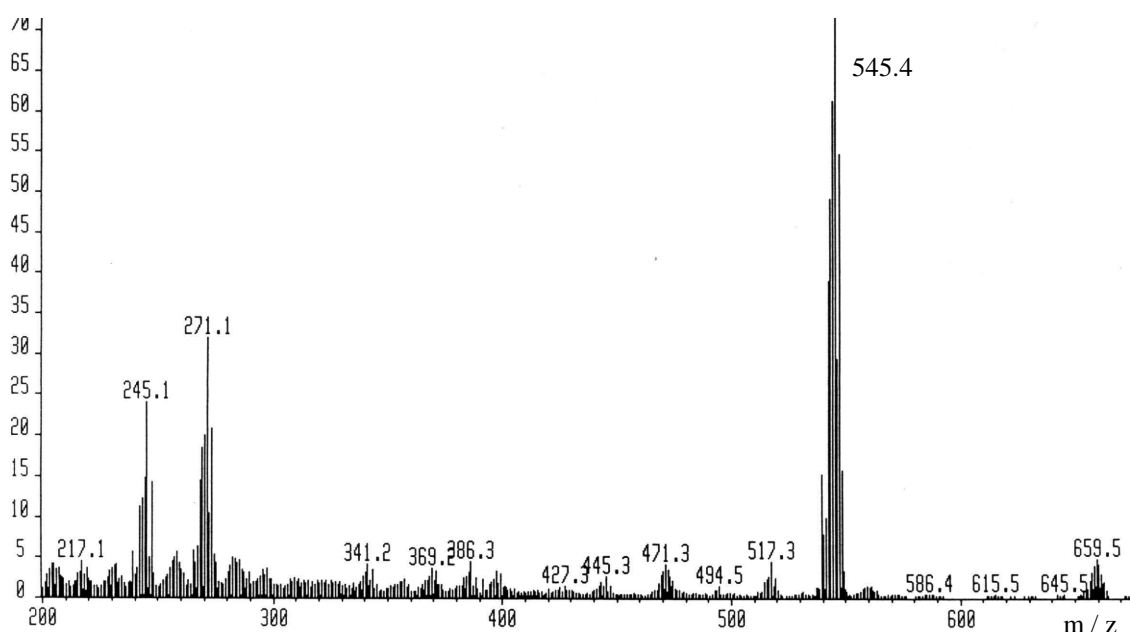


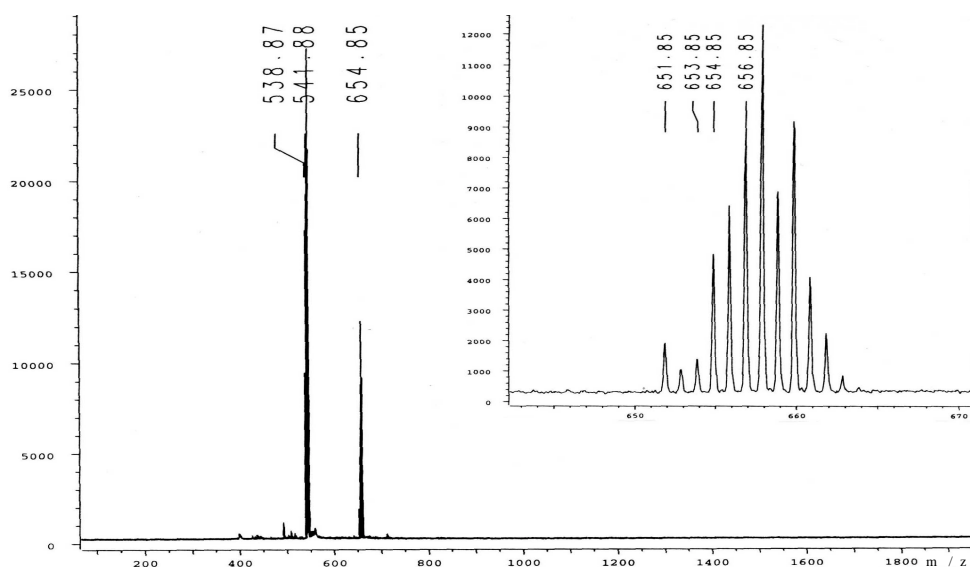
Abb. 72: FAB-Massenspektrum der Verbindung **5b**

Tabelle 36: Massenspektroskopische Daten der Verbindung **5b**

$m/z$	rel. Intensität [%]	Zuordnung
659	5	$M^+$
545	100	$M(-)\text{NC}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2^+$
517	5	$M(-)(\text{NC}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2)(\text{C}_2\text{H}_2)^+$
471	4	$M(-)(\text{NC}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2)(\text{COOC}_2\text{H}_5)^+$
271	32	$\text{CpRuC}_8\text{H}_8^+$
245	23	$\text{CpRuC}_6\text{H}_6^+$

### 3. Kapitel

Für eine bessere Bestimmung des Molekül-Ionen-Peaks wurde von Verbindung **5b** ein MALDI-Massenspektrum aufgenommen (s. Abbildung 73). Bei diesem Verfahren handelt es sich um eine sehr schonende Ionisierungsmethode, bei der die zu untersuchende Substanz in eine Matrix eingebettet wird (hier: nor-HARMAN) und man sie anschließend mit einem UV-Laser bestrahlt<sup>[70,71]</sup>. Die Energieaufnahme der Untersuchungsprobe erfolgt durch UV-Absorption der Matrix. Im MALDI-MS findet sich nun deutlich der Molekül-Ionen-Peak bei  $m/z = 659$ . In der Dehnung des Bereichs um  $m/z = 660$  erkennt man das Muster der Isotopenverteilung vom Ruthenium, das in sieben verschiedenen Isotopen auftritt (s. Tabelle 37). Mit Hilfe der gewonnenen Ergebnisse aus den IR-, NMR- und Massenspektroskopischen-Untersuchungen, sowie den experimentellen Befunden konnte die Bildung eines bicyclischen Komplexes ausgeschlossen werden. Das erhaltene Produkt bei der angestrebten Ringschlußreaktion kann nur durch nukleophile Addition vom TMG entstanden sein.



**Abb. 73: MALDI-Massenspektrum der Verbindung 5b , Matrix: nor-Harmarn**

**Tabelle 37: Massenzahlen und Häufigkeiten der sieben Ruthenium-Isotope**

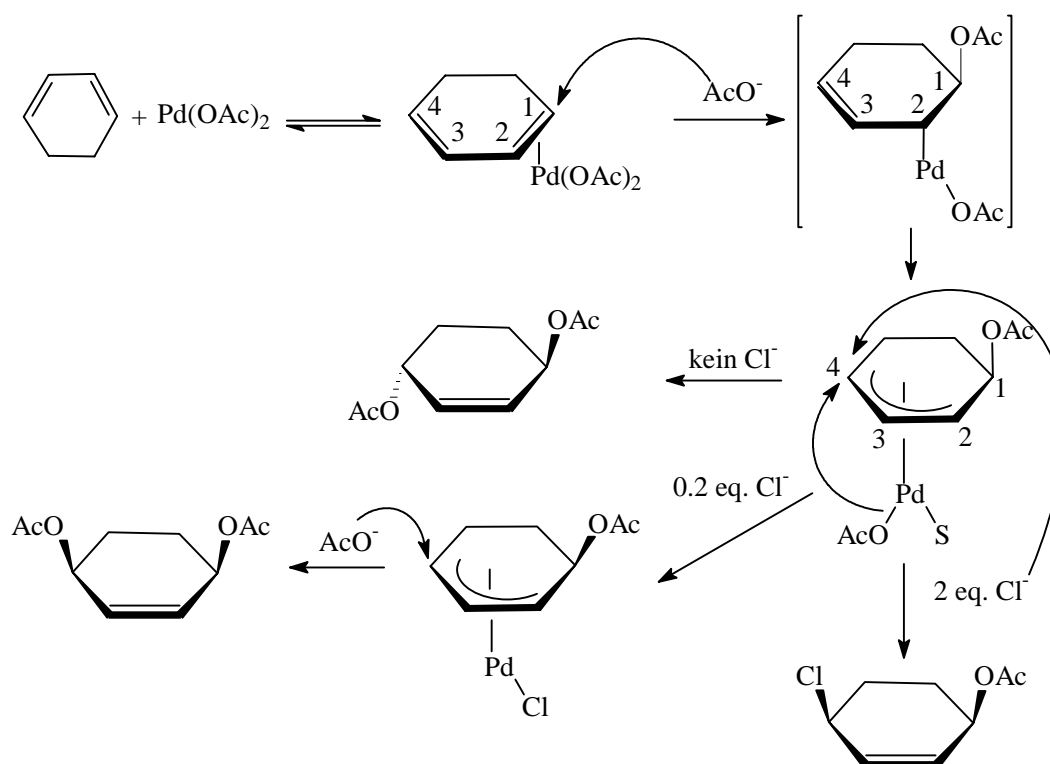
m/z	rel. Häufigkeit [%]
96	5.5
98	1.9
99	12.7
100	12.6
101	17.0
102	31.6
104	18.7

## 4. Untersuchungen zur Darstellung von substituierten Bicyclo[6.3.0]undeca-2-enen via Palladium-katalysiertem Ringschluß

### 4.1 Einleitung

Anwendungen der Organopalladiumchemie für die Organische Synthese haben in den letzten Jahren beachtliche Fortschritte erzielt<sup>[72]</sup>. Zu den wichtigsten Palladium-katalysierten Reaktionen gehören Umsetzungen mit allylischen Substraten, wie z. B. die allylische Alkylierung<sup>[73]</sup> und die allylische Aminierung<sup>[74]</sup>. Umsetzungen mit Palladium-Katalysatoren sind in der Regel präparativ leicht durchführbar und besitzen ein hohes Maß an Chemo-, Regio- und Stereoselektivität.

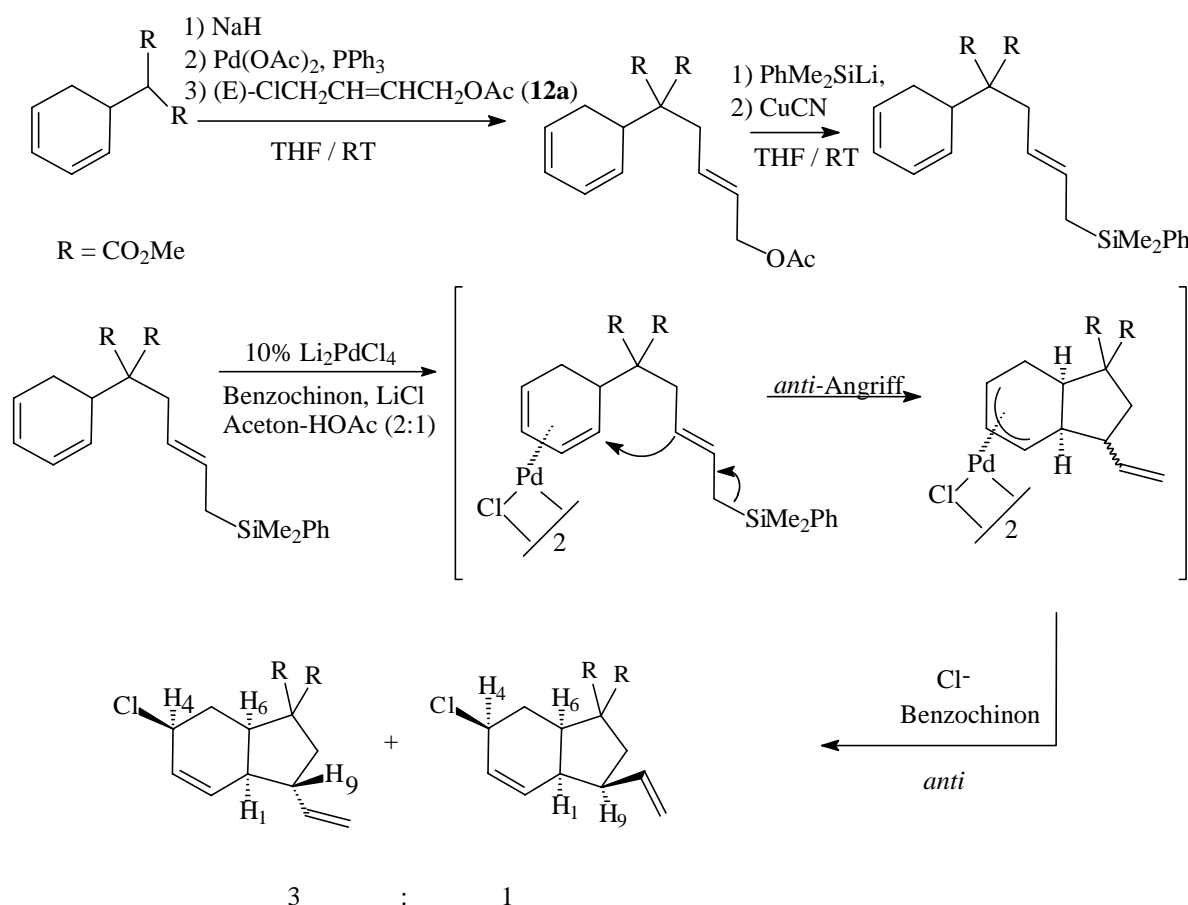
Eine der synthetisch wertvollsten Methoden, bei der Sauerstoffnukleophile eingesetzt werden, ist die Palladium-katalysierte Bisacetoxymylierung bzw. Chloracetoxymylierung von 1,3-Dienen (s. Schema 30)<sup>[75]</sup>. Dabei handelt es sich um eine Übergangsmetall-katalysierte zweifache nukleophile Addition in 1,4-Position. Nach der Addition des ersten Nukleophils bildet sich ein stabiler  $\eta^3$ -Allyl-Komplex, an den das zweite Nukleophil in 4-Position angreifen kann. Die Stereochemie der zweiten nukleophilen Addition läßt sich durch Variation der Reaktionsbedingungen kontrollieren.



**Schema 30: Palladium-katalysierte stereoselektive Synthese von 1,4-substituierten Cyclohexenen**

## 4. Kapitel

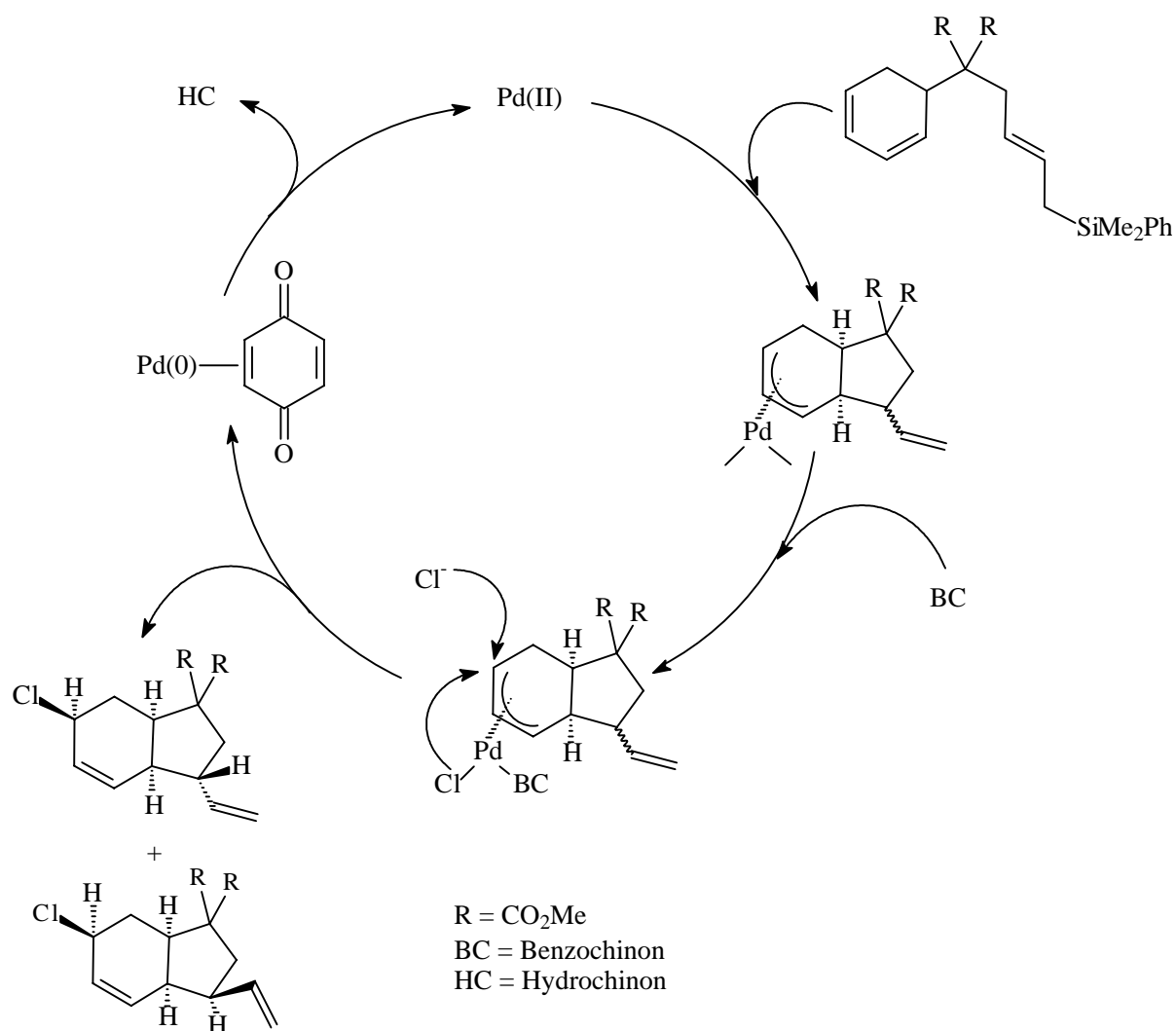
Basierend auf dieser Methode wurden recht effiziente und stereoselektive Verfahren zur Synthese bicyclischer Systeme durch intramolekulare nukleophile Addition entwickelt. *Castaño* und *Bäckvall* haben auf dem Gebiet der Cyclisierungsreaktionen mit Cyclohexadien- und Cycloheptadien-Derivaten bereits umfangreiche Untersuchungen durchgeführt<sup>[76]</sup>. Zu diesem Zweck werden substituierte Cyclohexadien-Derivate eingesetzt, deren Seitenketten in der Lage sind, selbst als Nukleophil in einer Palladium-katalysierten Reaktion zu reagieren. Neben den bereits erfolgreich eingesetzten heteroatomaren Nukleophilen konnte durch Verwendung der Allylsilyl-Gruppe das erste Kohlenstoff-Nukleophil umgesetzt werden (s. Schema 31)<sup>[77]</sup>. Allylsilane besitzen eine nukleophile Doppelbindung, die an das durch Palladium(II) aktivierte 1,3-Cyclohexadien in einer Art *Sakurai*-Reaktion addieren können<sup>[78]</sup>.



**Schema 31: Pd(II)-katalysierte intramolekulare C-C-Bindungsknüpfung durch nukleophile Addition eines Allylsilans an ein koordiniertes Dien**



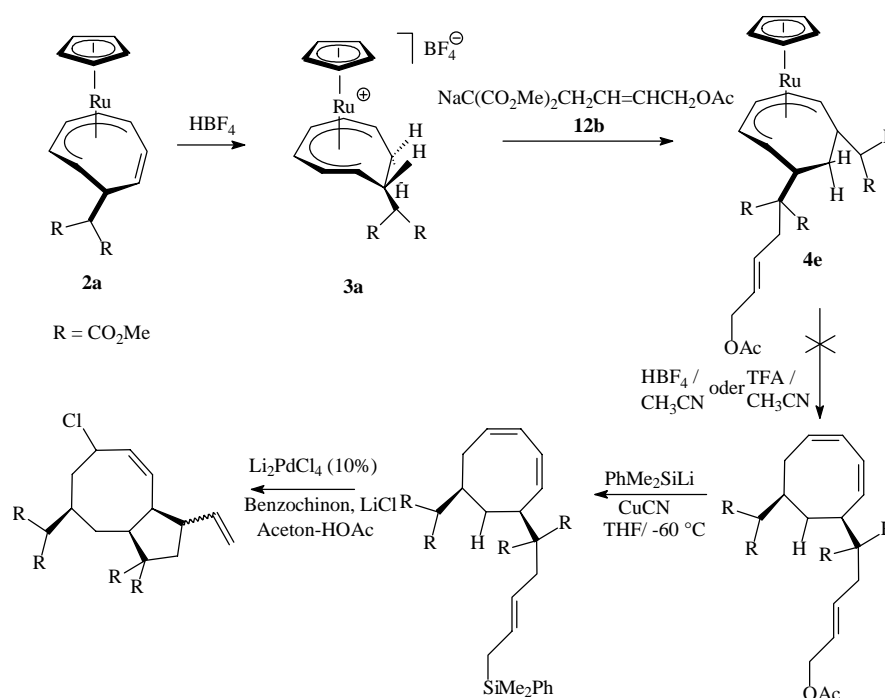
Die bevorzugte Bildung des syn-Produktes in Bezug auf das addierte Chlorid-Ion und C-9 läßt sich durch einen *anti*-Angriff des Allylsilans an das koordinierte Dien erklären. Der intermediär gebildete ( $\pi$ -allyl)-Palladium-Komplex wird anschließend *anti* von dem Chlorid-Ion angegriffen. Untersuchungen haben gezeigt, daß Benzochinon-induzierte Chlorid-Angriffe an ( $\pi$ -allyl)-Palladium-Komplexe im allgemeinen *anti* verlaufen<sup>[77]</sup>. Das Benzochinon hat in diesem Katalysezyklus die Aufgabe, gebildetes Palladium(0) wieder zu Palladium(II) zurück zu oxidieren (s. Schema 32)<sup>[79]</sup>.



**Schema 32: Katalysezyklus der intramolekularen 1,4-Oxidation des substituierten Cyclohexadiens**

## 4.2 Variante A: Synthese der Edukte für den intramolekularen Ringschluß durch Derivatisierung des Metall-koordinierten cyclo-C<sub>8</sub>-Liganden

Auf der Grundlage der Ergebnisse von *Castaño* und *Bäckvall* wurden bereits für die Diplomarbeit Versuche durchgeführt, um einen am Ruthenium koordinierten cyclo-C<sub>8</sub>-Liganden so zu derivatisieren, daß er nach Abspaltung vom Metallzentrum in einer Palladium-katalysierten intramolekularen Ringschlußreaktion eingesetzt werden kann. Entsprechend weiterführenden Untersuchungen konnte durch iterative nukleophile und elektrophile Addition an Komplex **2a** die unterschiedlich substituierte Verbindung **4e** dargestellt werden (s. Schema 33). Bei **4e** handelt es sich um ein hellgelbes Öl, das sich bei längerer Aufbewahrung im Tageslicht oder bei Raumtemperatur dunkelbraun verfärbt und zersetzt. Für die weitere Synthese soll der Ligand vom Ruthenium-Komplex **4e** durch Umsetzung mit Tetrafluoroborsäure bzw. Trifluoressigsäure in Acetonitril abgespalten werden, um ihn anschließend zum Silanderivat umzuwandeln. Durch eine Pd-katalysierte Ringschlußreaktion soll als Zielmolekül das 4,6-disubstituierte Bicyclo[6.3.0]undeca-2-en erhalten werden. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus Kapitel 2 führten Abspaltungsversuche jedoch nicht zu dem gewünschten Produkt. Durch <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Untersuchungen der Abspaltungsprodukte konnte herausgefunden werden, daß es durch den Einsatz einer starken Säure lediglich zur Abspaltung des Acetat-Restes vom koordinierten Liganden kommt. Die Synthese einer analogen Eisen-Verbindung und Anwendung der für Eisen-Komplexe funktionierenden Ligandabspaltung wurde deshalb unterlassen.



Schema 33: Synthesepplan Variante A

4.2.1  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen der Verbindung **4e**

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **4e** ist in Abbildung 74 dargestellt. Die beiden Doppelbindungsprotonen 11-H und 12-H der Seitenkette sind am weitesten tieffeld verschoben und liefern zwei ddd-Aufspaltungsmuster bei 6.00 und 5.65 ppm. Das typisch für zweifach nukleophil addierte Komplexe am weitesten zum tiefen Feld verschobene Signal der Cyclooctadienyl-Protonen ist Proton 3-H, dessen Aufspaltung zum Pseudo-Triplett bei 5.65 ppm mit 12-H überlagert. Auffallend ist die Aufspaltung der prochiralen Methylengruppe C-10. Sie spaltet in zwei Dubletts von Dubletts bei 2.86 und 3.05 ppm auf, wobei aber das Signal bei 2.86 ppm mit dem Signal von Proton H-6 überlagert. Charakteristisch ist auch die Acetatgruppe, die bei 1.67 ppm ein Singulett-Signal liefert.

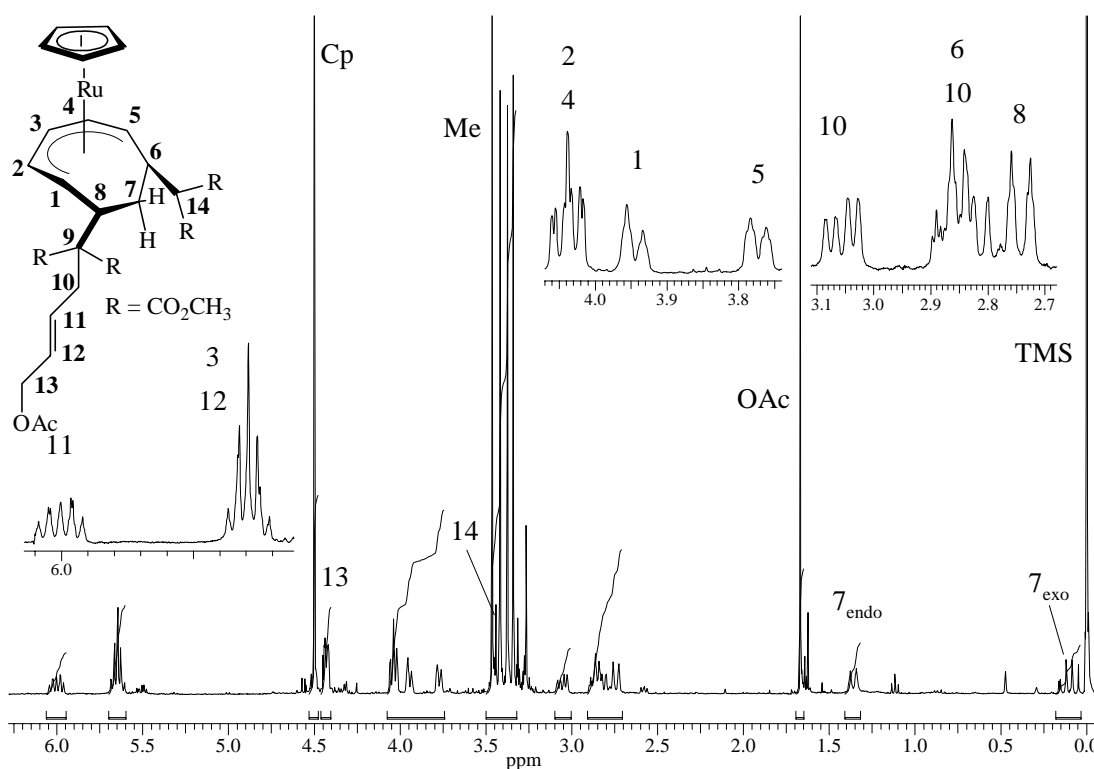


Abb. 74:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **4e** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (360 MHz)

Tabelle 38:  $^1\text{H}$ -NMR-Daten der Verbindung **4e** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (360 MHz)

Zuordnung	$\delta$ [ppm]	Zuordnung	$\delta$ [ppm]	Zuordnung	$\delta$ [ppm]	Zuordnung	$\delta$ [ppm]
Cp (s)	4.50	5-H (dm)	3.78	10-H (m)	2.86	14-H (d)	3.45
1-H (dm)	3.95	6-H (dm)	2.85	10-H (dd)	3.05	OAc (s)	1.67
2-H (dd)	4.04	7 <sub>endo</sub> -H (m)	1.36	11-H (ddd)	6.00	Me (s)	3.34,
3-H (t')	5.65	7 <sub>exo</sub> -H (m)	0.10	12-H (ddd)	5.65		3.38,
4-H (dm)	4.03	8-H (dm)	2.75	13-H (m)	4.43		3.42,
							3.46

4.2.2  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen der Verbindung **4e**

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **4e** enthält wie das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum aufgrund der chiralen Molekülsymmetrie der Punktgruppe  $C_1$  acht verschiedene Signale für den  $\text{C}_8$ -Ring. Die sehr schwachen Signale der Carbonyl-Kohlenstoffatome finden sich bei 169.2, 169.8, 171.0 und 171.1 ppm und sind damit am weitesten zum tiefen Feld verschoben. Bei 131.0 ppm liegt das Signal der beiden sich überlagernden Doppelbindungs-Kohlenstoffatome C-11 und C-12. Für die Acetatgruppe findet man ein nur sehr schwaches Signal bei 20.1 ppm.

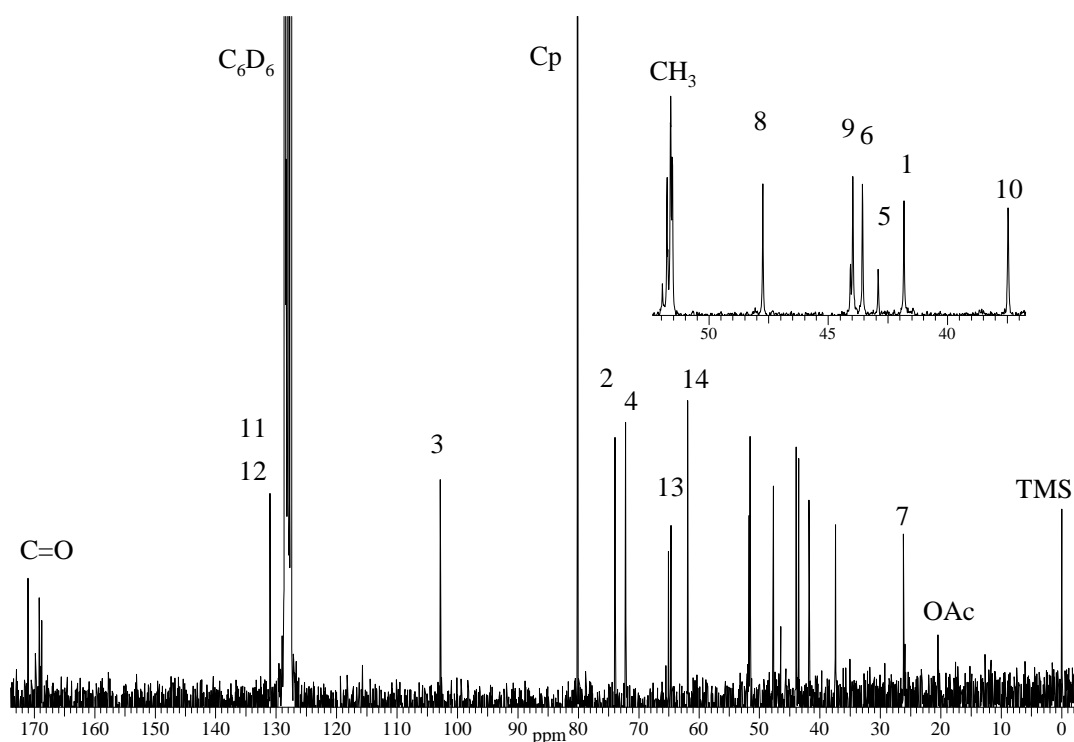


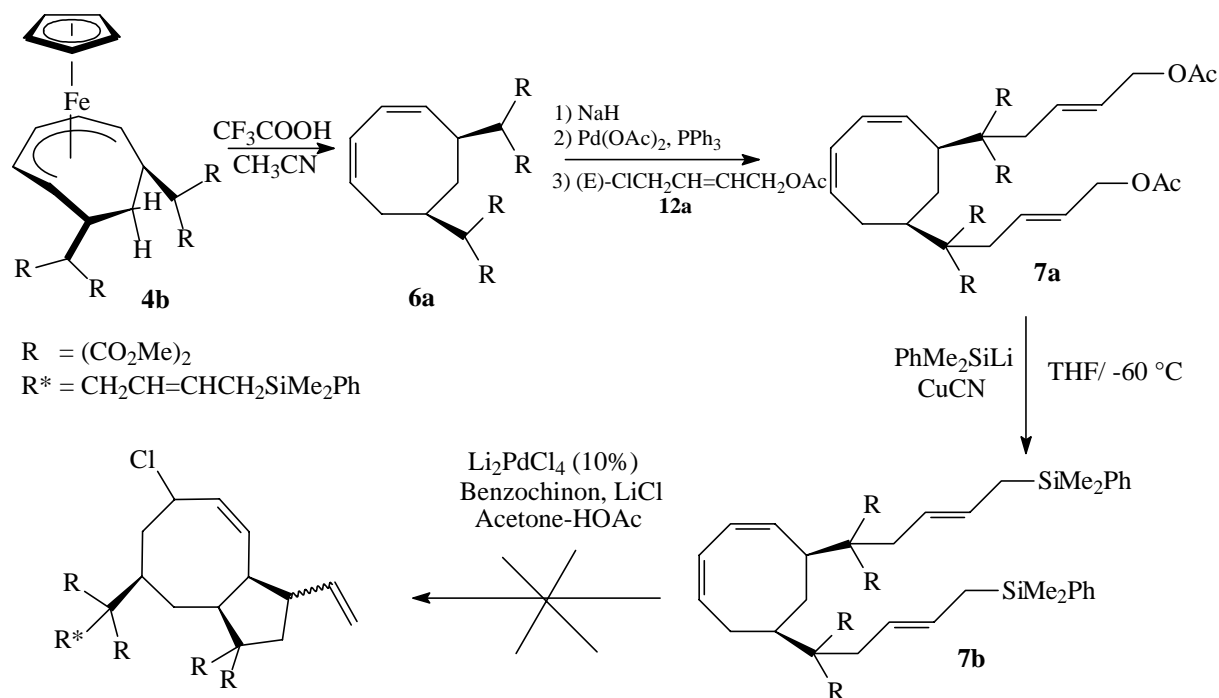
Abb. 75:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **4e** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (50 MHz)

Tabelle 39:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der Verbindung **4e** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (50 MHz)

Zuordnung	$\delta$ [ppm]	Zuordnung	$\delta$ [ppm]	Zuordnung	$\delta$ [ppm]
Cp	80.2	C-7	26.2	C-14	61.9
C-1	41.8	C-8	47.7	Me	51.5, 51.6,
C-2	73.9	C-9	44.0		51.7, 51.8
C-3	102.8	C-10	37.4	C=O	169.2, 169.8,
C-4	72.1	C-11, C-12	131.0		171.0, 171.1
C-5	44.0	C-13	64.6	OAc	20.1
C-6	43.5				

### 4.3 Variante B: Synthese der Edukte für den intramolekularen Ringschluß durch Derivatisierung des abgespaltenen Liganden **6a**

Bei der Synthese gemäß Variante B (s. Schema 34) wird nicht der am Übergangsmetall koordinierte cyclo-C<sub>8</sub>-Ligand stereoselektiv derivatisiert, sondern der abgespaltene Ligand **6a**. Zu diesem Zweck wird im ersten Reaktionsschritt die Cyclooctadien-Verbindung **6a** durch eine Palladium-katalysierte allylische Alkylierungsreaktion weiter umgesetzt. Die beiden CH-aciden Protonen der Malonatgruppen werden mit Natriumhydrid abstrahiert, damit die carbanionischen Kohlenstoffatome nukleophil an das durch Palladium aktivierte (E)-1-Acetoxy-4-chloro-2-buten (**12a**) addieren können. Die katalytisch aktive Spezies bei dieser Reaktion ist ein Bis(triphenylphosphin)palladium(0)-Komplex<sup>[80]</sup>. Die Verbindung **7a** wird durch säulenchromatographische Aufarbeitung des Rohproduktes als farbloses Öl in 73 % Ausbeute erhalten. Im zweiten Reaktionsschritt sollen die Acetat-Reste von **7a** durch Silyl-Gruppen ersetzt werden. Gemäß der Vorschrift von *Castaño* und *Bäckvall* geschieht dies durch Umsetzung von Verbindung **7a** mit einer Lithium-Kupfer-Silyl-Verbindung. Dazu wird das Lithiumsalz des Dimethylphenylsilans mit Kupfercyanid transmetalliert, um so mit abgeschwächter Reaktivität die Acetatgruppen gegen die Silylgruppen zu substituieren. Das mittels Säulenchromatographie aufgearbeitete Produkt **7b** ist ein farbloses Öl und wurde in 49 % Ausbeute erhalten. Im dritten Reaktionsschritt soll **7b** in einer Palladium-katalysierten intramolekularen Ringschlußreaktion zum Bicyclo[6.3.0]undeca-2-en umgesetzt werden. Als Katalysator dient Lithium-tetrachloropalladat(II). Obwohl genau nach den Angaben von *Castaño* und *Bäckvall* gearbeitet wurde, erfolgte der Ringschluß nicht und es konnte lediglich das Edukt **7b** zurückgewonnen werden. Eine Veränderung der Katalysatorkonzentration und eine Verlängerung der Reaktionszeit blieben ohne Einfluß. Alternativ zum Lithium-tetrachloropalladat(II) wurde als Katalysator auch das Bis(triphenylphosphin)palladium(II)-chlorid verwendet, was ebenfalls nicht zur Bildung des gewünschten bicyclischen Produktes führte.



Schema 34: Synthesepplan Variante B

### 4.3.1 $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen

In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **7a** und **7b** liegen die Resonanzsignale für die olefinischen Protonen des Cyclooctadien-Ringes und der Seitenketten im Bereich von 5.0 bis 6.0 ppm. Charakteristisch für aliphatische Ringprotonen erscheinen die Signale der Protonen 5-H, 6-H, 7-H und 8-H zwischen 0.7 und 2.7 ppm. Auffallend ist die leichte Tieffeldverschiebung der zur Doppelbindung benachbarten Seitenkette A im Vergleich zur Seitenkette B, die sich zwanglos mit dem negativen induktiven Effekt der Doppelbindung erklären läßt. Die Signale der Methylenprotonen H-5' und H-5'' finden sich bei **7a** als zwei Dubletts bei 4.49 und 4.44 ppm. Die Nachbarschaft des Dimethylphenylsilylrestes (+ I-Effekt) zur Methylengruppe C-5' und C-5'' bei Verbindung **7b** führt zur Hochfeldverschiebung der Methylensignale H-5' und H-5'', die als Dubletts bei 1.67 und 1.63 ppm erscheinen. Das gleiche gilt für die am Silicium-Atom gebundenen Methylgruppen, die zwei Singulets bei 0.23 und 0.25 ppm liefern.

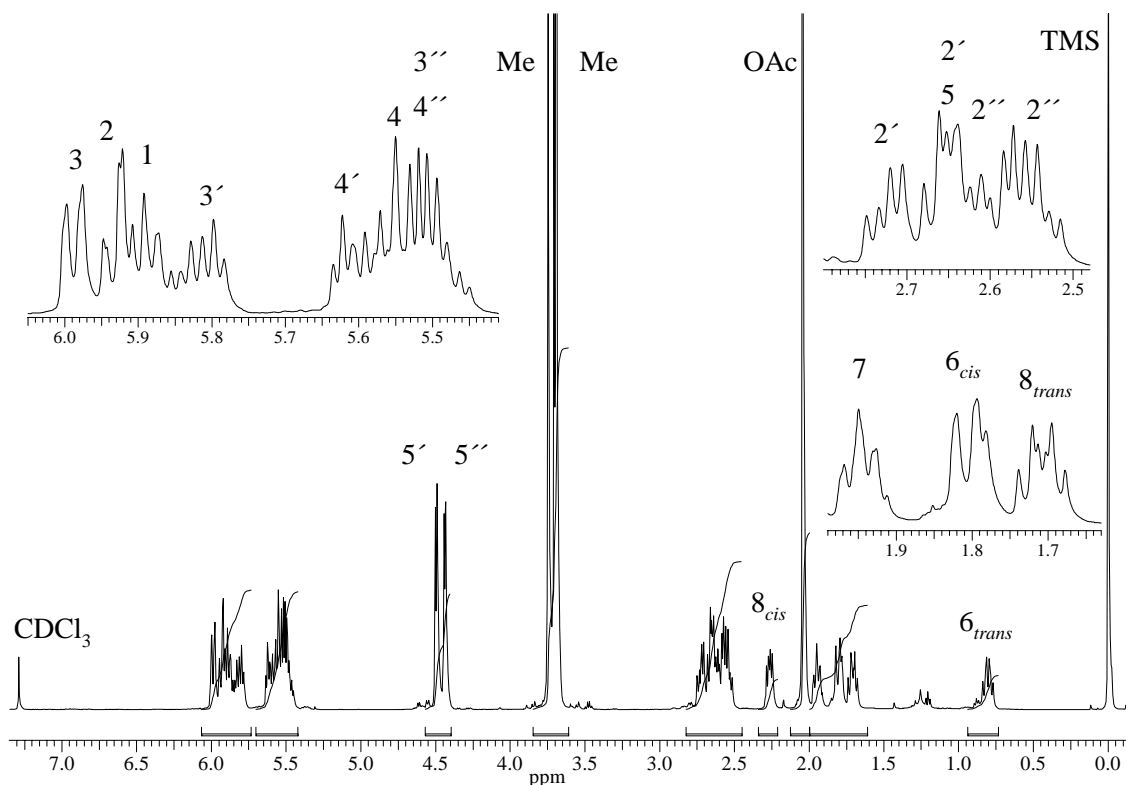
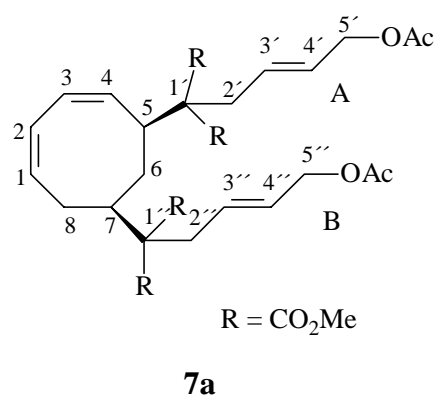


Abb. 76:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **7a** in  $\text{CDCl}_3$  (500 MHz)

Tabelle 40:  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindung **7a** in  $\text{CDCl}_3$  (500 MHz)

Zuordnung	$\delta$ [ppm]	Zuordnung	$\delta$ [ppm]
1-H (dd)	5.89	3'-H (ddd)	5.82
2-H (dd)	5.93	4'-H (m)	5.61
3-H (m)	5.99	5'-H (d)	4.49
4-H (m)	5.55	2''-H (2 x dd)	2.56
5-H (m)	2.66	3''-H (m)	5.49
6 <sub>cis</sub> -H (m)	1.80	4''-H (m)	5.49
6 <sub>trans</sub> -H (m)	0.80	5''-H (d)	4.44
7-H (m)	1.95	Me (s)	3.69,
8 <sub>cis</sub> -H (m)	2.26		3.71,
8 <sub>trans</sub> -H (ddd)	1.71		3.75
2'-H (2 x dd)	2.69	OAc (s)	2.04



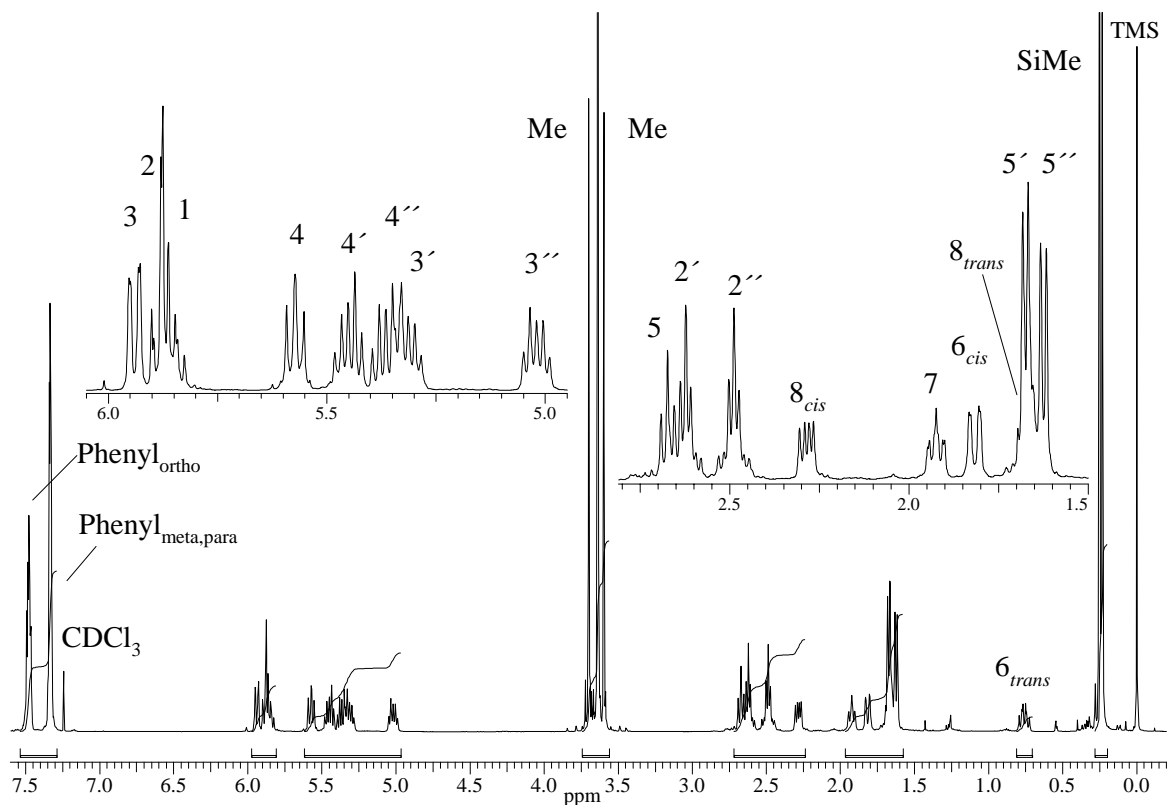
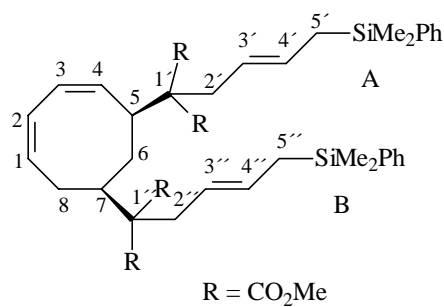


Abb. 77:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **7b** in  $\text{CDCl}_3$  (500 MHz)

Tabelle 41:  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindung **7b** in  $\text{CDCl}_3$  (500 MHz)

Zuordnung	$\delta$ [ppm]	Zuordnung	$\delta$ [ppm]
1-H (dd)	5.85	3'-H (dt)	5.32
2-H (dd)	5.89	4'-H (dt)	5.45
3-H (dd)	5.94	5'-H (d)	1.67
4-H (m)	5.58	2''-H (m)	2.48
5-H (t)	2.68	3''-H (dt)	5.02
6 <sub>cis</sub> -H (dd)	1.82	4''-H (dt)	5.36
6 <sub>trans</sub> -H (ddd)	0.76	5''-H (d)	1.63
7-H (m)	1.93	Me (s)	3.60,
8 <sub>cis</sub> -H (m)	2.29		3.64, 3.70
8 <sub>trans</sub> -H (m)	1.68	SiMe (s)	0.23, 0.25
2'-H (m)	2.62	Phenyl <sub>ortho</sub> (m)	7.48
		Phenyl <sub>meta,para</sub> (m)	7.35





4.3.2  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen

In Abbildung 78 und 79 sind die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **7a** und **7b** wiedergegeben. Am weitesten tieffeld verschoben erscheinen für beide Verbindungen die Signale der Carbonyl-Kohlenstoffatome bei 170 ppm. Im Bereich von 120 bis 135 ppm erscheinen die Signale der Doppelbindungs-Kohlenstoffatome des  $\text{C}_8$ -Ringes, der Seitenketten, sowie der Phenylreste (Verbindung **7b**). In Übereinstimmung mit dem geringen negativen induktiven Effekt des Silicium-Atoms liefern für **7b** die an der Silylgruppe gebundenen Methylgruppen die am weitesten hochfeld verschobenen Signale bei  $-3.2$ ,  $-3.3$  und  $-3.4$  ppm.

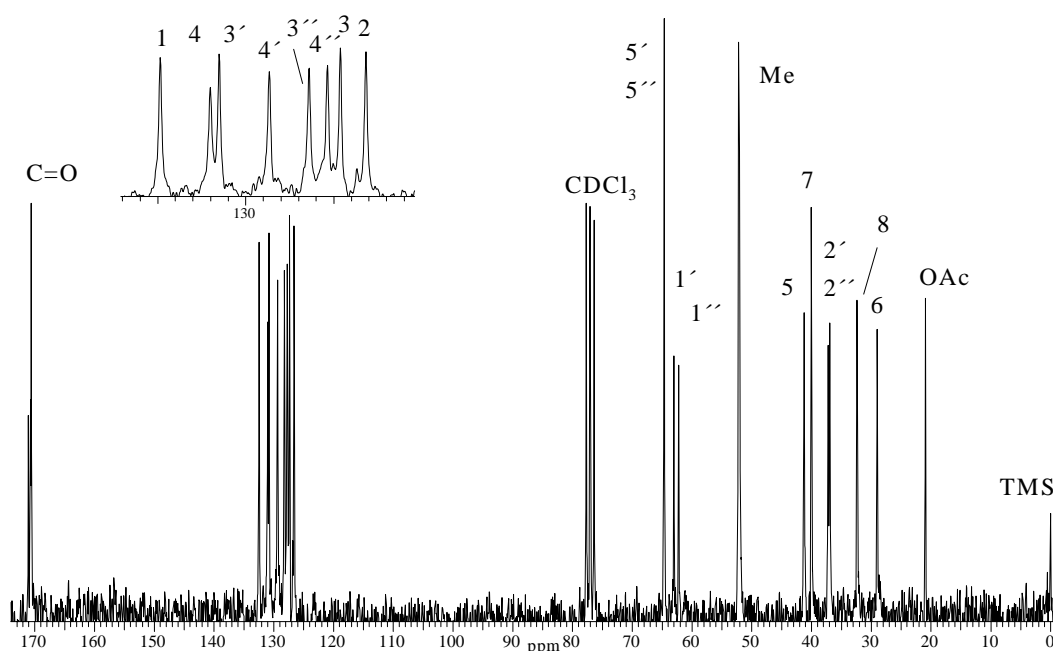


Abb. 78:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **7a** in  $\text{CDCl}_3$  (50 MHz)

Tabelle 42:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der Verbindung **7a** in  $\text{CDCl}_3$  (50 MHz)

Zuordnung	$\delta$ [ppm]	Zuordnung	$\delta$ [ppm]	Zuordnung	$\delta$ [ppm]
C-1	132.4	C-8	32.4	C-2''	37.0
C-2	126.6	C-1'	63.0	C-3''	128.2
C-3	127.3	C-2'	37.2	C-4''	127.7
C-4	131.0	C-3'	130.7	C-5''	64.6
C-5	41.2	C-4'	129.3	Me	51.9, 52.0, 52.2
C-6	29.0	C-5'	64.6	OAc	21.0
C-7	40.0	C-1''	62.2	C=O	170.5, 170.6, 170.7, 171.0

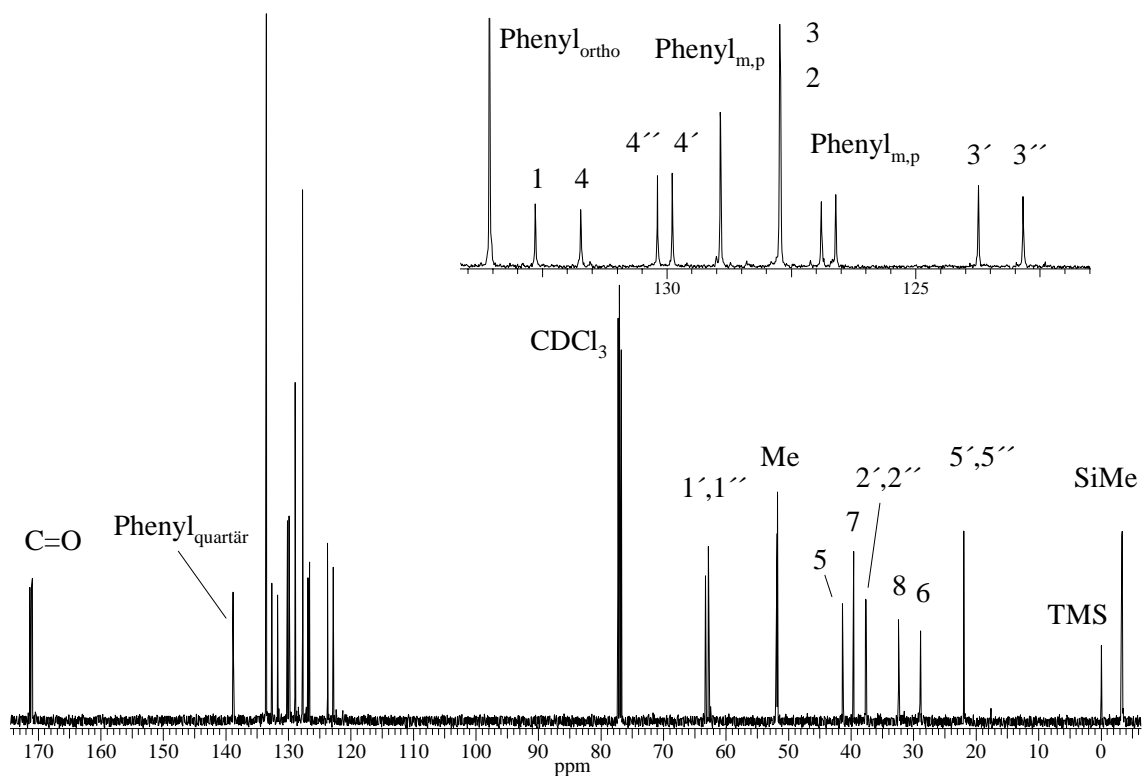


Abb. 79:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **7b** in  $\text{CDCl}_3$  (125 MHz)

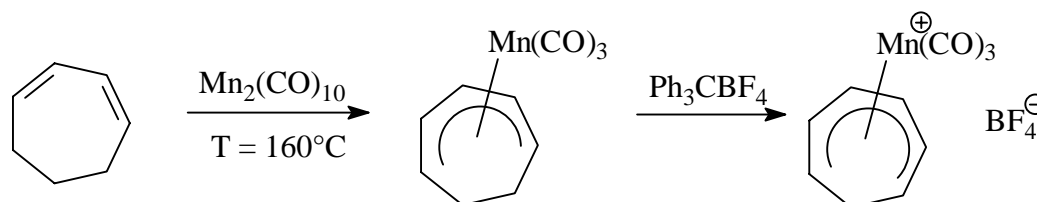
Tabelle 43:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der Verbindung **7b** in  $\text{CDCl}_3$  (125 MHz)

Zuordnung	$\delta$ [ppm]	Zuordnung	$\delta$ [ppm]
C-1	132.7	C-2''	37.6
C-2	127.7	C-3''	122.8
C-3	127.7	C-4''	130.2
C-4	131.7	C-5''	21.9
C-5	41.3	Phenyl <sub>quartär</sub>	138.8, 138.9
C-6	28.9	Phenyl <sub>ortho</sub>	133.6
C-7	39.6	Phenyl <sub>meta,para</sub>	128.9, 129.0
C-8	32.4	Me	51.7, 51.8
C-1'	63.3		51.9, 52.0
C-2'	37.7	SiMe	-3.2, -3.3
C-3'	123.7		-3.7
C-4'	129.9	C=O	170.9, 171.0
C-5'	22.0		171.1, 171.4
C-1''	62.9		

## 5. Darstellung weiterer Metall-Komplexe als Edukte für die stereoselektive Derivatisierung

### 5.1 Versuch zur Darstellung von $[(\eta^6\text{-Cyclooctatetraen})(\text{tricarbonyl})\text{-mangan(I)}]\text{perchlorat}$

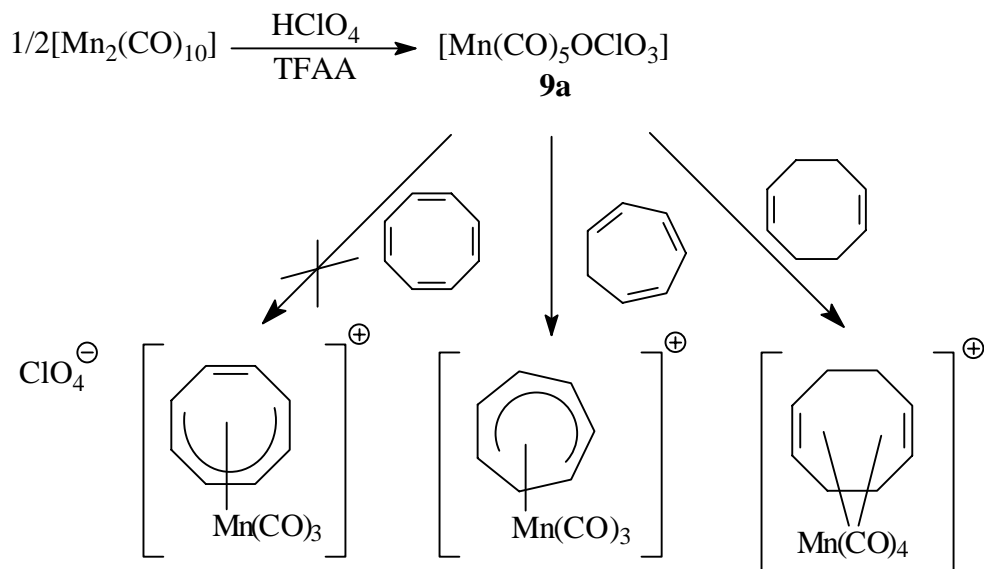
Mangan(I)carbonyl-Fragmente werden bereits erfolgreich für die Komplexierung verschiedenster Polyene verwendet, um sie in nukleophilen Additionen weiter umzusetzen. Das Mangan(I)-Metallzentrum zeichnet sich durch starke Elektrophilie gegenüber dem koordinierten Polyen aus und kann selbst leicht auf oxidativem Wege abgespalten werden. Zu den am besten untersuchten Mangan-Verbindungen gehören die  $\eta^6$ -Aren-Komplexe<sup>[81]</sup>, sowie die weniger bekannten  $\eta^6$ -Cycloheptatrien-Verbindungen, die sich leicht durch Umsetzung von Dimangandecacarbonyl und Cycloheptadien darstellen lassen (s. Schema 35)<sup>[82]</sup>.



**Schema 35: Darstellung von  $[(\text{CO})_3\text{Mn}(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{BF}_4$**

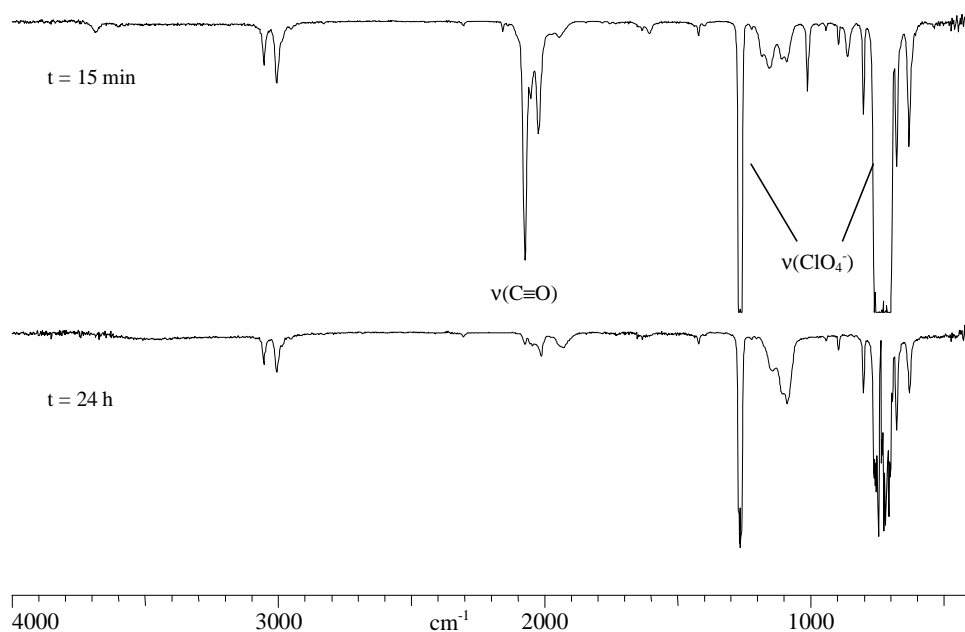
Diese Synthesemethode ist jedoch auf solche Verbindungen beschränkt, die sich bei den relativ hohen Temperaturen ( $T > 100^\circ\text{C}$ ) für die Umsetzung mit Dimangandecacarbonyl nicht zersetzen oder isomerisieren. Eine weitaus schonendere Methode ist die von *Pike* et al. entwickelte Umsetzung von Polyenen mit (Pentacarbonyl)(perchlorato)mangan(I) (**9a**) (s. Schema 36)<sup>[83]</sup>. Für die Darstellung der Polyen-Mangan-Komplexe wird das entsprechende Polyen und **9a** in Dichlormethan gelöst und unter Rückfluß erhitzt. Das Produkt fällt nach der Aufarbeitung als gelbes Pulver an.

Um neben Eisen und Ruthenium noch weitere Übergangsmetallsysteme auf ihre Tauglichkeit bezüglich der stereoselektiven Derivatisierung von COT zu überprüfen, soll nach der Methode von *Pike* et al. ein Tricarbonyl( $\eta^6$ -cyclooctatetraen)mangan(I)-Komplex dargestellt werden. Dieser Komplex ist isoelektronisch zu den analogen Eisen- und Ruthenium-Edukten **1a** und **1c**. Die milden Reaktionstemperaturen verhindern ein Dimerisieren vom COT ( $T_{\text{Dimerisierung}} = 100^\circ\text{C}$ )<sup>[32b]</sup>.



**Schema 36: Darstellung von Polyen-Mangan-Komplexen**

Die Umsetzung von **9a** mit COT erfolgt analog der Darstellung von  $[(\eta^6\text{-Cycloheptatrien})\text{Mn}(\text{CO})_3]^+$ . In Abbildung 80 sind verschiedene IR-Spektren des Reaktionsverlaufs dargestellt. Für das Edukt **9a** finden sich die Banden der Carbonylstreckschwingungen bei  $2023$  und  $2074\text{ cm}^{-1}$ , sowie die Banden des Chlorat-Liganden bei  $1273$  und von  $702$  bis  $760\text{ cm}^{-1}$ . Im Laufe der Umsetzung kommt es nicht wie erwartet zu einer Verschiebung der Carbonyl-Banden für die Bildung des erwünschten Produktes, sondern sie verschwinden vollständig. Die Banden des Chlorat-Liganden bleiben

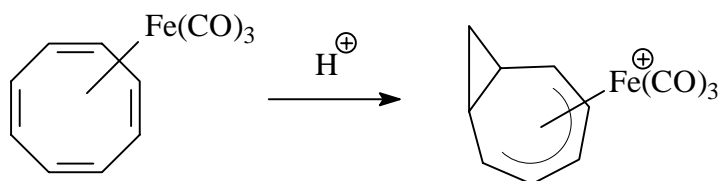


**Abb. 80: IR-Spektren der Umsetzung von 9a mit COT**

dagegen unverändert. Nach der Aufarbeitung wird das erhaltene Produkt mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie untersucht. In dem Spektrum ist jedoch nur ein Signal von nicht umgesetzten COT bei 5.8 ppm zu erkennen. Die Umsetzung von COT mit **9a** unter analogen Bedingungen für die Herstellung des Cycloheptatrien-Komplexes führt nicht zum entsprechenden COT-Mangan-Komplex, sondern lediglich zur Abspaltung der Carbonyl-Liganden und Bildung einer nicht weiter charakterisierten Mangan(I)-Verbindung. Eine mögliche Erklärung für das Ausbleiben der gewünschten Reaktion ist das größere Elektronendefizit des Cyclooctatetraens im Vergleich zum Cycloheptatrien<sup>[84]</sup>. Der gebildete Cyclooctatetraen-Mangan-Komplex wäre durch das ebenfalls sehr elektronenarme Mangan(I)-Metallzentrum sehr instabil und zerstört sich vermutlich spontan.

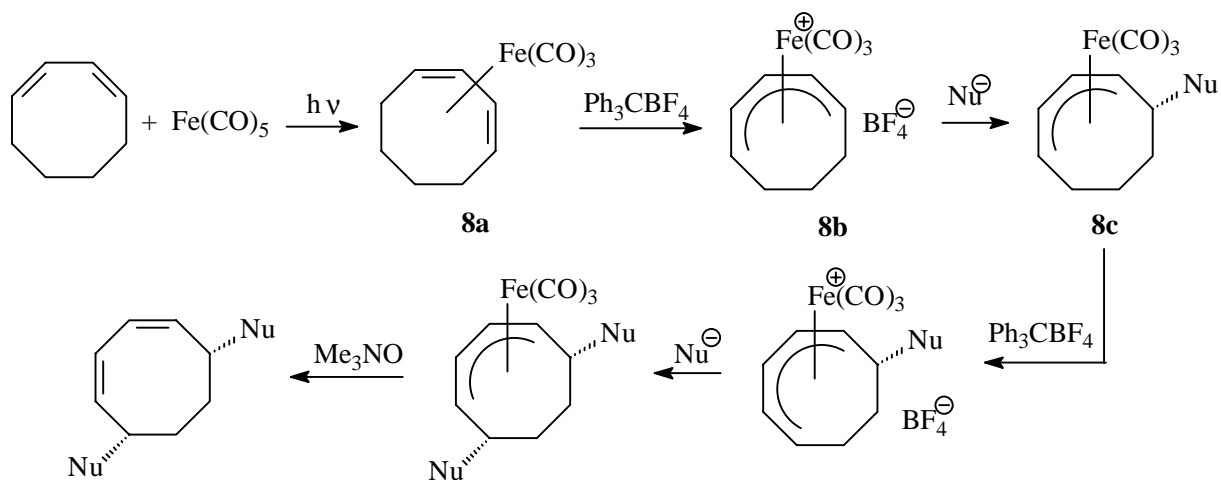
## 5.2 Darstellung und nukleophile Additionen am $[(\eta^5\text{-Cyclooctadienyl})\text{-}(\text{tricarbonyl})\text{eisen(II)}]\text{tetrafluorborat}$ (**8b**)

Die Darstellung eines zu **1a** und **1c** analogen COT-Eisen-Carbonyl-Komplexes erfolgt in guten Ausbeuten durch Photolyse einer Lösung von Pentacarbonyleisen und COT<sup>[85]</sup>. Die anschließende Umsetzung zum kationischen Komplex durch Protonierung mit Tetrafluoroborsäure führt dagegen zur Umlagerung (s. Schema 37)<sup>[86]</sup>. Es bildet sich dabei das  $[(\eta^5\text{-Bicyclo}[5.1.0]\text{octadienyl})(\text{tricarbonyl})\text{eisen(II)}]\text{tetrafluorborat}$ , das für Derivatisierungsreaktionen ungeeignet ist.



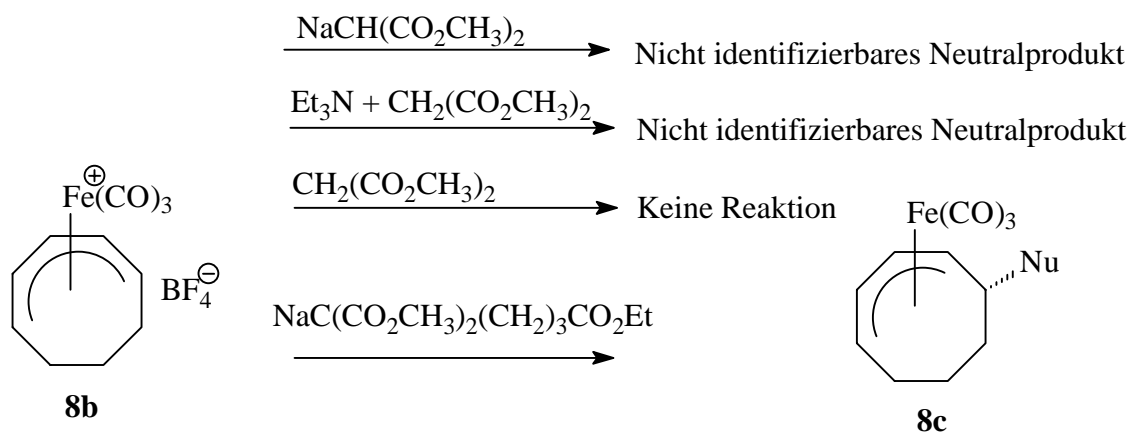
Schema 37: Protonierung von  $\text{COTFe}(\text{CO})_3$

Eine Alternative stellt das präparativ leicht zugängliche  $[(\eta^5\text{-Cyclooctadienyl})(\text{tricarbonyl})\text{eisen(II)}]\text{tetrafluorborat}$  (**8b**) dar (s. Schema 38)<sup>[87]</sup>. Stereoselektive Derivatisierungen an **8b** mit Hilfe iterativer nukleophiler Additionen sollten *cis*-1,4 disubstituierte Cyclooctadiene liefern, die ebenfalls geeignete Precursor für die Synthese cyclooctanoider Naturstoffe darstellen.



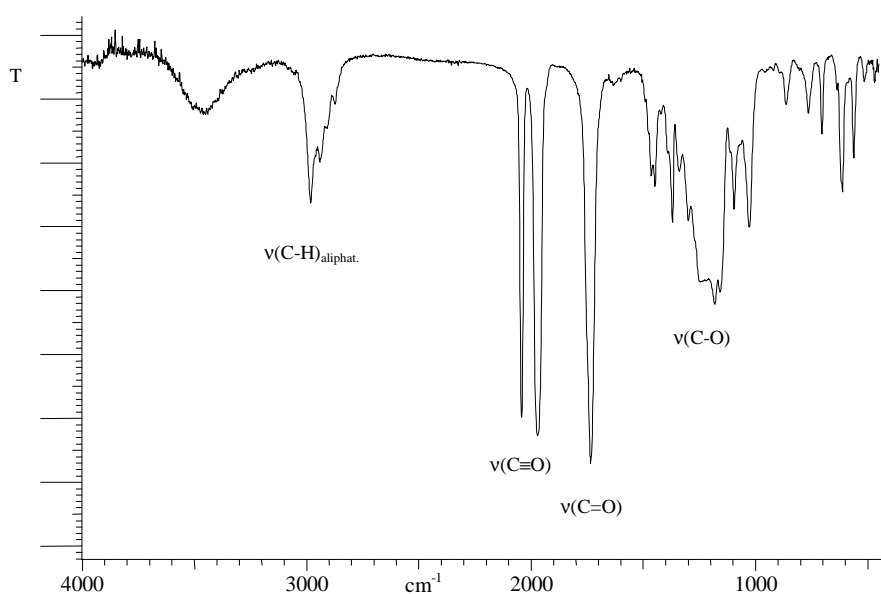
Schema 38: Synthesepfad zur Darstellung von *cis*-1,4 disubstituierten Cyclooctadienen

Für die nukleophilen Additionen an **8b** wurden neben unterschiedlichen Nucleophilen auch verschiedene Basen verwendet (s. Schema 39).



**Schema 39: Nucleophile Additionen an Komplex 8b**

Die Umsetzung von **8b** mit Natriumdimethylmalonat bzw. Dimethylmalonat und Triethylamin führte lediglich zur Bildung paramagnetischer Neutralprodukte. Arbeiten von *Salzer* haben gezeigt, daß kationische Cyclooctatrienyl-Chrom-Carbonyl-Komplexe als elektrophile Reagentien mit Ethyl-acetoacetat und Dimedon ohne Zusatz von Basen reagieren<sup>[88]</sup>. Bei einem entsprechenden Versuch, **8b** nur mit Dimethylmalonat umzusetzen, wurde jedoch nur Ausgangsverbindung isoliert. Durch Reaktion von **8b** mit dem Natriumsalz des bifunktionalen Nucleophils **11b** konnte dagegen nach säulenchromatographischer Aufarbeitung des Rohproduktes eine Neutralverbindung isoliert werden, der aufgrund spektroskopischer Untersuchungen die Struktur von Verbindung **8c** zugeordnet wurde.



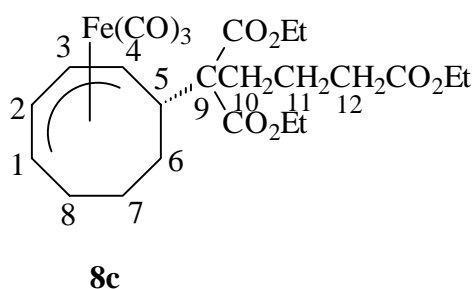
**Abb. 81: IR-Spektrum der Verbindung 8c**

Tabelle 44: Ausgewählte IR-Daten der Komplexe 8a-c in KBr

Verbindung	C≡O [cm <sup>-1</sup> ]	C=O [cm <sup>-1</sup> ]	C-O [cm <sup>-1</sup> ]
<b>8a</b>	1959, 2040	-	-
<b>8b</b>	2051, 2100	-	-
<b>8c</b>	1970, 2042	1735	1158-1245

Das IR-Spektrum von Verbindung **8c** (s. Abbildung 81) zeigt die beiden für Metall-Carbonyl-Komplexe der Punktgruppe  $C_{3V}$  typischen Banden der C≡O-Streckschwingungen bei 1970 und 2042 cm<sup>-1</sup>. Die Absorptionsbanden der C=O-Streckschwingungen für die Ester-Gruppen findet sich bei 1735 cm<sup>-1</sup> sowie die der C-O-Streckschwingungen im Bereich von 1158 bis 1245.

Die Zuordnung der Protonensignale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum erfolgt durch Vergleich mit der bereits bekannten Verbindung (1-4-η<sup>4</sup>-C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>-8-*exo*-CH(CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)Fe(CO)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sup>[89]</sup>, sowie durch Auswertung der <sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H- und <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C-COSY-Spektren. Durch die extrem starke Luft- und Temperaturempfindlichkeit von Verbindung **8c** kommt es leicht zur Bildung von paramagnetischen Zersetzungsprodukten, die eine starke Linienverbreiterung im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bewirken. Weiterhin finden sich im Spektrum bei 7.12, 7.36 und 3.29 ppm noch Resonanzsignale von Triphenylmethan, das sich bei der Darstellung von **8b** gebildet hat und säulenchromatographisch nicht abgetrennt werden konnte. Die am stärksten durch den Elektronenzug des Eisenatoms geschirmten Protonen 2-H und 3-H erscheinen stark tieffeld verschoben bei 4.90 und 4.78 ppm. Die Signale der Protonen 1-H, 4-H und 8-H folgen bei 3.40, 2.96 und 2.66 ppm, während die Methylenprotonen 5-H, 6-H und 7-H deutlich weiter hochfeld bei 2.01 und 1.10 ppm zu finden sind.





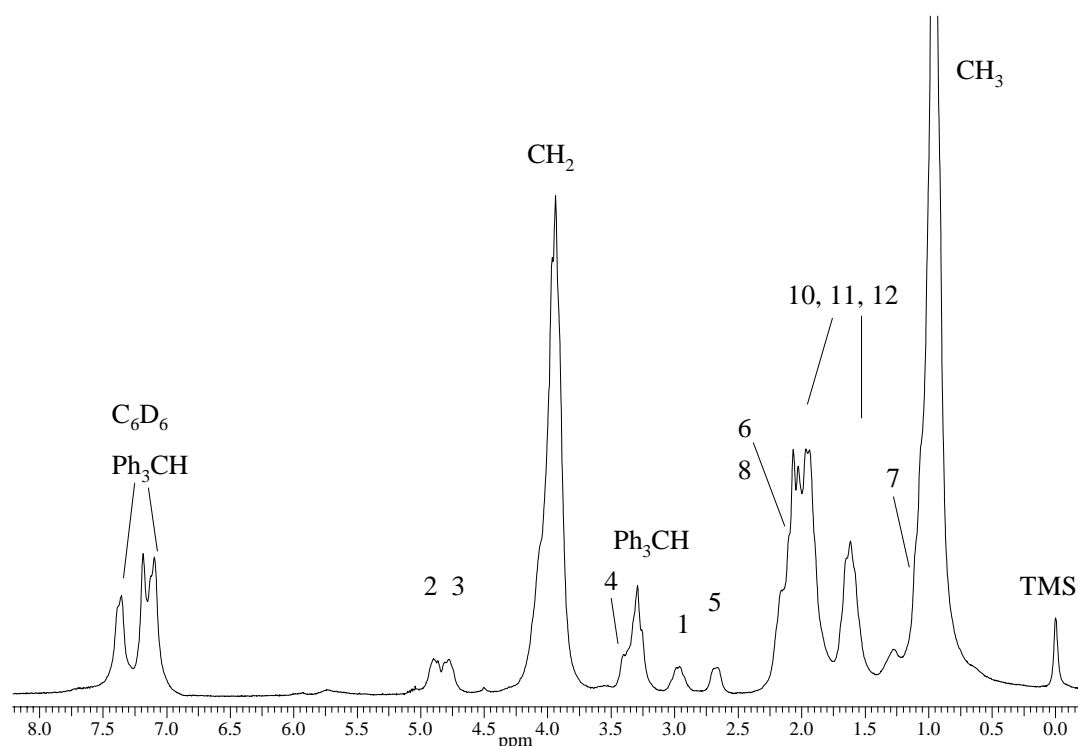


Abb. 82:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **8c** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (200 MHz)

Tabelle 45:  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindung **8c** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (200 MHz)

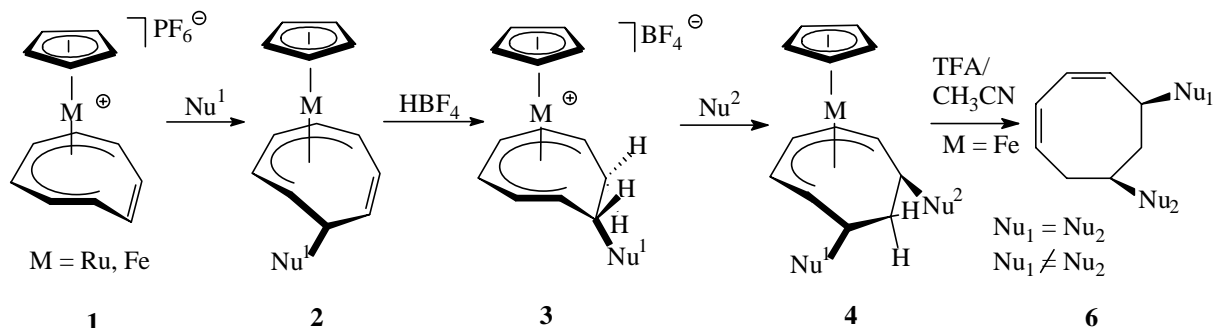
Zuordnung	$\delta$ [ppm]	Zuordnung	$\delta$ [ppm]
1-H (m)	3.40	7-H (m)	2.01
2-H (m)	4.90	8-H (m)	2.66
3-H (m)	4.78	10, 11, 12-H (m)	1.62, 2.01
4-H (m)	2.96	<u>CH<sub>2</sub></u> CH <sub>3</sub> (m)	3.94
5-H (m)	2.01	CH <sub>2</sub> <u>CH<sub>3</sub></u> (m)	0.94, 0.97
6-H (m)	1.10		

Der Versuch, Komplex **8c** durch Reaktion mit Trimethylamin-N-oxid bzw. 2,4-Dimethylpyridin-N-oxid zu demetallieren und so ein reines, einfach substituiertes Cyclooctadien zu erhalten, lieferte kein gewünschtes Produkt. Weitere Umsetzungen mit **8c** sowie Untersuchung weiterer Reaktionsbedingungen für die nukleophile Addition konnten aus zeitlichen Gründen nicht mehr durchgeführt werden.

### 6.1 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung neuer Synthesemethoden für geeignete Metallkomplexe mit bicyclischen Liganden als Ausgangsverbindungen für die Darstellung terpenoider Grundkörper. Die Komplexierung von Cyclooctatetraen am CpM-System (M = Ru, Fe) ermöglicht die stereoselektive Derivatisierung von cyclo-C<sub>8</sub>-Verbindungen durch wiederholte Anwendung von nukleophilen und elektrophilen Additionsreaktionen, die am unkoordinierten Cyclooctatetraen nur sehr schwer durchzuführen sind.

Die ersten Untersuchungen beschäftigten sich mit der Darstellung 1,3-nukleophil addierter CpM( $\eta^5$ -C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>Nu<sub>1</sub>Nu<sub>2</sub>)-Komplexe (M = Ru, Fe), sowie mit deren Dekomplexierung für die Gewinnung *cis*-5,7-disubstituierter Cycloocta-1,3-diene. Die erste nukleophile Addition an [CpM( $\eta^6$ -COT)<sup>+</sup>] (M = Ru, Fe) (**1**) liefert die  $\eta^5$ -Cyclooctatrienylkomplexe **2**, die durch Protonierung mit Tetrafluoroborsäure als elektrophile Addition in die kationischen Verbindungen **3** überführt werden. Diese werden anschließend in einer zweiten nukleophilen Addition umgesetzt, bei der sich die 6,8-difunktionalisierten Cyclooctadienylkomplexe **4** bilden.

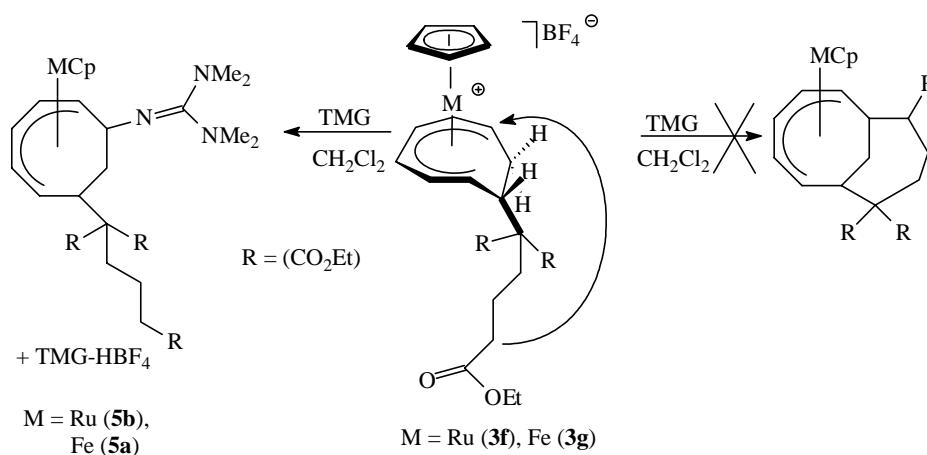


**Schema 40: Darstellung *cis*-5,7-disubstituierter Cycloocta-1,3-diene**

Untersuchungen zur Dekomplexierungsreaktion haben gezeigt, daß eine Abspaltung des cyclo-C<sub>8</sub>-Liganden nur bei den Eisenkomplexen ohne Probleme stattfindet. Werden die Eisenkomplexe **4** in Acetonitril gelöst und mit Trifluoressigsäure versetzt, spaltet das Cyclooctadienderivat **6** spontan ab. Als Intermediat kann ein Hydrido-Eisen-Komplex durch Tieftemperatur-<sup>1</sup>H-NMR-Messungen nachgewiesen werden. Die Synthese verläuft stereoselektiv bezüglich der Bildung des isomerenreinen *cis*-5,7-disubstituierten Cycloocta-1,3-dien und regioselektiv bei Verwendung sterisch unterschiedlich anspruchsvoller Nukleophile.

Die Darstellung zweifach nukleophil addierter Cyclooctadienylkomplexe konnte durch Verwendung der organischen Base Tetramethylguanidin zu einer Eintopfreaktion ohne Aufarbeitungsschritte optimiert werden. Der Einsatz chiraler Basen ((R)-(1)-Phenylethylamin) in Verbindung mit der prochiralen CH-aciden Verbindung Methyl-2-cyanopropionat haben gezeigt, daß durch eine chirale Induktion des Amins eine Verschiebung des Diastereomenüberschusses erreicht werden kann.

Für die Darstellung bicyclischer cyclo-C<sub>8</sub>-Verbindungen wurden bifunktionalisierte CH-acide Verbindungen mit unterschiedlich reaktiven Zentren entwickelt, die nukleophil an den cyclo-C<sub>8</sub>-Liganden addiert werden und nach anschließender Protonierung in einer intramolekularen Ringschlußreaktion reagieren sollten (Verbindungen **3f-g**). Die Deprotonierung der CH-aciden Methylenprotonen in der addierten Seitenkette durch starke, nicht-nukleophile Basen erwies sich jedoch als schwierig. Der Einsatz gängiger Lithium- und Natriumorganyle (z. B. LDA, LTMP, NaBTSA) für die Deprotonierung führte zur Bildung verschiedener, nicht weiter trennbarer Produktgemische, wohingegen Tetramethylguanidin ein einziges Produkt lieferte. Bei den isolierten Neutralverbindungen handelte es sich aber nicht, wie gewünscht, um die bicyclischen Verbindungen, sondern es kam zur nukleophilen Addition der eigentlich sterisch gehinderten Base (Verbindungen **5a-c**).

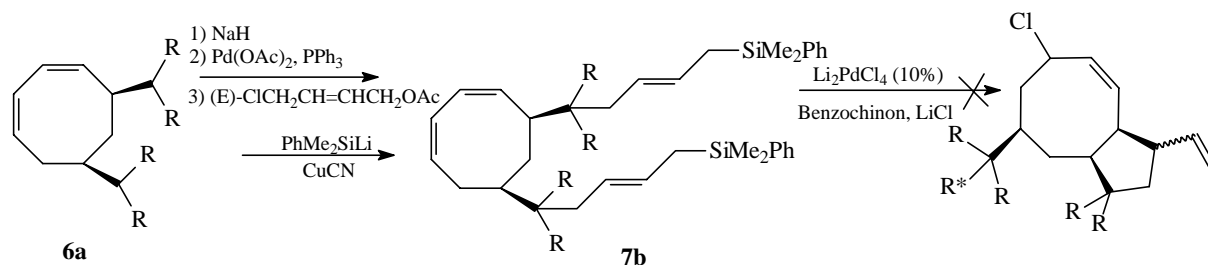


**Schema 41: Versuch einer intramolekularen Ringschlußreaktion**

Eine weiterer Ansatz für die Synthese bicyclischer Verbindungen mit cyclo-C<sub>8</sub>-Einheit geht von der Umsetzung des abgespaltenen funktionalisierten Liganden **6a** aus. Zu diesem Zweck werden die Substituenten von Verbindung **6a** durch einen 1-Acetoxy-2-butenyl-Rest kettenverlängert. Die Acetatgruppen des Produktes **7a** werden mit Hilfe eines Lithium-Kupfer-Reagenzes durch Silylgruppen ausgetauscht, die anschließend in einer Palladium-katalysierten intramolekularen nukleophilen Addition zur bicyclischen Verbindung reagieren

## 6. Zusammenfassungen

können. Diese von *Bäckvall* et al. bereits erfolgreich angewendete Synthesesequenz führte für Verbindung **7b** nicht zum gewünschten Produkt. Es konnte lediglich das Edukt zurückgewonnen werden.



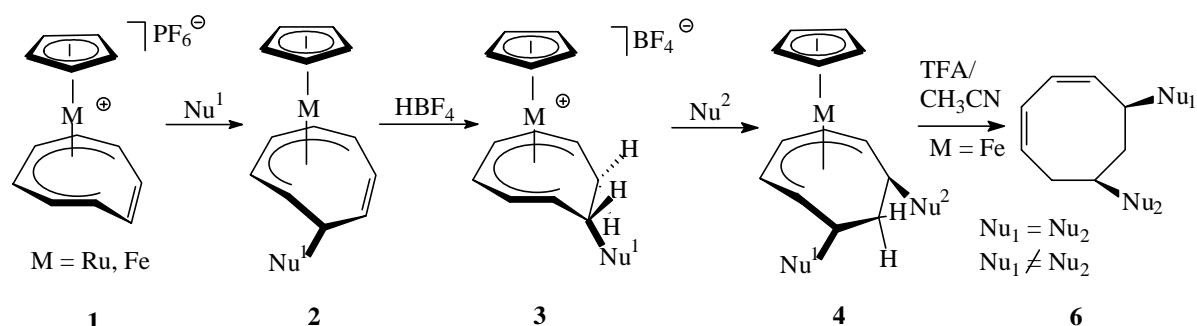
### Schema 42: Pd-katalysierter intramolekularer Ringschluß

Für weitere Untersuchungen sollte der Cp-Ligand durch Carbonyl-Liganden ausgetauscht werden, um die so entstehenden Systeme auf ihre Tauglichkeit bezüglich nukleophiler Additionen zu überprüfen. Die nukleophile Addition von HC(CO<sub>2</sub>Et)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>Et (**11b**) an [(η<sup>5</sup>-C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>)Fe(CO)<sub>3</sub>]BF<sub>4</sub> (**8b**) führte zur Bildung eines sehr luft- und temperaturempfindlichen Neutralkomplexes (η<sup>4</sup>-C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>-C(CO<sub>2</sub>Et)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>Et)Fe(CO)<sub>3</sub> (**8c**), der noch in weiteren Reaktionen untersucht werden muß. Die Synthese eines zu Edukt **1a** und **1c** isoelektronischen Mangan-Komplexes [(η<sup>6</sup>-C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)Mn(CO)<sub>3</sub>]ClO<sub>4</sub> durch Umsetzung von Mn(CO)<sub>5</sub>OCIO<sub>3</sub> mit COT blieb ohne Erfolg.

## 6.2 Summary

The objective of this work was to develop new synthetic methods for the preparation of metal complexes with bicyclic ligands which can be used as terpenoid precursors. Coordination of cyclooctatetraene to the CpM-system ( $M = \text{Ru}, \text{Fe}$ ) generates access to stereoselectively functionalized cyclo- $\text{C}_8$  ligands by iteratively applied reaction sequence of nucleophilic and electrophilic addition. Applications using uncoordinated cyclooctatetraene are rarely to find because of their lack in selectivity.

At first, attempts were made to prepare  $\text{CpM}(\eta^5\text{-C}_8\text{H}_9\text{Nu}_1\text{Nu}_2)$  complexes by nucleophilic addition at 1,3-position and subsequent cleavage of the cyclo- $\text{C}_8$  ligand to obtain *cis*-5,7-disubstituted cycloocta-1,3-dienes. The initial nucleophilic addition to  $[\text{CpM}(\eta^6\text{-COT})^+]$  ( $M = \text{Ru}, \text{Fe}$ ) (**1**) affords  $\eta^5$ -cyclooctatrienyl complexes **2** which were transformed to the cationic compounds **3** by protonation with tetrafluoroboric acid. The second nucleophilic addition yields 6,8-difunctionalized cyclooctadienyl complexes **4**.



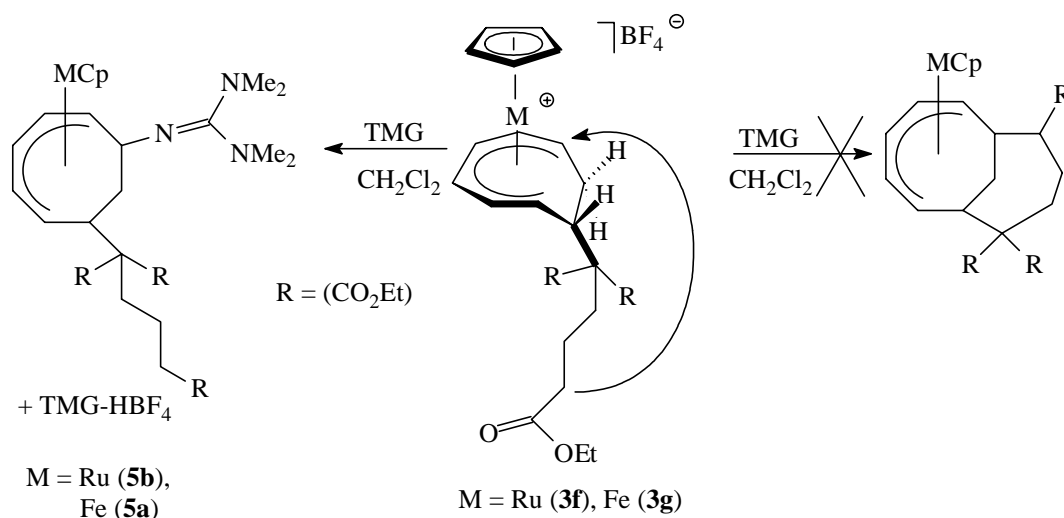
**Scheme 40: Preparation of *cis*-5,7-disubstituted cycloocta-1,3-dienes**

Studies of the decomplexation reaction show a successful cleavage of the cyclo- $\text{C}_8$  ligand only for the iron complexes by dissolving **4** in acetonitrile and adding trifluoroacetic acid yielding the cyclooctadiene derivatives **6** immediately. Formation of a hydrido-iron complex as intermediate can be detected by means of low temperature  $^1\text{H}$ NMR. The synthesis displays stereoselectivity when obtaining isomerically pure *cis*-5,7-disubstituted cycloocta-1,3-dienes and regioselectivity when using different sterically demanding nucleophiles.

The preparation of cyclooctadienyl complexes with double nucleophilic addition could be improved to a one pot reaction without work-up of the reaction intermediates by using the organic base tetramethylguanidine. The application of chiral bases like (*R*)-(1)-phenylethylamine together with the prochiral CH-acidic compound methyl-2-cyanopropionate leads to an increase of the diastereomeric excess based on a chiral induction from the amine.

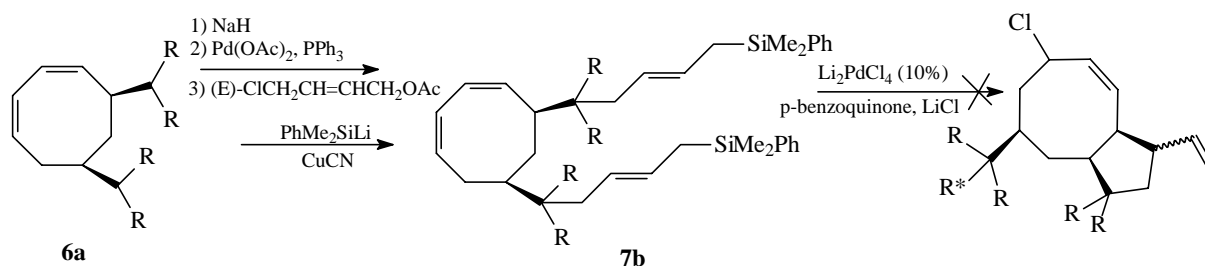
## 6. Zusammenfassungen

Bifunctional CH-acidic compounds offering two different reactive sites were synthesized to undergo nucleophilic addition to the cyclo-C<sub>8</sub> ligand followed by protonation and intramolecular ring closure reaction yielding a bicyclic ligand (compounds **3f-g**). Deprotonation of the CH-acidic methylene protons in the added side chain by strong non-nucleophilic bases failed. Commonly used organo-lithium and organo-sodium bases (e. g. LDA, LTMP, NaBTSA) led to the formation of product mixtures which could not be separated, whereas tetramethylguanidine generated only one single product. The isolated neutral compound was not a product of an intramolecular ring closure reaction but of a nucleophilic addition by the sterically hindered base (compounds **5a-c**).



**Scheme 41: Attempts towards intramolecular ringclosure reactions**

Furthermore bicyclic compounds with a cyclo-C<sub>8</sub> unit can be synthesized by functionalization of the free ligand **6a**. For this purpose a 1-acetoxy-2-butenyl-group is attached to the malonate substituents of compound **6a**. Transformation of the acetate-group into a silyl-group through reaction of **7a** with a lithium-copper-reagent and subsequent palladium-catalyzed intramolecular nucleophilic addition should form a bicyclic compound. In contrast to this very



**Scheme 42 : Pd-catalysed intramolecular ring closure reaction**

successfully applied synthetic sequence from *Bäckvall* et al. compound **7b** would not react to the bicyclic product under analogous conditions. It was only possible to recover the starting material.

Investigations concerning the exchange of the Cp-ligand with carbonyl-ligands were made to find new systems for nucleophilic additions. Nucleophilic addition of  $\text{HC}(\text{CO}_2\text{Et})_2(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{Et}$  (**11b**) to  $[(\eta^5\text{-C}_8\text{H}_{11})\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$  (**8b**) led to the formation of the very air sensitive and thermally unstable neutral complex  $(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{11}\text{-C}(\text{CO}_2\text{Et})_2(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{Et})\text{Fe}(\text{CO})_3$  (**8c**) which still has to be analyzed in further reactions. Synthesis of the manganese complex  $[(\eta^6\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Mn}(\text{CO})_3]\text{ClO}_4$ , which is isoelectronic with complex **1a** and **1c**, by reaction of  $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{OCIO}_3$  with COT was not successful.

### 7. Experimenteller Teil

Alle im Folgenden beschriebenen Reaktionen wurden unter Sauerstoffausschluß in einer trockenen Stickstoffatmosphäre und Anwendung der Standard-Schlenktechnik durchgeführt.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden durch Destillation über Natrium (THF, Toluol), Natrium / Kalium (Hexan, Diethylether) oder Calciumhydrid (Dichlormethan, Acetonitril) getrocknet und von Sauerstoff befreit.

Die Verbindungen Trityl-tetrafluoroborat<sup>[90]</sup>, Di- $\mu$ -chlorobis[chloro( $\eta^6$ -benzol)ruthenium]<sup>[91]</sup>, [( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)tris(acetonitril)ruthenium(II)]hexafluorophosphat<sup>[92]</sup>, [( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)( $\eta^6$ -cyclooctatetraen)ruthenium(II)]hexafluorophosphat<sup>[92]</sup>, [( $\eta^5$ -Pentamethylcyclopentadienyl)tris(acetonitril)ruthenium(II)]hexafluorophosphat<sup>[93]</sup>, [( $\eta^6$ -Benzol)( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)eisen(II)]hexafluorophosphat<sup>[94]</sup>, [( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)( $\eta^6$ -cyclooctatetraen)-eisen(II)]-hexafluorophosphat<sup>[95]</sup> wurden nach Literaturvorschriften hergestellt. Tetrafluoroborsäure wird als eine 54 %ige Lösung in Diethylether von der Firma Merck<sup>®</sup> und Tetramethylguanidin von der Firma Fluka<sup>®</sup> bezogen.

#### 7.1 Methoden zur Charakterisierung

##### Infrarotspektroskopie

Die Aufnahme der Transmissions-Infrarotspektren erfolgte mit einem IR-Spektrometer FT IR 1720X der Firma Perkin-Elmer.

Für die Spektren von Flüssigkeiten und Feststoffen wurde der Bereich zwischen 4000 und 400  $\text{cm}^{-1}$  aufgezeichnet.

Die Intensität der Absorptionsbanden wird in Klammern angegeben durch: s = stark, m = mittel, w = schwach.

##### NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden am "Varian Gemini 200 BB" [200 MHz ( $^1\text{H}$ ) und 50.3 MHz ( $^{13}\text{C}$ )], sowie am "Bruker AM 360" [360 MHz ( $^1\text{H}$ )] von der analytischen Abteilung des Instituts für Anorganische Chemie und am "Bruker WM 400" [400 MHz ( $^1\text{H}$ )], sowie am "Bruker WM 500" [500 MHz ( $^1\text{H}$ ), 125 MHz ( $^{13}\text{C}$ )] von der analytischen Abteilung des Instituts für Organische Chemie der Universität Hamburg bei Raumtemperatur relativ zu TMS gemessen (wenn nicht anders angegeben).



### Elementaranalyse von C, H, N

Die Elementaranalyse wurden von der analytischen Abteilung des Instituts für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg mit einem "Heraeus Elementaranalysator CHN-O-Rapid" durchgeführt.

### Massenspektrometer

Die Massenspektren wurden mit dem Gerät EI/FAB-MS: Varian CH7 (70eV), sowie die MALDI-TOF-Spektren mit dem Gerät Bruker Biflex III im Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg aufgenommen.

### Schmelzpunkte

Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgte mit einer Bestimmungsapparatur nach Dr. Tottoli (Firma Büchi) ohne Korrektur.

## 7.2 Darstellung der einfach nukleophil addierten Komplexe 2a-p

### Allgemeine Arbeitsvorschrift

**Methode A:** Zu einer Suspension aus 1.3-1.5 Äquivalenten Natriumhydrid in THF werden bei  $-40^{\circ}\text{C}$  1 Äquivalent des organischen Nukleophils gegeben. Man läßt die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmen und rührt, bis keine Gasentwicklung mehr zu erkennen ist. Das sich in Lösung befindliche Natriumsalz des Nukleophils wird von überschüssigem Natriumhydrid getrennt und unmittelbar über eine Kanüle zu einer Lösung aus 1 Äquivalent **1a-c** in THF gegeben. Die dadurch entstehende Reaktionsmischung hellt sich nach einiger Zeit auf und wird bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Toluol extrahiert. Das Extrakt wird über Celite<sup>®</sup> filtriert und das Produkt nach Trocknen im Hochvakuum als Öl oder Feststoff erhalten.

**Methode B:** Zu einer Lösung aus 1 Äquivalent **1a-c** und 2 Äquivalenten des organischen Nukleophils in Dichlormethan werden bei Raumtemperatur 1.3-1.5 Äquivalente der entsprechenden Base zugefügt und bei Raumtemperatur gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt entsprechend Methode A.

## 7. Experimenteller Teil

**Tabelle 46: Übersicht der ersten nukleophilen Additionen mit Edukt 1a und 1b**

Produkt	1a mg (mmol)	HNu	HNu mg (mmol)	Base	t [h]	Ausbeute mg (%)
2a	1190 (2.85)	CH <sub>2</sub> (CO <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub>	414 (3.13)	NaH	16	840 (74)
2a	505 (1.22)	CH <sub>2</sub> (CO <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub>	1607 (12.16)	TMG	18	427 (88)
2b	353 (0.850)	HCPPh <sub>2</sub> CN	156 (0.808)	NaH	18	305 (78)
2b	617 (1.49)	HCPPh <sub>2</sub> CN	574 (2.97)	TMG	20	449 (65)
2c	290 (0.698)	HC(CO <sub>2</sub> Et) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Et	182 (0.698)	NaH	16	287 (78)
2d	445 (1.07)	HC(CO <sub>2</sub> Et) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> Et	294 (1.07)	NaH	12	509 (87)
2e	384 (0.925)	HC(CO <sub>2</sub> Et) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CN	197 (0.924)	NaH	16	369 (83)
2f	537 (1.29)	HC(CO <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CN	240 (1.29)	NaH	13	455 (77)
2g	85 (0.205)	HC(Me)(CN)(CO <sub>2</sub> Me)	23 (0.205)	NaH	16	61 (55)
2g	73 (0.176)	HC(Me)(CN)(CO <sub>2</sub> Me)	40 (0.354)	TMG	24	48 (71)
2g	56 (0.135)	HC(Me)(CN)(CO <sub>2</sub> Me)	31 (0.270)	DAC <sup>[a]</sup>	24	23 (45)
2g	61 (0.147)	HC(Me)(CN)(CO <sub>2</sub> Me)	95 (0.840)	PEA <sup>[b]</sup>	22	21 (37)
2h	1b 215 (0.443)	HC(CO <sub>2</sub> Et) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> Et	120 (0.438)	NaH	18	124 (46)

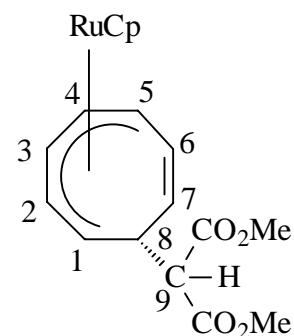
<sup>[a]</sup> (1R,2R)-(1,2)-Diaminocyclohexan, <sup>[b]</sup> (R)-(1)-Phenylethylamin

### 7.2.1 ( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)(1,2,3,4,5- $\eta$ -8-*exo*-{di(methoxycarbonyl)methyl}cyclooctatrien-6-yl)ruthenium(II) und ( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)(1,2- $\eta$ :5,6,7- $\eta$ -8-*exo*-{di(methoxycarbonyl)methyl}cyclooctatrien-3-yl)ruthenium(II) (2a) (als Haptomerengemisch A und B)

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>Ru (401.42)

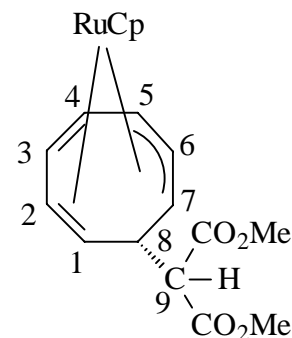
#### Haptomer A

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 5.88 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>6,7</sub> = 6.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>7,8</sub> = 10.6 Hz, 1 H, 7-H), 5.53 (t, <sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 6.0 Hz, 1 H, 3-H), 5.50 (m, 1 H, 6-H), 4.44 (s, 5 H, Cp), 4.41 (m, 1 H, 1-H), 4.30 (dd, <sup>3</sup>J<sub>1,2</sub> = 8.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = 6.0 Hz, 1 H, 2-H), 4.09 (dd, <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 6.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 8.6 Hz, 1 H, 4-H), 3.69 (m, 2 H, 8-H, 5-H), 3.39 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 3.32 (d, <sup>3</sup>J<sub>8,9</sub> = 3.7 Hz, 1 H, 9-H), 3.28 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>) ppm.



**Haptomer B**

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = 5.73$  (dd,  $^3J_{3,4} = 5.7$  Hz,  $^3J_{2,3} = 2.6$  Hz, 1 H, 3-H), 5.43 (dd,  $^3J_{3,4} = 5.7$  Hz,  $^3J_{4,5} = 3.5$  Hz, 1 H, 4-H), 4.58 (dd,  $^3J_{5,6} = 8.1$  Hz,  $^3J_{4,5} = 3.5$  Hz, 1 H, 5-H), 4.48 (m, 1 H, 8-H), 4.34 (s, 5 H, Cp), 4.00 (d,  $^3J_{1,9} = 12.0$  Hz, 1 H, 9-H), 3.88 (m, 2 H, 7-H, 2-H), 3.38 (m, 1 H, 6-H), 3.34 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.95 (t,  $^3J_{1,2} = ^3J_{1,8} = 8.2$  Hz, 1 H, 1-H) ppm.



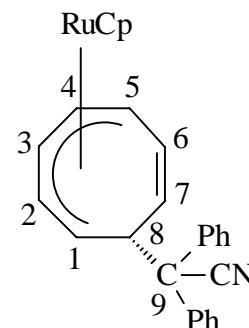
### 7.2.2 ( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)(1,2,3,4,5- $\eta$ -8-*exo*-(diphenylcyano)methyl-cyclooctatrien-6-yl)ruthenium(II) (2b)

$\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{N}_1\text{Ru}$  (462.56)

**Schmelzpunkt:** Zersetzung ab  $165^\circ\text{C}$

**Analyse [%]:** Ber.: C: 70.11 H: 5.01 N: 3.03

Gef.: C: 70.43 H: 5.49 N: 3.14



**IR** (KBr): 3103 (w), 3057 (w), 3021 (m)  $\nu(\text{C-H, aromat.})$ , 2982 (w), 2954 (m)  $\nu(\text{C-H, aliph.})$ , 2236 (w)  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ , 1680 (w), 1595 (w), 1493 (s), 1452 (s)  $\nu(\text{C=C, aromat.})$ , 745 (s), 691 (s)  $\delta(\text{C-H, aromat.})$   $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (360 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.62$  (d,  $^3J_{\text{ortho,meta}} = 7.5$  Hz, 2 H,  $\text{H}_{\text{ortho}}$ ), 7.51 (d,  $^3J_{\text{ortho,meta}} = 7.5$  Hz, 2 H,  $\text{H}_{\text{ortho}}$ ), 7.06 (dd,  $^3J_{\text{ortho,meta}} = 7.5$  Hz,  $^3J_{\text{meta,para}} = 8.5$  Hz, 2 H,  $\text{H}_{\text{meta}}$ ), 6.99 (dd,  $^3J_{\text{ortho,meta}} = 7.5$  Hz,  $^3J_{\text{meta,para}} = 8.5$  Hz, 2 H,  $\text{H}_{\text{meta}}$ ), 6.93 (tm,  $^3J_{\text{meta,para}} = 8.5$  Hz, 2 H,  $\text{H}_{\text{para}}$ ), 5.82 (ddd,  $^3J_{5,6} = 6.5$  Hz,  $^3J_{6,7} = 10.8$  Hz, 1 H, 6-H), 5.61 (t',  $^3J_{2,3} = ^3J_{3,4} = 6.1$  Hz, 1 H, 3-H), 5.33 (dm,  $^3J_{6,7} = 10.8$  Hz, 1 H, 7-H), 4.42 (dd,  $^3J_{3,4} = 6.1$  Hz,  $^3J_{4,5} = 8.4$  Hz, 1 H, 4-H), 4.38 (s, 5 H, Cp), 4.25 (dd,  $^3J_{1,2} = 8.6$  Hz,  $^3J_{2,3} = 6.1$  Hz, 1 H, 2-H), 3.98 (m, 1 H, 8-H), 3.86 (dd,  $^3J_{1,2} = 8.6$  Hz,  $^3J_{1,8} = 4.9$  Hz, 1 H, 1-H), 3.56 (dd,  $^3J_{4,5} = 8.4$  Hz,  $^3J_{5,6} = 6.5$  Hz, 1 H, 5-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 141.5$ , 140.0 (s,  $\text{C}_{\text{quartär-Phenyl}}$ ), 131.6 (s, C-6), 129.0, 128.9 (s,  $\text{C}_{\text{meta-Phenyl}}$ ), 128.3, 127.9 (s,  $\text{C}_{\text{ortho-Phenyl}}$ ), 127.6, 127.5 (s,  $\text{C}_{\text{para-Phenyl}}$ ), 124.7 (s, C-7), 122.1 (s, CN), 99.9 (s, C-3), 79.6 (s, Cp), 77.2 (s, C-2), 76.0 (s, C-4), 59.8 (s, C-9), 47.0 (s, C-8), 40.6 (s, C-1), 39.7 (s, C-5) ppm.

**EI-MS** (m/z, (%)): 462 (8) [ $\text{M}^+$ ], 436 (9) [ $\text{M-CN}^+$ ], 271 (36) [ $\text{CpRuC}_8\text{H}_8^+$ ], 190 (55) [ $\text{CPh}_2\text{CN}^+$ ], 165 (100) [ $\text{CpRu}^+$ ], 104 (42) [ $\text{C}_8\text{H}_8^+$ ], 78 (38) [ $\text{C}_6\text{H}_6^+$ ].

**Eigenschaften:** Gelbes Pulver. Wenig löslich in  $\text{Et}_2\text{O}$ , gut löslich in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Toluol.

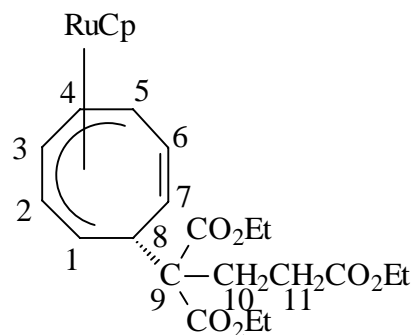
## 7. Experimenteller Teil

### 7.2.3 ( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)(1,2,3,4,5- $\eta$ -8-*exo*-(1,1,3-triethoxycarbonyl)prop-1-yl-cyclo-octatrien-6-yl)ruthenium(II) (2c)

$C_{25}H_{32}O_6Ru$  (529.60)

Analyse [%]: Ber.: C: 56.70 H: 6.09

Gef.: C: 55.82 H: 6.58



**IR** (KBr): 3084 (w)  $\nu$ (C-H, arom.), 2981 (w)  $\nu$ (C-H, aliph.), 1732 (s)  $\nu$ (C=O), 1651 (w)  $\nu$ (C=C), 1445 (m), 1418 (m)  $\delta$ (CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>), 1300 (m)  $\delta$ (CH<sub>3</sub>), 1244-1181 (s)  $\nu$ (C-O)  $cm^{-1}$ .

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 5.83 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>5,6</sub> = 6.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>6,7</sub> = 10.9 Hz, 1 H, 6-H), 5.68 (dm, <sup>3</sup>J<sub>6,7</sub> = 10.9 Hz, 1 H, 7-H), 5.57 (t', <sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 6.0 Hz, 1 H, 3-H), 4.46 (s, 5 H, Cp), 4.40 (m, 2 H, 2-H, 4-H), 3.95 (m, 7 H, 1-H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.78 (m, 1 H, 8-H), 3.65 (dd, <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 7.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>5,6</sub> = 6.6 Hz, 1 H, 5-H), 2.74 (m, 4 H, 10-H, 11-H), 0.94, 0.92, 0.88 (t, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 3 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 172.9, 171.4, 170.4 (s, C=O), 127.8 (s, C-6), 127.7 (s, C-7), 99.4 (s, C-3), 79.8 (s, Cp), 76.8 (C-2), 76.1 (s, C-4), 62.0 (s, C-9), 61.0, 60.9, 60.2 (s, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 44.8 (s, C-5), 40.1 (s, C-8), 38.7 (s, C-1), 31.0, 28.7 (s, C-10, C-11), 14.3, 14.2, 14.0 (s, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

**EI-MS** (m/z, (%)): 530 (17) [M<sup>+</sup>], 502 (53) [M-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>], 457 (5) [M-COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>], 271 (64) [CpRuC<sub>8</sub>H<sub>8</sub><sup>+</sup>], 245 (48) [CpRuC<sub>6</sub>H<sub>6</sub><sup>+</sup>], 169 (100) [CpRu<sup>+</sup>], 104 (54) [C<sub>8</sub>H<sub>8</sub><sup>+</sup>].

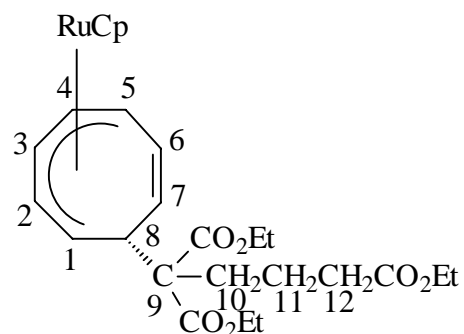
**Eigenschaften:** Hellgelbes Öl. Löslich in Et<sub>2</sub>O, gut löslich in Toluol.

### 7.2.4 ( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)(1,2,3,4,5- $\eta$ -8-*exo*-(1,1,4-triethoxycarbonyl)but-1-yl-cyclo-octatrien-6-yl)ruthenium(II) (2d)

$C_{26}H_{34}O_6Ru$  (543.62)

Analyse [%]: Ber.: C: 57.45 H: 6.30

Gef.: C: 56.95 H: 6.57



**IR** (KBr): 3106 (w)  $\nu(\text{C-H, arom.})$ , 2981 (s)  $\nu(\text{C-H, aliph.})$ , 1731 (s)  $\nu(\text{C=O})$ , 1656 (w)  $\nu(\text{C=C})$ , 1446 (m), 1418 (m)  $\delta(\text{CH}_3/\text{CH}_2)$ , 1369 (m)  $\delta(\text{CH}_3)$ , 1240-1158 (s)  $\nu(\text{C-O})$   $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (360 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 5.85$  (ddd,  $^3J_{5,6} = 6.3$  Hz,  $^3J_{6,7} = 10.9$  Hz, 1 H, 6-H), 5.79 (dm,  $^3J_{6,7} = 11.0$  Hz, 1 H, 7-H), 5.60 (t',  $^3J_{2,3} = ^3J_{3,4} = 5.9$  Hz, 1 H, 3-H), 4.52 (s, 5 H, Cp), 4.45 (dd,  $^3J_{2,3} = 6.4$  Hz, 1 H, 2-H), 4.43 (dd,  $^3J_{3,4} = 5.6$  Hz,  $^3J_{4,5} = 8.3$  Hz, 1 H, 4-H), 4.03 (q,  $^3J = 7.2$  Hz, 2 H,  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.97 (m, 1 H, 1-H), 3.92 (q,  $J^3 = 7.2$  Hz, 4 H,  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.76 (m, 1 H, 8-H), 3.67 (dd,  $^3J_{4,5} = 8.3$  Hz,  $^3J_{5,6} = 6.5$  Hz, 1 H, 5-H), 2.36 (ddd,  $^2J = 12.0$  Hz,  $^3J = 7.2$  Hz, 2 H, 12-H), 2.22 (ddd,  $^2J = 12.8$  Hz,  $^3J = 7.2$  Hz, 2 H, 10-H), 1.92 (m, 2 H, 11-H), 0.94 (m, 9 H,  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (50 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 172.6$ , 171.5, 170.5 (s, C=O), 128.2 (s, C-6), 127.2 (s, C-7), 99.2 (s, C-3), 79.7 (s, Cp), 76.7 (s, C-2), 76.0 (s, C-4), 62.7 (s, C-9), 60.8, 60.7, 60.0 (s,  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 44.1 (s, C-8), 40.1 (s, C-5), 38.7 (s, C-1), 34.7 (s, C-10), 33.7 (s, C-12), 21.3 (s, C-11), 14.3, 14.2, 14.1 (s,  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

**EI-MS** (m/z, (%)): 543 (28)  $[\text{M}^+]$ , 517 (53)  $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_2^+]$ , 471 (6)  $[\text{M}-\text{COOC}_2\text{H}_5^+]$ , 429 (5)  $[\text{M}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5^+]$ , 397 (3)  $[\text{M}-(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2^+]$ , 271 (96)  $[\text{CpRuC}_8\text{H}_8^+]$ , 245 (91)  $[\text{CpRuC}_6\text{H}_6^+]$ , 167 (47)  $[\text{CpRu}^+]$ .

**Eigenschaften:** Hellgelbes Öl. Löslich in  $\text{Et}_2\text{O}$ , gut löslich in Toluol.

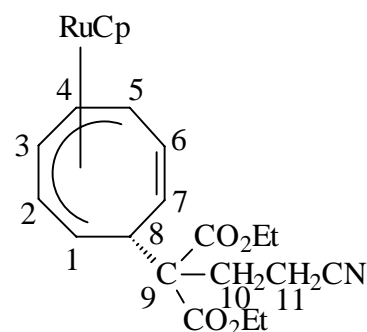
### 7.2.5 ( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)(1,2,3,4,5- $\eta$ -8-*exo*-(3-cyano-1,1-diethoxycarbonyl)prop-1-yl)cyclooctatrien-6-yl)ruthenium(II) (2e)

$\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{N}_1\text{O}_4\text{Ru}$  (482.54)

**Schmelzpunkt:** 98°C

**Analyse** [%]: Ber.: C: 57.25 H: 5.64 N: 2.90

Gef.: C: 56.67 H: 5.51 N: 2.90



**IR** (KBr): 3107 (w)  $\nu(\text{C-H, arom.})$ , 2929 (m)  $\nu(\text{C-H, aliph.})$ , 2246 (m)  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ , 1730 (s)  $\nu(\text{C=O})$ , 1638  $\nu(\text{C=C})$ , 1436 (m), 1416 (m)  $\delta(\text{CH}_3/\text{CH}_2)$ , 1367 (m)  $\delta(\text{CH}_3)$ , 1243 (s), 1220 (s), 1178 (s)  $\nu(\text{C-O})$   $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (360 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 5.79$  (ddd,  $^3J_{6,7} = 10.9$  Hz,  $^3J_{5,6} = 6.7$  Hz, 1 H, 6-H), 5.51 (t',  $^3J_{2,3} = ^3J_{3,4} = 6.0$  Hz, 1 H, 3-H), 5.45 (dm,  $^3J_{6,7} = 10.9$  Hz, 1 H, 7-H), 4.48 (s, 5 H, Cp), 4.38 (dd,  $^3J_{3,4} = 6.0$  Hz,  $^3J_{4,5} = 8.4$  Hz, 1 H, 4-H), 4.30 (dd,  $^3J_{1,2} = 7.8$  Hz,  $^3J_{2,3} = 6.0$  Hz, 1 H, 2-H), 3.93 (m, 4 H,  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.72 (m, 1 H, 1-H), 3.69 (m, 1 H, 8-H), 3.61 (dd,  $^3J_{4,5} = 8.4$  Hz,

## 7. Experimenteller Teil

$^3J_{5,6} = 6.7$  Hz, 1 H, 5-H), 2.25 (m, 4 H, H-10, H-11), 0.90 (t,  $^3J = 7.2$  Hz, 3 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.89 (t,  $^3J = 7.2$  Hz, 3 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 170.5$ , 169.8 (s, C=O), 128.7 (s, C-6), 126.6 (s, C-7), 119.8 (s, CN), 99.3 (s, C-3), 79.8 (s, Cp), 76.3 (s, C-2), 76.2 (s, C-4), 61.4 (s, C-9), 61.3, 61.2 (s, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 44.4 (s, C-1), 40.0 (s, C-5), 38.2 (s, C-8), 28.7 (s, C-11), 14.0, 13.8 (s, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 13.7 (s, C-10) ppm.

**EI-MS** (m/z, (%)): 483 (60) [M<sup>+</sup>], 456 (76) [M-CN<sup>+</sup>], 410 (20) [M-COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>], 271 (94) [CpRuC<sub>8</sub>H<sub>8</sub><sup>+</sup>], 245 (100) [CpRuC<sub>6</sub>H<sub>6</sub><sup>+</sup>], 167 (52) [CpRu<sup>+</sup>], 104 (30) [C<sub>8</sub>H<sub>8</sub><sup>+</sup>].

**Eigenschaften:** Gelbes Pulver. Wenig löslich in Et<sub>2</sub>O, gut löslich in Toluol und CH<sub>3</sub>CN.

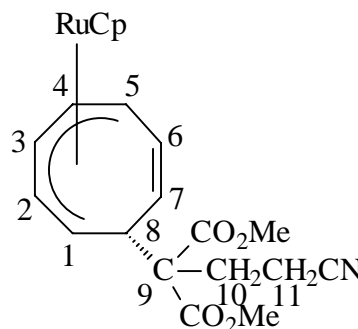
### 7.2.6 ( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)(1,2,3,4,5- $\eta$ -8-*exo*-(3-cyano-1,1-dimethoxycarbonyl)prop-1-yl-cyclooctatrien-6-yl)ruthenium(II) (2f)

**C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>N<sub>1</sub>O<sub>4</sub>Ru** (454.49)

**Schmelzpunkt:** 138°C

**Analyse [%]:** Ber.: C: 55.50 H: 5.10 N: 3.08

Gef.: C: 55.34 H: 5.43 N: 2.89



**IR** (KBr): 3093 (w), 3004 (m)  $\nu$ (C-H, arom.), 2952 (s), 2868 (w)  $\nu$ (C-H, aliph.), 2244 (w) (C $\equiv$ N), 1716 (s)  $\nu$ (C=O), 1617  $\nu$ (C=C), 1437 (s)  $\delta$ (CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>), 1309 (s)  $\delta$ (CH<sub>3</sub>), 1259 (s), 1203 (s)  $\nu$ (C-O) cm<sup>-1</sup>.

$^1\text{H-NMR}$  (360 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 5.80$  (ddd,  $^3J_{6,7} = 10.9$  Hz,  $^3J_{5,6} = 7.1$  Hz, 1 H, 6-H), 5.47 (t',  $^3J_{2,3} = ^3J_{3,4} = 6.0$  Hz, 1 H, 3-H), 5.41 (dm,  $^3J_{6,7} = 10.9$  Hz, 1 H, 7-H), 4.45 (s, 5 H, Cp), 4.35 (dd,  $^3J_{3,4} = 6.0$  Hz,  $^3J_{4,5} = 8.4$  Hz, 1 H, 4-H), 4.26 (dd,  $^3J_{1,2} = 6.0$  Hz,  $^3J_{2,3} = 8.4$  Hz, 1 H, 2-H), 3.68 (m, 1 H, 8-H), 3.61 (m, 2 H, 1-H, 5-H), 3.30 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 3.28 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.18 (m, 4 H, 10-H, 11-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 170.7$ , 170.0 (s, C=O), 128.9 (s, C-6), 126.5 (s, C-7), 119.4 (s, CN), 99.3 (s, C-3), 79.9 (s, Cp), 76.4 (s, C-4), 76.3 (s, C-2), 61.2 (s, C-9), 52.1, 51.9 (s, CH<sub>3</sub>), 44.8 (s, C-8), 40.1 (s, C-5), 38.1 (s, C-1), 28.9, 13.8 (s, C-10, C-11) ppm.

**FAB-MS** (m/z, (%)): 454 (25) [M<sup>+</sup>], 428 (34) [M-CN<sup>+</sup>], 396 (8) [M-COOCH<sub>3</sub><sup>+</sup>], 271 (43) [CpRuC<sub>8</sub>H<sub>8</sub><sup>+</sup>], 245 (52) [CpRuC<sub>6</sub>H<sub>6</sub><sup>+</sup>], 231 (12) [CpRuC<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>], 167 (53) [CpRu<sup>+</sup>], 104 (54) [C<sub>8</sub>H<sub>8</sub><sup>+</sup>].

**Eigenschaften:** Gelbes Pulver. Wenig löslich in Et<sub>2</sub>O, gut löslich in Toluol und CH<sub>3</sub>CN.

**7.2.7** ( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)(1,2,3,4,5- $\eta$ -8-*exo*-(1-cyano-1-methoxycarbonyl)ethyl-cyclooctatrien-6-yl)ruthenium(II) (2g)

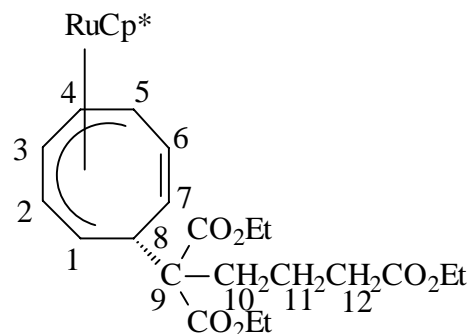
siehe Literatur<sup>[34]</sup>

**7.2.8** ( $\eta^5$ -Pentamethylcyclopentadienyl)(1,2,3,4,5- $\eta$ -8-*exo*-(1,1,4-triethoxycarbonyl)-but-1-yl-cyclooctatrien-6-yl)ruthenium(II) (2h)

**C<sub>31</sub>H<sub>44</sub>O<sub>6</sub>Ru** (613.76)

**Analyse** [%]: Ber.: C: 60.67 H: 7.23

Gef.: C: 57.22 H: 7.45



**IR** (KBr): 2982 (m), 2943 (m)  $\nu$ (C-H, aliph.), 1735 (s)  $\nu$ (C=O), 1631 (w)  $\nu$ (C=C), 1465 (m), 1448 (m)  $\delta$ (CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>), 1370 (m)  $\delta$ (CH<sub>3</sub>), 1243 (m), 1183 (m), 1156 (m), 1096 (m), 1031 (m)  $\nu$ (C-O) cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H-NMR** (360 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 5.91 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>5,6</sub> = 6.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>6,7</sub> = 10.8 Hz, 1 H, 6-H), 5.73 (dm, <sup>3</sup>J<sub>6,7</sub> = 10.8 Hz, 1 H, 7-H), 5.15 (t', <sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 5.9 Hz, 1 H, 3-H), 4.09-3.87 (m, 8 H, 4-H, 2-H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.71 (m, 1 H, 8-H), 3.19 (dd, <sup>3</sup>J<sub>1,2</sub> = 8.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>1,8</sub> = 4.7 Hz, 1 H, 1-H), 3.00 (dd, <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 7.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>5,6</sub> = 6.6 Hz, 1 H, 5-H), 2.45 (ddd, <sup>3</sup>J = 5.5 Hz, 1 H, (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>Et), 2.24 (m, 3 H, (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>Et), 1.95 (m, 2 H, (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>Et), 1.63 (m, 15 H, CpMe<sub>5</sub>), 0.98 (m, 9 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 172.3, 169.1 (s, C=O), 128.5 (s, C-6), 128.0 (s, C-7), 99.6 (s, C-3), 80.8 (s, C-4), 80.7 (s, C-2), 61.2 (s, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 60.8, 60.6 (s, C-9, Cp), 60.1 (s, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 46.8 (s, C-5), 46.1 (s, C-1), 43.3 (s, C-8), 33.8, 28.5, 23.1 (s, (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>Et), 14.3, 14.1 (s, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 10.1 (s, CpMe<sub>5</sub>) ppm.

**FAB-MS** (m/z, (%)): 613 (35) [M<sup>+</sup>], 599 (43) [M-CH<sub>3</sub><sup>+</sup>], 541 (7) [M-COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>], 467 (3) [M-(COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>], 341 (100) [Cp\*<sup>+</sup>RuC<sub>8</sub>H<sub>8</sub>], 315 (60) [Cp\*<sup>+</sup>RuC<sub>6</sub>H<sub>6</sub>].

**Eigenschaften:** Gelbes Öl. Löslich in Et<sub>2</sub>O, gut löslich in Toluol.

## 7. Experimenteller Teil

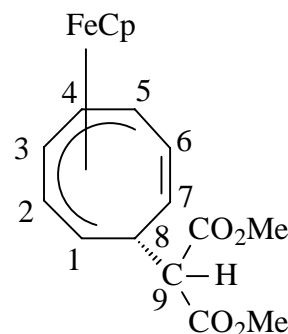
**Tabelle 47: Übersicht der durchgeführten nukleophilen Additionen mit Edukt 1c**

Produkt	1c mg (mmol)	HNu	HNu mg (mmol)	Base	t [h]	Ausbeute mg (%)
2i	809 (2.19)	CH <sub>2</sub> (CO <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub>	289 (2.19)	NaH	4	704 (91)
2i	74 (0.199)	CH <sub>2</sub> (CO <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub>	40 (0.299)	TMG	4	63 (89)
2j	266 (0.719)	CH <sub>2</sub> Et(CO <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub>	115 (0.718)	NaH	12	228 (83)
2k	234 (0.632)	CH <sub>2</sub> (CN) <sub>2</sub>	41 (0.632)	NaH	3	63 (34)
2l	178 (0.481)	H <sub>2</sub> CPh <sub>2</sub> CN	92 (0.467)	TMG	18	193 (96)
2m	320 (0.865)	HC(CO <sub>2</sub> Et) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Et	244 (0.865)	NaH	18	338 (62)
2n	438 (1.19)	HC(CO <sub>2</sub> Et) <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> Et	327 (1.19)	NaH	3	510 (86)
2o	377 (1.02)	HC(CO <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CN	188 (1.02)	NaH	3	321 (77)
2p	142 (0.384)	H <sub>2</sub> C(COMe)(CO <sub>2</sub> Et)	47 (0.365)	NaH	18	88 (65)

### 7.2.9 (η<sup>5</sup>-Cyclopentadienyl)(1,2,3,4,5-η-8-*exo*-{di(methoxycarbonyl)methyl}-cyclooctatrien-6-yl)eisen(II) (2i)

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>Fe (356.20)

Schmelzpunkt: 83°C



**IR** (KBr): 3092 (w) ν(C-H, arom.), 2995 (m), 2951 (m) ν(C-H, aliph.), 1752 (s) ν(C=O), 1642 (w) ν(C=C), 1434 (m) δ(CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>), 1290 (m), 1192 (s), 1156 (s) ν(C-O) cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H-NMR**: (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 5.79 (m, 1 H, 6-H), 5.41 (m, 2 H, 3-H, 7-H), 4.31 (dd, <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 6.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 8.3 Hz, 1 H, 4-H), 4.07 (m, 2 H, 1-H, 2-H), 3.89 (s, 5 H, Cp), 3.82 (m, 1 H, 8-H), 3.51 (m, 1 H, 5-H), 3.42 (s, 3 H, Me), 3.25 (s, 3 H, Me), 3.10 (d, <sup>3</sup>J<sub>8,9</sub> = 8.8 Hz, 1 H, 9-H) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 169.2, 168.7 (s, C=O), 129.5 (s, C-6), 125.6 (s, C-7), 99.7 (s, C-3), 78.4 (s, C-4), 77.1 (s, Cp), 76.4 (s, C-2), 60.4 (s, C-9), 51.8, 51.6 (s, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 47.9 (s, C-1), 44.5 (s, C-5), 39.5 (s, C-8) ppm.

**Eigenschaften**: Rotes Pulver. Löslich in Et<sub>2</sub>O, gut löslich in Toluol.



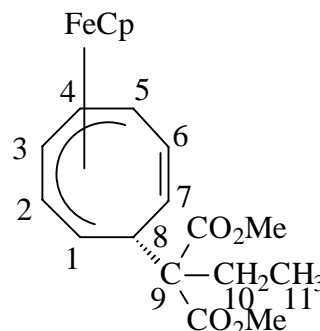
**7.2.10 ( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)(1,2,3,4,5- $\eta$ -8-*exo*-{di(methoxycarbonyl)prop-1-yl}-cycloocta- trien-6-yl)eisen(II) (2j)**

**C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>Fe** (384.26)

**Schmelzpunkt:** 85°C

**Analyse [%]:** Ber.: C: 62.52 H: 6.30

Gef.: C: 62.41 H: 6.44



**IR** (KBr): 3115 (w), 3085 (w)  $\nu$ (C-H, arom.), 3019 (w), 2979 (m), 2951 (m)  $\nu$ (C-H, aliph.), 1724 (s), 1739 (s)  $\nu$ (C=O), 1652 (w)  $\nu$ (C=C), 1451 (m), 1432 (m)  $\delta$ (CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>), 1332 (m), 1301 (m)  $\delta$ (CH<sub>3</sub>), 1227 (s), 1202 (s)  $\nu$ (C-O) cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 5.74 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>5,6</sub> = 6.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>6,7</sub> = 10.8 Hz, 1 H, 6-H), 5.61 (dm, <sup>3</sup>J<sub>6,7</sub> = 10.8 Hz, 1 H, 7-H), 5.42 (t', <sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 6.4 Hz, 1 H, 3-H), 4.30 (dd, <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 6.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 8.8 Hz, 1 H, 4-H), 4.14 (dd, <sup>3</sup>J<sub>1,2</sub> = 8.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = 6.3 Hz, 1 H, 2-H), 3.93 (s, 5 H, Cp), 3.86 (dd, <sup>3</sup>J<sub>1,2</sub> = 8.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>1,8</sub> = 5.8 Hz, 1 H, 1-H), 3.76 (m, 1 H, 8-H), 3.50 (dd, <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 8.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>5,6</sub> = 6.4 Hz, 1 H, 5-H), 3.36 (s, 3 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.28 (s, 3 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.28 (m, 2 H, 10-H), 1.06 (t, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, 3 H, 11-H) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 172.0, 170.9 (s, C=O), 127.4 (s, C-6), 127.0 (s, C-7), 99.0 (s, C-3), 77.8 (s, C-4), 77.5 (s, C-2), 77.2 (s, Cp), 63.7 (s, C-9), 51.6, 51.2 (s, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 44.6 (s, C-8), 44.2 (s, C-5), 43.1 (s, C-1), 27.5 (s, C-10), 10.3 (s, C-11) ppm.

**EI-MS** (m/z, (%)): 384 (22) [M<sup>+</sup>], 355 (2) [M-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>], 325 (5) [M-COOCH<sub>3</sub><sup>+</sup>], 225 (41) [CpFeC<sub>8</sub>H<sub>8</sub><sup>+</sup>], 186 (31) [CpFeC<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>], 121 (35) [CpFe<sup>+</sup>], 104 (100) [C<sub>8</sub>H<sub>8</sub><sup>+</sup>].

**Eigenschaften:** Rotes Pulver. Löslich in Et<sub>2</sub>O, gut löslich in Toluol.

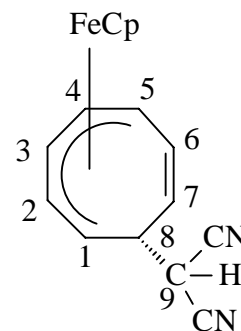
**7.2.11 ( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)(1,2,3,4,5- $\eta$ -8-*exo*-(dicyano)methyl-cyclooctatrien-6-yl)-eisen(II) (2k)**

**C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>Fe** (290.15)

**Schmelzpunkt:** Zersetzung ab 118°C

**Analyse [%]:** Ber.: C: 66.23 H: 4.86 N: 9.65

Gef.: C: 65.49 H: 5.29 N: 8.24



## 7. Experimenteller Teil

**IR** (KBr): 3085 (w)  $\nu(\text{C-H, aromat.})$ , 2994 (s), 2947 (s), 2892 (s)  $\nu(\text{C-H, aliph.})$ , 2248 (w)  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ , 1678 (m)  $\nu(\text{C}=\text{C})$ , 1420 (m)  $\delta(\text{CH}_3/\text{CH}_2)$   $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 5.66 (ddd,  $^3J_{5,6} = 6.8$  Hz,  $^3J_{6,7} = 10.5$  Hz, 1 H, 6-H), 5.40 (t',  $^3J_{2,3} = ^3J_{3,4} = 6.8$  Hz, 1 H, 3-H), 4.79 (dm,  $^3J_{6,7} = 10.5$  Hz, 1 H, 7-H), 4.25 (dd,  $^3J_{3,4} = 6.8$  Hz,  $^3J_{4,5} = 9.0$  Hz, 1 H, 4-H), 3.99 (dd,  $^3J_{1,2} = 9.0$  Hz,  $^3J_{2,3} = 6.8$  Hz, 1 H, 2-H), 3.78 (s, 5 H, Cp), 3.60 (m, 1 H, 1-H), 3.31 (dd,  $^3J_{4,5} = 9.0$  Hz,  $^3J_{5,6} = 6.8$  Hz, 1 H, 5-H), 2.68 (m, 1 H, 8-H), 2.28 (d,  $^3J_{8,9} = 6.4$  Hz, 1 H, 9-H) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (50 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 133.3 (s, C-6), 121.4 (s, C-7), 113.3, 113.0 (s, CN), 100.7 (s, C-3), 78.8 (s, C-4), 77.3 (s, Cp), 75.8 (C-2), 44.7 (s, C-1), 44.2 (s, C-5), 41.4 (s, C-8), 30.4 (s, C-9) ppm.

**EI-MS** (m/z, (%)): 290 (25)  $[\text{M}^+]$ , 225 (64)  $[\text{CpFeC}_8\text{H}_8^+]$ , 199 (23)  $[\text{CpFeC}_6\text{H}_6^+]$ , 186 (38)  $[\text{CpFeC}_5\text{H}_5^+]$ , 121 (100)  $[\text{CpFe}^+]$ .

**Eigenschaften:** Rotes Pulver. Wenig löslich in  $\text{Et}_2\text{O}$ , gut löslich in Toluol.

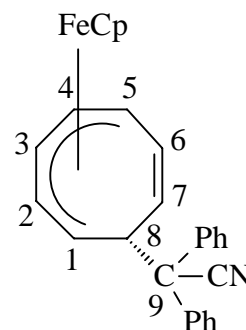
### 7.2.12 ( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)(1,2,3,4,5- $\eta$ -8-*exo*-(diphenylcyano)methyl-cyclooctatrien-6-yl)eisen(II) (2l)

$\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{N}_1\text{Fe}$  (417.33)

**Schmelzpunkt:** 163°C

**Analyse [%]:** Ber.: C: 77.71 H: 5.55 N: 3.36

Gef.: C: 77.31 H: 5.71 N: 3.18



**IR** (KBr): 3087 (w), 3057 (w), 3025 (w)  $\nu(\text{C-H, aromat.})$ , 2973 (w), 2950 (m)  $\nu(\text{C-H, aliph.})$ , 2237 (w)  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ , 1677 (m), 1599 (m), 1493 (m), 1450 (m)  $\nu(\text{C}=\text{C, aromat.})$ , 750 (s), 705 (s)  $\delta(\text{C-H, aromat.})$   $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 7.62 (d,  $^3J_{\text{ortho,meta}} = 7.7$  Hz, 2 H,  $\text{H}_{\text{ortho}}$ ), 7.46 (d,  $^3J_{\text{ortho,meta}} = 7.7$  Hz, 2 H,  $\text{H}_{\text{ortho}}$ ), 7.02 (m, 6 H,  $\text{H}_{\text{meta,para}}$ ), 5.67 (ddd,  $^3J_{5,6} = 6.4$  Hz,  $^3J_{6,7} = 10.7$  Hz, 1 H, 6-H), 5.47 (t',  $^3J_{2,3} = ^3J_{3,4} = 6.6$  Hz, 1 H, 3-H), 5.18 (d,  $^3J_{6,7} = 10.7$  Hz, 1 H, 7-H), 4.34 (dd,  $^3J_{3,4} = 6.6$  Hz,  $^3J_{4,5} = 9.0$  Hz, 1 H, 4-H), 4.08 (m, 1 H, 1-H), 3.97 (dd,  $^3J_{1,2} = 9.0$  Hz,  $^3J_{2,3} = 6.6$  Hz, 1 H, 2-H), 3.83 (s, 5 H, Cp), 3.82 (m, 1 H, 8-H), 3.37 (dd,  $^3J_{4,5} = 9.0$  Hz,  $^3J_{5,6} = 6.4$  Hz, 1 H, H-5) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (50 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 141.5, 139.9$  (s,  $\text{C}_{\text{quartär-Phenyl}}$ ), 131.8 (s, C-6), 129.0, 128.9, 127.6 (s, C-Phenyl), 123.5 (s, C-7), 121.9 (s, CN), 99.9 (s, C-3), 78.1 (s, C-4), 77.7 (s, C-2), 77.0 (s, Cp), 59.9 (s, C-9), 47.8 (s, C-1), 45.3 (s, C-8), 43.5 (s, C-5) ppm.

**FAB-MS** (m/z, (%)): 417 (9) [ $\text{M}^+$ ], 391 (3) [ $\text{M-CN}^+$ ], 225 (100) [ $\text{CpFeC}_8\text{H}_8^+$ ].

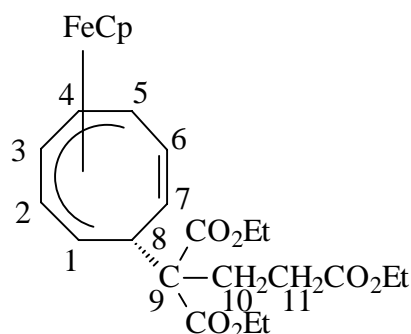
**Eigenschaften:** Rotes Pulver. Wenig löslich in  $\text{Et}_2\text{O}$ , gut löslich in Toluol.

### 7.2.13 ( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)(1,2,3,4,5- $\eta$ -8-*exo*-(1,1,3-triethoxycarbonyl)prop-1-yl-cyclooctatrien-6-yl)eisen(II) (2m)

$\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{O}_6\text{Fe}$  (484.37)

**Analyse** [%]: Ber.: C: 61.96 H: 6.66

Gef.: C: 60.71 H: 7.03



**IR** (KBr): 3084 (w)  $\nu(\text{C-H, aromat.})$ , 2981 (m), 2952 (m), 2904 (m)  $\nu(\text{C-H, aliph.})$ , 1732 (s)  $\nu(\text{C=O})$ , 1631 (w)  $\nu(\text{C=C})$ , 1445 (m)  $\delta(\text{CH}_3/\text{CH}_2)$ , 1368 (m), 1300 (m)  $\delta(\text{CH}_3)$ , 1243-1181 (s)  $\nu(\text{C-O}) \text{ cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 5.71$  (ddd,  $^3\text{J}_{5,6} = 6.5 \text{ Hz}$ ,  $^3\text{J}_{6,7} = 10.8 \text{ Hz}$ , 1 H, 6-H), 5.55 (dm,  $^3\text{J}_{6,7} = 10.8 \text{ Hz}$ , 1 H, 7-H), 5.44 (t',  $^3\text{J}_{2,3} = ^3\text{J}_{3,4} = 6.5 \text{ Hz}$ , 1 H, 3-H), 4.30 (dd,  $^3\text{J}_{3,4} = 6.5 \text{ Hz}$ ,  $^3\text{J}_{4,5} = 9.0 \text{ Hz}$ , 1 H, 4-H), 4.15 (dd,  $^3\text{J}_{1,2} = 8.3 \text{ Hz}$ ,  $^3\text{J}_{2,3} = 6.5 \text{ Hz}$ , 1 H, 2-H), 4.08-3.80 (m, 8 H,  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ , 8-H, 1-H), 3.90 (s, 5 H, Cp), 3.47 (dd,  $^3\text{J}_{4,5} = 9.0 \text{ Hz}$ ,  $^3\text{J}_{5,6} = 6.5 \text{ Hz}$ , 1 H, 5-H), 2.69 (m, 4 H, 10-H, 11-H), 0.92 (m, 9 H,  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (50 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 173.0, 171.4, 170.3$  (s, C=O), 128.0 (s, C-6), 126.6 (s, C-7), 99.3 (s, C-3), 77.7 (s, C-4), 77.6 (s, C-2), 77.2 (s, Cp), 62.1 (s, C-9), 61.0, 60.7, 60.2 (s,  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) 45.2 (s, C-1), 44.0 (s, C-8), 43.1 (s, C-5), 30.8 (s, C-10), 28.6 (s, C-11), 14.2, 14.1, 13.9 ( $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

**EI-MS** (m/z, (%)): 484 (29) [ $\text{M}^+$ ], 439 (7) [ $\text{M-C}_2\text{H}_5\text{O}^+$ ], 315 (24) [ $\text{M}-\{(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)\}^+$ ], 225 (67) [ $\text{CpFeC}_8\text{H}_8^+$ ], 199 (36) [ $\text{CpFeC}_6\text{H}_6^+$ ], 186 (68) [ $\text{CpFeC}_5\text{H}_5^+$ ], 121 (100) [ $\text{CpFe}^+$ ].

**Eigenschaften:** Rotes Öl. Gut löslich in  $\text{Et}_2\text{O}$  und Toluol.

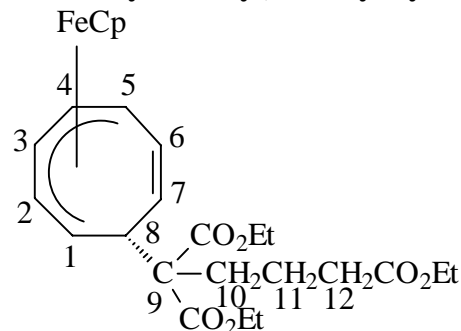
## 7. Experimenteller Teil

### 7.2.14 ( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)(1,2,3,4,5- $\eta$ -8-*exo*-(1,1,4-triethoxycarbonyl)but-1-yl-cyclooctatrien-6-yl)eisen(II) (2n)

$C_{26}H_{34}O_6Fe$  (498.40)

**Analyse** [%]: Ber.: C: 62.66 H: 6.88

Gef.: C: 62.76 H: 6.88



**IR** (KBr): 3106 (w)  $\nu$ (C-H, arom.), 2980 (s)  $\nu$ (C-H, aliph.), 1732 (s)  $\nu$ (C=O), 1630 (w)  $\nu$ (C=C), 1446 (m), 1422 (m)  $\delta$ (CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>), 1367 (m)  $\delta$ (CH<sub>3</sub>), 1238-1158 (s)  $\nu$ (C-O) cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H-NMR** (360 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 5.70 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>5,6</sub> = 6.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>6,7</sub> = 10.8 Hz, 1 H, 6-H), 5.64 (dm, <sup>3</sup>J<sub>6,7</sub> = 10.8 Hz, 1 H, 7-H), 5.49 (t', <sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 6.4 Hz, 1 H, 3-H), 4.35 (dd, <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 6.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 9.0 Hz, 1 H, 4-H), 4.19 (dd, <sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = 6.4 Hz, 1 H, 2-H), 4.00 (m, 1 H, 1-H), 3.99 (s, 5 H, Cp), 3.86-4.10 (m, 6 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.83 (m, 1 H, 8-H), 3.51 (dd, <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 9.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>5,6</sub> = 6.4 Hz, 1 H, 5-H), 2.36 (m, 2 H, 12-H), 2.21 (t, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 2 H, 10-H), 1.87 (m, 2 H, 11-H), 0.99, 0.95, 0.91 (t, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 9 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 172.6, 171.4, 170.4 (s, C=O), 127.3 (s, C-6), 127.1 (s, C-7), 99.2 (s, C-3), 77.6 (s, C-2), 77.5 (s, C-4), 77.2 (s, Cp), 62.8 (s, C-9), 60.8, 60.5, 60.0 (s, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 44.5 (s, C-1), 44.0 (s, C-8), 43.3 (s, C-5), 34.7 (s, C-10), 33.5 (s, C-12), 21.2 (s, C-11), 14.3, 14.2, 14.0 (s, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

**EI-MS** (m/z, (%)): 498 (74) [M<sup>+</sup>], 453 (15) [M-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sup>+</sup>], 225 (100) [CpFeC<sub>8</sub>H<sub>8</sub><sup>+</sup>], 186 (45) [CpFeC<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>], 121 (81) [CpFe<sup>+</sup>].

**Eigenschaften:** Rotes Öl. Gut löslich in Et<sub>2</sub>O und Toluol.

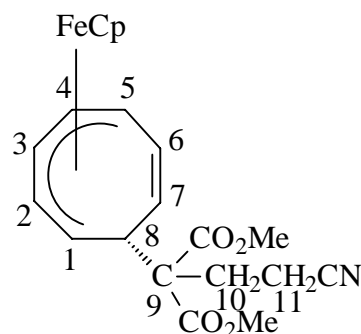
### 7.2.15 ( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)(1,2,3,4,5- $\eta$ -8-*exo*-(3-cyano-1,1-dimethoxycarbonyl)prop-1-yl-cyclooctatrien-6-yl)eisen(II) (2o)

$C_{21}H_{23}N_1O_4Fe$  (409.26)

**Schmelzpunkt:** Zersetzung ab 95°C

**Analyse** [%]: Ber.: C: 61.63 H: 5.66 N: 3.42

Gef.: C: 60.80 H: 5.75 N: 3.46



**IR** (KBr): 3083 (w), 3015 (m)  $\nu(\text{C-H, arom.})$ , 2953 (m)  $\nu(\text{C-H, aliph.})$ , 2247 (w)  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ , 1732 (s)  $\nu(\text{C=O})$ , 1438 (m)  $\delta(\text{CH}_3/\text{CH}_2)$ , 1296 (s)  $\delta(\text{CH}_3)$ , 1246 (m), 1226 (m), 1195 (m)  $\nu(\text{C-O})$   $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (360 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 5.68$  (ddd,  $^3J_{6,7} = 10.8$  Hz,  $^3J_{5,6} = 6.8$  Hz, 1 H, 6-H), 5.35 (t',  $^3J_{2,3} = ^3J_{3,4} = 6.4$  Hz, 1 H, 3-H), 5.28 (dm,  $^3J_{6,7} = 10.8$  Hz, 1 H, 7-H), 4.24 (dd,  $^3J_{3,4} = 6.4$  Hz,  $^3J_{4,5} = 9.0$  Hz, 1 H, 4-H), 3.99 (dd,  $^3J_{2,3} = 6.4$  Hz,  $^3J_{1,2} = 9.2$  Hz, 1 H, 2-H), 3.89 (s, 5 H, Cp), 3.78 (m, 1 H, 8-H), 3.58 (ddd,  $^3J_{1,2} = 9.2$  Hz,  $^3J_{1,8} = 5.8$  Hz, 1 H, 1-H), 3.43 (dd,  $^3J_{4,5} = 9.0$  Hz,  $^3J_{5,6} = 6.8$  Hz, 1 H, 5-H), 3.34 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.23 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.11 (m, 4 H, 10-H, 11-H) ppm.

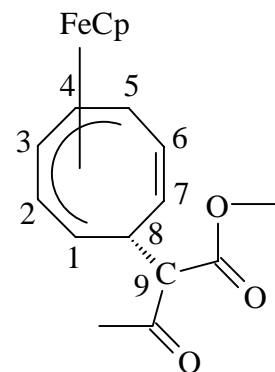
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (50 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 170.9, 170.1$  (s, C=O), 129.0 (s, C-6), 125.4 (s, C-7), 119.6 (s, CN), 99.3 (s, C-3), 78.1 (s, C-4), 77.3 (s, Cp), 77.2 (s, C-2), 61.4 (s, C-9), 52.1, 51.7 (s,  $\text{CH}_3$ ), 45.2 (s, C-8), 44.0 (s, C-5), 42.5 (s, C-1), 28.8, 13.7 (s, C-10, C-11) ppm.

**EI-MS** (m/z, (%)): 409 (18)  $[\text{M}^+]$ , 343 (36)  $[\text{M}-(\text{CH}_5\text{O})_2^+]$ , 225 (44)  $[\text{CpFeC}_8\text{H}_8^+]$ , 199 (28)  $[\text{CpFeC}_6\text{H}_6^+]$ , 186 (42)  $[\text{CpFeC}_5\text{H}_5^+]$ , 121 (79)  $[\text{CpFe}^+]$ , 104 (85)  $[\text{C}_8\text{H}_8^+]$ .

**Eigenschaften:** Oranges Pulver. Wenig löslich in  $\text{Et}_2\text{O}$ , gut löslich in Toluol und  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

### 7.2.16 ( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)(1,2,3,4,5- $\eta$ -8-*exo*-(1,3-dioxo-1-ethoxy)but-2-yl-cyclooctatrien-6-yl)eisen(II) (2p)

$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{Fe}$  (354.23)



**Analyse [%]:** Ber.: C: 64.42 H: 6.26

Gef.: C: 64.16 H: 6.66

**IR** (KBr): 3092 (w)  $\nu(\text{C-H, arom.})$ , 2983 (m), 2952 (m)  $\nu(\text{C-H, aliph.})$ , 1739 (s), 1712 (s)  $\nu(\text{C=O})$ , 1638 (w)  $\nu(\text{C=C})$ , 1421 (m)  $\delta(\text{CH}_3/\text{CH}_2)$ , 1356 (m)  $\delta(\text{CH}_3)$ , 1243(m), 1155(m)  $\nu(\text{C-O})$   $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (360 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 5.81, 5.76$  (ddd,  $^3J_{5,6} = 7.3$  Hz,  $^3J_{6,7} = 10.6$  Hz, 1 H, 6-H), 5.42, 5.39 (t',  $^3J_{2,3} = ^3J_{3,4} = 6.2$  Hz, 1 H, 3-H), 5.35, 5.25 (dm,  $^3J_{6,7} = 10.6$  Hz, 1 H, 7-H), 4.31, 4.29 (dd,  $^3J_{3,4} = 6.2$  Hz,  $^3J_{4,5} = 8.9$  Hz, 1 H, 4-H), 4.08-3.90 (m, 6 H,  $\text{CH}_2$ , 2-H), 3.89, 3.88 (s, 5 H, Cp), 3.85 (dd,  $^3J_{1,2} = 7.3$  Hz, 1 H, 1-H), 3.79 (m, 3 H, 1-H, 8-H), 3.54, 3.49 (dd,  $^3J_{4,5} =$

## 7. Experimenteller Teil

---

8.9 Hz,  $^3J_{5,6} = 7.3$  Hz, 1 H, 5-H), 3.10, 2.95 (d,  $^3J_{8,9} = 8.9$  Hz, 1 H, 9-H), 2.07, 1.84 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 0.95, 0.84 (t,  $^3J = 7.1$  Hz, 3 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 169.4, 168.9 (s, C=O), 129.7, 129.6 (s, C-6), 126.2, 125.5 (s, C-7), 99.8, 99.7 (s, C-3), 78.4, 78.2 (s, C-4), 77.1 (s, Cp), 76.3, 76.1 (s, C-2), 68.5 (s, C-9), 60.9, 60.8 (s, C-8), 48.6, 48.0 (s, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 44.7, 44.3 (s, C-5), 39.4, 39.1 (s, C-1), 29.8, 29.4 (s, CH<sub>3</sub>), 14.2, 14.0 (s, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

**EI-MS** (m/z, (%)): 354 (22) [M<sup>+</sup>], 311 (12) [M-CH<sub>3</sub>O<sup>+</sup>], 225 (40) [CpFeC<sub>8</sub>H<sub>8</sub><sup>+</sup>], 186 (77) [CpFeC<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>], 121 (96) [CpFe<sup>+</sup>], 104 (89) [C<sub>8</sub>H<sub>8</sub><sup>+</sup>].

**Eigenschaften:** Rotes Öl. Leicht löslich in Et<sub>2</sub>O und Toluol.

## 7.3 Darstellung der protonierten Komplexe 3a-i

## Allgemeine Arbeitsvorschrift

Der Neutralkomplex **2a-p** wird in Diethylether bzw. bei schwerlöslichen Verbindungen unter Zusatz von etwas Dichlormethan gelöst, bei  $-78^{\circ}\text{C}$  mit einem Äquivalent einer Lösung von Tetrafluoroborsäure in Diethylether versetzt und für ca. 30 Minuten bei  $-78^{\circ}\text{C}$  gerührt. Nach dem Erwärmen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur scheidet sich das Produkt als farbiger Feststoff oder farbiges Öl ab. Das Lösungsmittel wird vom Produkt dekantiert und der erhaltene Feststoff / Öl mehrfach mit Diethylether gewaschen. Anschließend wird das Produkt im Hochvakuum getrocknet.

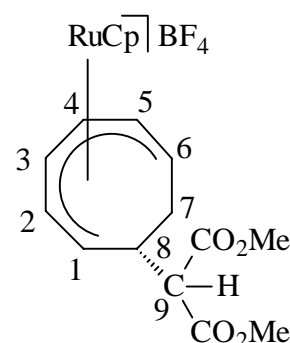
Tabelle 48: Übersicht der protonierten Komplexe 3a-i

Produkt	Edukt	Edukt mg (mmol)	Nukleophil	Ausbeute mg (%)
<b>3a</b>	<b>2a</b>	408 (0.983)	$\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})_2$	408 (85)
<b>3b</b>	<b>2i</b>	211 (0.592)	$\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})_2$	176 (83)
<b>3c</b>	<b>2j</b>	274 (0.713)	$\text{CEt}(\text{CO}_2\text{Me})_2$	333 (98)
<b>3d</b>	<b>2l</b>	128 (0.307)	$\text{CPh}_2\text{CN}$	107 (68)
<b>3e</b>	<b>2m</b>	238 (0.491)	$\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})_2(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{Et}$	230 (83)
<b>3f</b>	<b>2d</b>	545 (1.00)	$\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})_3(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{Et}$	508 (80)
<b>3g</b>	<b>2n</b>	337 (0.676)	$\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})_3(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{Et}$	272 (68)
<b>3h</b>	<b>2o</b>	300 (0.733)	$\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})_2(\text{CH}_2)_2\text{CN}$	357 (98)
<b>3i</b>	<b>2p</b>	122 (0.344)	$(\text{MeOC})\text{CH}(\text{CO}_2\text{Et})$	121 (80)

7.3.1 ( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)[(1,2,3,4,5,6- $\eta$ -8-*exo*-{di(methoxycarbonyl)methyl}cyclo-octa-1,3,5-trien)ruthenium(II)]tetrafluoroborat und ( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)[(1,2- $\eta$ :4,5,6,7- $\eta$ -8-*exo*-{di(methoxycarbonyl)methyl}cycloocta-1,4,6-trien)ruthenium(II)]tetrafluoroborat (**3a**) (als Haptomerengemisch C und D)

$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{RuBF}_4$  (489.24)

**Eigenschaften:** Gelbes Öl. Leicht löslich in Aceton und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

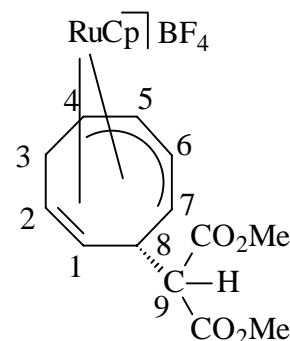


### Haptomer C

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CD}_3\text{C}(\text{O})\text{CD}_3$ ):  $\delta$  6.93 (t',  $^3J_{2,3} = ^3J_{3,4} = 8.1$  Hz, 1 H, 3-H), 6.81 (dd,  $^3J_{3,4} = 8.1$  Hz,  $^3J_{4,5} = 6.5$  Hz, 1 H, 4-H), 6.24 (dd,  $^3J_{4,5} = 6.5$  Hz, 1 H, 5-H), 6.09 (dd,  $^3J_{1,8} = 9.7$  Hz, 1 H, 1-H), 5.65 (s, 5 H, Cp), 5.45 (m, 2 H, 2-H, 6-H), 3.89 (m, 1 H, 8-H), 3.75, 3.66 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.38 (m, 1 H, 9-H), 1.64 (m, 1 H,  $7_{\text{endo-H}}$ ), -0.87 (m, 1 H,  $7_{\text{exo-H}}$ ) ppm.

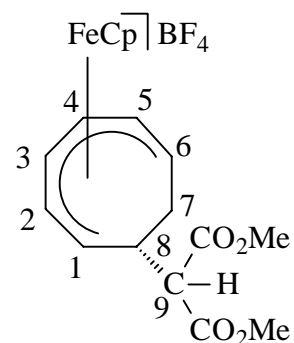
### Haptomer D

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CD}_3\text{C}(\text{O})\text{CD}_3$ ):  $\delta$  5.79 (m, 1 H, 5-H), 5.62 (m, 1 H, 6-H), 5.59 (s, 5 H, Cp), 4.78 (dd,  $^3J_{6,7} = ^3J_{7,8} = 9.9$  Hz, 1 H, 7-H), 4.53 (m, 1 H, 4-H), 4.18 (m, 1 H, 8-H), 3.76 (m, 1 H, 1-H), 3.73, 3.67 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.58 (m, 1 H, 6-H), 3.23 (m, 1 H,  $3_{\text{endo-H}}$ ), 3.05 (d,  $^3J_{8,9} = 12.6$  Hz, 1 H, 9-H), 1.81 (m, 1 H,  $3_{\text{exo-H}}$ ) ppm.



### 7.3.2 ( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)[(1,2,3,4,5,6- $\eta$ -8-*exo*-{di(methoxycarbonyl)methyl}-cycloocta-1,3,5-trien)eisen(II)]tetrafluoroborat (3b)

$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{FeBF}_4$  (444.01)



**IR** (KBr): 3099 (w)  $\nu(\text{C-H, arom.})$ , 2953 (w)  $\nu(\text{C-H, aliph.})$ , 1732 (s)  $\nu(\text{C=O})$ , 1436 (m) (m)  $\delta(\text{CH}_3/\text{CH}_2)$ , 1260 (m), 1198 (m), 1155 (s)  $\nu(\text{C-O})$ , 1084-1056 (s)  $\nu(\text{BF}_4^-)$   $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CD}_3\text{C}(\text{O})\text{CD}_3$ ):  $\delta$  7.20 (dd,  $^3J_{3,4} = 9.0$  Hz,  $^3J_{4,5} = 6.8$  Hz, 1 H, 4-H), 6.98 (dd,  $^3J_{2,3} = 9.8$  Hz,  $^3J_{3,4} = 9.0$  Hz, 1 H, 3-H), 6.90 (m, 1 H, 1-H), 6.71 (dd,  $^3J_{4,5} = 6.8$  Hz,  $^3J_{5,6} = 7.3$  Hz, 1 H, 5-H), 5.85 (dd,  $^3J_{5,6} = 7.3$  Hz,  $^3J_{6,7} = 10.5$  Hz, 1 H, 6-H), 5.73 (t',  $^3J_{1,2} = ^3J_{2,3} = 9.8$  Hz, 1 H, 2-H), 5.32 (s, 5 H, Cp), 4.21 (m, 1 H, 8-H), 3.74 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.62 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.33 (d,  $^3J_{8,9} = 7.1$  Hz, 1 H, 9-H), 1.33 (m, 1 H,  $7_{\text{endo-H}}$ ), -1.75 (m, 1 H,  $7_{\text{exo-H}}$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 168.9 (s,  $\text{C=O}$ ), 105.4 (s, C-3), 97.6 (s, C-4), 95.1 (s, C-5), 93.9 (s, C-1), 89.5 (s, C-2), 88.0 (s, C-6), 82.9 (s, Cp), 58.2 (s, C-9), 52.7, 52.6 (s,  $\text{CH}_3$ ), 51.2 (s, C-8), 27.6 (s, C-7) ppm.

**Eigenschaften:** Rotes Öl. Leicht löslich in Aceton und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .



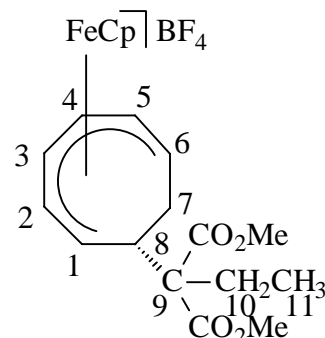
**7.3.3** ( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)[(1,2,3,4,5,6- $\eta$ -8-*exo*-{di(methoxycarbonyl)prop-1-yl}-cycloocta-1,3,5-trien)eisen(II)]tetrafluoroborat (**3c**)

$C_{20}H_{25}O_4FeBF_4$  (472.07)

**Schmelzpunkt:** 48°C

**Analyse [%]:** Ber.: C: 50.89 H: 5.34

Gef.: C: 49.42 H: 5.45



**IR** (KBr): 3116 (w)  $\nu$ (C-H, arom.), 2953 (w), 2884 (w)  $\nu$ (C-H, aliph.), 1725 (s)  $\nu$ (C=O), 1457 (m), 1433 (m)  $\delta$ (CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>), 1241 (s)  $\nu$ (C-O), 1154-1058 (s)  $\nu$ (BF<sub>4</sub><sup>-</sup>) cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CD<sub>3</sub>C(O)CD<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.14 (dd, <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 8.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 7.0 Hz, 1 H, 4-H), 6.98 (dm, <sup>3</sup>J<sub>1,2</sub> = 10.4 Hz, 1 H, 1-H), 6.92 (t, <sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 8.9 Hz, 1 H, 3-H), 6.70 (dd, <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 7.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>5,6</sub> = 7.3 Hz, 1 H, 5-H), 5.73 (m, 2 H, 6-H, 2-H), 5.32 (s, 5 H, Cp), 4.25 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>1,8</sub> = 5.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>7exo,8</sub> = 13.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>7endo,8</sub> = 8.8 Hz, 1 H, 8-H), 3.69 (s, 3 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.67 (s, 3 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.81 (m, 2 H, 10-H), 1.42 (m, 1 H, 7<sub>endo</sub>-H), 0.92 (t, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 3 H, 11-H), -1.84 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>6,7exo</sub> = 10.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>7exo,7endo</sub> = 12.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>7exo,8</sub> = 13.7 Hz, 1 H, 7<sub>exo</sub>-H) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, CD<sub>3</sub>C(O)CD<sub>3</sub>):  $\delta$  = 170.1 (s, C=O), 104.1 (s, C-3), 97.0 (s, C-4), 94.3 (s, C-5), 92.4 (s, C-1), 89.4 (s, C-2), 85.5 (s, C-6), 82.4 (s, Cp), 63.7 (s, C-9), 52.8 (s, C-8), 51.8 (s, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 26.9 (s, C-10), 25.2 (s, C-7), 8.4 (s, C-11) ppm.

**FAB-MS** (m/z, (%)): 385 (100) [M<sup>+</sup><sub>Kation</sub>].

**Eigenschaften:** Rotes Pulver. Gut löslich in Aceton und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

**7.3.4** ( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)[(1,2,3,4,5,6- $\eta$ -8-*exo*-(diphenylcyano)methyl-cycloocta-1,3,5-trien)eisen(II)]tetrafluoroborat (**3d**)

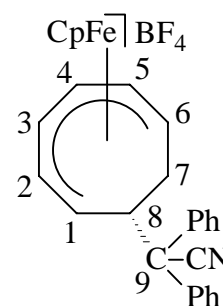
$C_{27}H_{24}N_1FeBF_4$  (505.14)

**Schmelzpunkt:** Zersetzung ab 115°C

**Analyse [%]:** Ber.: C: 62.57 H: 4.69 N: 2.68

für (C<sub>27</sub>H<sub>24</sub>N<sub>1</sub>FeBF<sub>4</sub>)1/5(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

Gef.: C: 62.63 H: 4.87 N: 2.69



## 7. Experimenteller Teil

**IR** (KBr): 3109 (w), 3059 (w)  $\nu$ (C-H, arom.), 2946 (w)  $\nu$ (C-H, aliph.), 2239 (w)  $\nu$ (C $\equiv$ N), 1696 (w), 1600 (w), 1492 (m), 1449  $\nu$ (C=C, arom.), 1084-1001 (s)  $\nu$ (BF<sub>4</sub><sup>-</sup>), 750 (m), 701 (m)  $\delta$ (C-H, arom.) cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H-NMR** (360 MHz, CD<sub>3</sub>C(O)CD<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.93 (d, <sup>3</sup>J<sub>ortho,meta</sub> = 7.9 Hz, 2 H, Phenyl<sub>ortho</sub>), 7.54 (m, 4 H, Phenyl<sub>ortho,meta</sub>), 7.44 (t, <sup>3</sup>J<sub>meta,para</sub> = 7.2 Hz, 1 H, Phenyl<sub>para</sub>), 7.34 (dd, <sup>3</sup>J<sub>ortho,meta</sub> = 7.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>meta,para</sub> = 7.2 Hz, 2 H, Phenyl<sub>meta</sub>), 7.25 (t, <sup>3</sup>J<sub>meta,para</sub> = 7.2 Hz, 1 H, Phenyl<sub>para</sub>), 7.20 (dd, <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 8.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 7.6 Hz, 1 H, 4-H), 7.02 (dd, <sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = 9.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 8.9 Hz, 1 H, 3-H), 6.70 (dd, <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 7.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>5,6</sub> = 7.2 Hz, 1 H, 5-H), 6.56 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>1,2</sub> = 10.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>1,8</sub> = 6.9 Hz, 1 H, 1-H), 5.84 (m, 2 H, 2-H, 6-H), 5.31 (s, 5 H, Cp), 5.27 (m, 1 H, 8-H), 1.12 (m, 1 H, 7<sub>endo</sub>-H), -1.60 (m, 1 H, 7<sub>exo</sub>-H) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, CD<sub>3</sub>C(O)CD<sub>3</sub>):  $\delta$  = 141.8, 139.6 (s, C<sub>quartär</sub>-Phenyl), 131.1, 130.6 (s, C<sub>meta</sub>-Phenyl), 129.8, 129.6 (s, C<sub>para</sub>-Phenyl), 128.5, 127.2 (s, C<sub>ortho</sub>-Phenyl), 122.1 (s, CN), 105.8 (s, C-3), 98.5 (s, C-4), 95.9 (s, C-5), 91.3 (s, C-2), 90.9 (s, C-1), 86.2 (s, C-6), 83.8 (s, Cp), 61.5 (s, C-9), 56.8 (s, C-8), 27.4 (s, C-7) ppm.

**FAB-MS** (m/z, (%)): 418 (100) [M<sup>+</sup><sub>Kation</sub>], 313 (32) [M<sub>Kation</sub>-C<sub>8</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>], 226 (57) [CpFeC<sub>8</sub>H<sub>8</sub><sup>+</sup>].

**Eigenschaften:** Hellrotes Pulver. Gut löslich in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, löslich in Aceton.

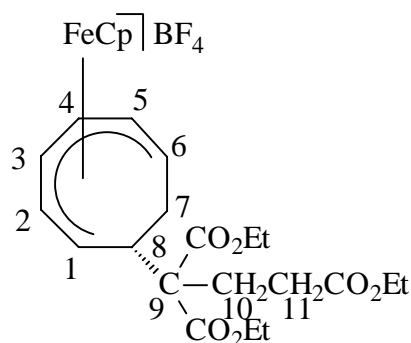
### 7.3.5 ( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)[(1,2,3,4,5,6- $\eta$ -8-*exo*-(1,1,3-triethoxycarbonyl)prop-1-yl-cycloocta-1,3,5-trien)eisen(II)]tetrafluoroborat (3e)

C<sub>25</sub>H<sub>33</sub>O<sub>6</sub>FeBF<sub>4</sub> (572.18)

**Analyse** [%]: Ber.: C: 47.55 H: 5.99

für (C<sub>25</sub>H<sub>33</sub>O<sub>6</sub>FeBF<sub>4</sub>)(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

Gef.: C: 47.76 H: 5.99



**IR** (KBr): 3107 (w)  $\nu$ (C-H, arom.), 2985 (w)  $\nu$ (C-H, aliph.), 1726 (s)  $\nu$ (C=O), 1635 (w)  $\nu$ (C=C), 1447 (m), 1419 (m)  $\delta$ (CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>), 1370 (m)  $\delta$ (CH<sub>3</sub>), 1227 (s), 1163 (s)  $\nu$ (C-O), 1083-1030 (s)  $\nu$ (BF<sub>4</sub><sup>-</sup>) cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CD<sub>3</sub>C(O)CD<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.15 (dd, <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 8.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 6.8 Hz, 1 H, 4-H), 6.98 (dm, <sup>3</sup>J<sub>1,2</sub> = 10.6 Hz, 1 H, 1-H), 6.92 (t', <sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 8.9 Hz, 1 H, 3-H), 6.69 (dd, <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 6.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>5,6</sub> = 7.6 Hz, 1 H, 5-H), 5.75 (m, 2 H, 2-H, 6-H), 5.32 (s, 5 H, Cp), 4.26 (m, 1 H, 8-H), 4.17 (t, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, 4 H, 2 x CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.09 (t, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, 2 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.29

(m, 4 H, 10-H, 11-H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.43 (m, 1 H, 7<sub>endo</sub>-H), 1.22 (m, 9 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), -1.77 (m, 1 H, 7<sub>exo</sub>-H) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CD<sub>3</sub>C(O)CD<sub>3</sub>): δ = 173.1, 170.0, 169.9 (s, C=O), 104.9 (s, C-3), 97.8 (s, C-4), 95.1 (s, C-5), 92.7 (s, C-1), 90.4 (s, C-2), 86.4 (s, C-6), 83.2 (s, Cp), 62.6 (s, C-9), 62.1, 62.0, 60.9 (s, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 54.2 (s, C-8), 30.5, 29.0 (s, C-10, C-11), 26.0 (s, C-7), 14.5, 14.3, 14.2 (s, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

**FAB-MS** (m/z, (%)): 485 (100) [M<sup>+</sup><sub>Kation</sub>].

**Eigenschaften:** Rotes Öl. Etwas löslich in Et<sub>2</sub>O, gut löslich in Aceton und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

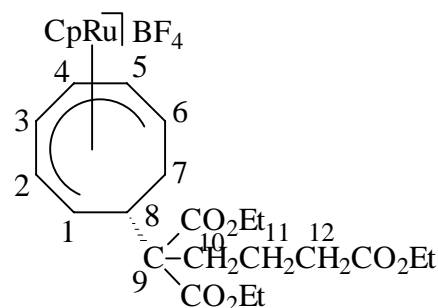
### 7.3.6 (η<sup>5</sup>-Cyclopentadienyl)[(1,2,3,4,5,6-η-8-*exo*-(1,1,4-triethoxycarbonyl)but-1-yl-cyclo-octa-1,3,5-trien)ruthenium(II)]tetrafluoroborat (3f)

**C<sub>26</sub>H<sub>35</sub>O<sub>6</sub>RuBF<sub>4</sub>** (631.43)

**Analyse** [%]: Ber.: C: 47.17 H: 5.38

für (C<sub>26</sub>H<sub>35</sub>O<sub>6</sub>RuBF<sub>4</sub>)1/2(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

Gef.: C: 47.35 H: 5.50



**IR** (KBr): 3115 (w) ν(C-H, arom.), 2982 (w) ν(C-H, aliph.), 1724 (s) ν(C=O), 1456 (m) u. 1417 (m) δ(CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>), 1371 (m) δ(CH<sub>3</sub>), 1208 (s) u. 1162 (s) ν(C-O), 1084-1036 (s) ν(BF<sub>4</sub><sup>-</sup>) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (360 MHz, CD<sub>3</sub>C(O)CD<sub>3</sub>): δ = 6.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 8.4 Hz, 1 H, 3-H), 6.77 (dd, <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 8.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 5.9 Hz, 1 H, 4-H), 6.23 (m, 2 H, 1-H, 5-H), 5.66 (s, 5 H, Cp), 5.44 (dd, <sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = 8.4 Hz, 1 H, 2-H) 5.37 (dd, <sup>3</sup>J<sub>6,7</sub> = 9.9 Hz, 1 H, 6-H), 4.14 (m, 6 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.84 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>1,8</sub> = 5.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>7,8</sub> = 9.9 Hz, 1 H, 8-H), 2.35 (ddd, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 2 H, H-12), 1.84 (m, 2 H, H-10), 1.74 (m, 1 H, 7<sub>endo</sub>-H), 1.59 (m, 2 H, H-11), 1.23 (m, 9 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), -0.92 (ddd, <sup>2</sup>J<sub>7,7</sub> = 13.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>6,7</sub> = <sup>3</sup>J<sub>7,8</sub> = 10.3 Hz, 1 H, 7<sub>exo</sub>-H) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CD<sub>3</sub>C(O)CD<sub>3</sub>): δ = 173.2, 170.2 (s, C=O) (überlappend), 105.9 (s, C-3), 96.3 (s, C-4), 89.6 (s, C-1), 88.0 (s, C-2), 86.6 (s, Cp), 83.1 (s, C-5), 77.3 (s, C-6), 63.3 (s, C-9), 61.9, 61.8, 60.6 (s, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 54.5 (s, C-8), 34.1 (s, C-12), 33.8 (s, C-10), 25.3 (s, C-7), 20.2 (s, C-11), 14.5, 14.3, 14.2 (s, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

**FAB-MS** (m/z, (%)): 545 (100) [M<sup>+</sup><sub>Kation</sub>], 517 (3) [M<sub>Kation</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>], 471 (4) [M<sub>Kation</sub>-CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>], 429 (2) [M<sub>Kation</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>], 397 (3) [M<sub>Kation</sub>-(CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>], 271 (40) [CpRuC<sub>8</sub>H<sub>8</sub><sup>+</sup>], 245 (25) [CpRuC<sub>6</sub>H<sub>6</sub><sup>+</sup>], 232 (4) [CpRuC<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>], 217 (5) [CpRuC<sub>4</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>].

**Eigenschaften:** Hellgelbes Öl. Gut löslich in Aceton und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

## 7. Experimenteller Teil

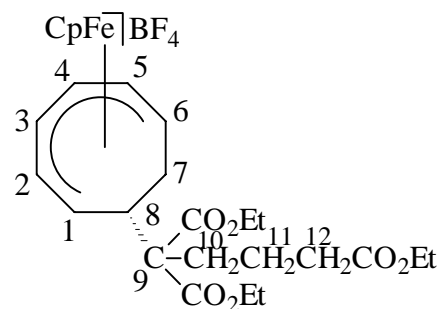
### 7.3.7 ( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)[(1,2,3,4,5,6- $\eta$ -8-*exo*-(1,1,4-triethoxycarbonyl)but-1-yl-cycloocta-1,3,5-trien)eisen(II)]tetrafluoroborat (3g)

$C_{26}H_{35}O_6FeBF_4$  (586.21)

**Analyse [%]:** Ber.: C: 51.45 H: 5.85

für  $(C_{26}H_{35}O_6FeBF_4)1/3(CH_2Cl_2)$

Gef.: C: 51.64 H: 5.87



**IR** (KBr): 3115 (w)  $\nu$ (C-H, arom.), 2983 (w), 2939 (w)  $\nu$ (C-H, aliph.), 1723 (s)  $\nu$ (C=O), 1431 (m) u. 1420 (m)  $\delta$ (CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>), 1370 (m)  $\delta$ (CH<sub>3</sub>), 1212 (s) u. 1177 (s)  $\nu$ (C-O), 1083 (s) u. 1053 (s)  $\nu$ (BF<sub>4</sub><sup>-</sup>) cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CD<sub>3</sub>C(O)CD<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.13 (dd, <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 9.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 7.0 Hz, 1 H, 4-H), 7.03 (dm, <sup>3</sup>J<sub>1,2</sub> = 10.3 Hz, 1 H, 1-H), 6.90 (t', <sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 9.0 Hz, 1 H, 3-H), 6.69 (dd, <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 7.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>5,6</sub> = 7.6 Hz, 1 H, 5-H), 5.75 (m, 2 H, 2-H, 6-H), 5.30 (s, 5 H, Cp), 4.28 (m, 1 H, 8-H), 4.13 (m, 6 H, 3 x CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.36 (t', <sup>3</sup>J = 6.7 Hz, 2 H, 12-H), 1.72 (m, 4 H, 10-H, 11-H), 1.49 (m, 1 H, 7<sub>endo</sub>-H), 1.23 (dt, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 3 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.21 (t, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 3 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.12 (t, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 3 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), -1.80 (ddd, <sup>2</sup>J<sub>7<sub>exo</sub>,7<sub>endo</sub></sub> = 12.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>6,7<sub>exo</sub></sub> = <sup>3</sup>J<sub>7<sub>exo</sub>,8</sub> = 10.5 Hz, 1 H, 7<sub>exo</sub>-H) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, CD<sub>3</sub>C(O)CD<sub>3</sub>):  $\delta$  = 173.3, 170.2, 170.1 (s, C=O), 104.9 (s, C-3), 97.7 (s, C-4), 95.0 (s, C-5), 93.6 (s, C-1), 90.3 (s, C-2), 86.5 (s, C-6), 83.1 (s, Cp), 63.5 (s, C-9), 62.0, 61.9, 60.7 (s, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 53.5 (s, C-8), 34.2 (s, C-12), 33.7 (s, C-11), 25.9 (s, C-7), 20.2 (s, C-10), 14.6, 14.3, 14.2 (s, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

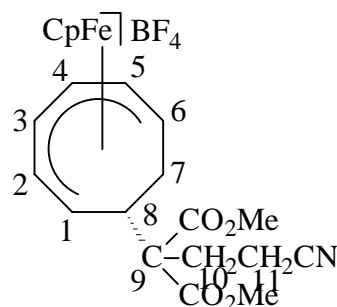
**FAB-MS** (m/z, (%)): 499 (100) [M<sup>+</sup><sub>Kation</sub>], 385 (2) [M<sub>Kation</sub><sup>-</sup>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>], 274 (3) [HC(CO<sub>2</sub>Et)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>Et<sup>+</sup>].

**Eigenschaften:** Rotes Öl. Wenig löslich in Et<sub>2</sub>O, gut löslich in Aceton und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

### 7.3.8 ( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)[(1,2,3,4,5,6- $\eta$ -8-*exo*-(3-cyano-1,1-dimethoxycarbonyl)prop-1-yl-cycloocta-1,3,5-trien)eisen(II)]tetrafluoroborat (3h)

$C_{21}H_{24}O_4N_1FeBF_4$  (497.08)

**Schmelzpunkt:** 85°C



**Analyse** [%]: Ber.: C: 50.74 H: 4.87 N: 2.82

Gef.: C: 50.03 H: 5.07 N: 2.47

**IR** (KBr): 3107 (w)  $\nu$ (C-H, arom.), 2954 (w)  $\nu$ (C-H, aliph.), 2248 (m)  $\nu$ (C $\equiv$ N), 1726 (s)  $\nu$ (C=O), 1432 (m)  $\delta$ (CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>), 1240 (s)  $\nu$ (C-O), 1084-1037 (s)  $\nu$ (BF<sub>4</sub><sup>-</sup>) cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H-NMR** (360 MHz, CD<sub>3</sub>C(O)CD<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.17 (dd, <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 8.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 7.0 Hz, 1 H, 4-H), 6.99 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>1,2</sub> = 10.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>1,8</sub> = 5.9 Hz, 1 H, 1-H), 6.95 (dd, <sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = 9.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 8.8 Hz, 1 H, 3-H), 6.73 (t', <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = <sup>3</sup>J<sub>5,6</sub> = 7.0 Hz, 1 H, 5-H), 5.79 (m, 1 H, 2-H) 5.76 (m, 1 H, 6-H), 5.31 (s, 5 H, Cp), 4.29 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>1,8</sub> = 5.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>7<sub>exo</sub>,8</sub> = 10.5 Hz, 1 H, 8-H), 3.73 (s, 3 H, Me), 3.70 (s, 3 H, Me), 2.65 (t', <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 2 H, 11-H), 2.43 (ddd, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 1 H, 10-H), 2.23 (ddd, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 1 H, 10-H), 1.45 (m, 1 H, 7<sub>endo</sub>-H), -1.78 (ddd, <sup>2</sup>J<sub>7<sub>exo</sub>,7<sub>endo</sub></sub> = 12.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>7<sub>exo</sub>,8</sub> = <sup>3</sup>J<sub>6,7<sub>exo</sub></sub> = 10.5 Hz, 1 H, 7<sub>exo</sub>-H) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, CD<sub>3</sub>C(O)CD<sub>3</sub>):  $\delta$  = 169.9, 169.8 (s, C=O), 133.1 (s, CN), 105.2 (s, C-3), 97.9 (s, C-4), 95.2 (s, C-5), 91.6 (s, C-1), 90.3 (s, C-2), 86.2 (s, C-6), 83.3 (s, Cp), 62.6 (s, C-9), 54.2 (s, C-8), 53.1, 53.0 (s, CH<sub>3</sub>), 39.9 (s, C-11, C-12), 26.0 (s, C-7) ppm.

**FAB-MS** (m/z, (%)): 410 (100) [M<sup>+</sup><sub>Kation</sub>]

**Eigenschaften:** Oranges Pulver. Wenig löslich in Aceton, gut löslich in CH<sub>3</sub>CN.

### 7.3.9 ( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)[(1,2,3,4,5,6- $\eta$ -8-*exo*-(1,3-dioxo-1-ethoxy)-but-2-yl-cycloocta-1,3,5-trien)eisen(II)]tetrafluoroborat (3i)

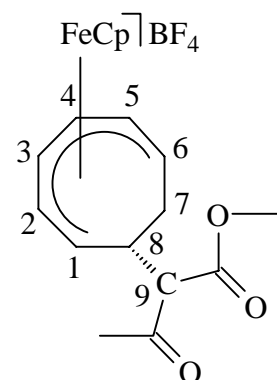
C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>FeBF<sub>4</sub> (442.04)

**Analyse** [%]: Ber.: C: 51.63 H: 5.24

Gef.: C: 50.68 H: 5.42

**IR** (KBr): 3109 (w)  $\nu$ (C-H, arom.), 2986 (w), 2939 (w)  $\nu$ (C-H, aliph.), 1731 (s), 1710 (s)  $\nu$ (C=O), 1454 (w), 1419 (w)  $\delta$ (CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>), 1367 (w)  $\delta$ (CH<sub>3</sub>), 1248 (m)  $\nu$ (C-O), 1118-1051 (s)  $\nu$ (BF<sub>4</sub><sup>-</sup>) cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H-NMR** (360 MHz, CD<sub>3</sub>C(O)CD<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.20 (m, 2 H, 4-H), 6.97, 6.95 (dd, <sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = 9.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 8.9 Hz, 1 H, 3-H), 6.85, 6.84 (dd, <sup>3</sup>J<sub>1,2</sub> = 10.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>1,8</sub> = 4.3 Hz, 1 H, 1-H), 6.68 (t', <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = <sup>3</sup>J<sub>5,6</sub> = 7.2 Hz, 1 H, 5-H), 5.83 (m, 2 H, 6-H), 5.71 (dd, <sup>3</sup>J<sub>1,2</sub> = 10.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = 9.2 Hz, 1 H, 2-H), 5.30 (s, 10 H, Cp), 4.25, 4.06 (q, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, 2 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.20 (m, 2 H, 8-H),



## 7. Experimenteller Teil

---

3.49, 3.34 (d,  $^3J_{8,9} = 7.9$  Hz, 1 H, 9-H), 2.25, 2.11 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.29, 1.17 (t,  $^3J = 7.2$  Hz, 3 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.27 (m, 2 H,  $7_{\text{endo-H}}$ ), -1.82 (m, 2 H,  $7_{\text{exo-H}}$ ) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CD<sub>3</sub>C(O)CD<sub>3</sub>):  $\delta = 167.2$  (s, C=O), 104.9, 104.6 (s, C-3), 96.9 (s, C-4), 94.4 (s, C-5), 94.2 (s, C-1), 88.8, 88.7 (s, C-2), 88.1, 88.0 (s, C-6), 82.3, 82.2 (s, Cp), 66.0 (s, C-9), 61.5, 61.2 (s, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 50.3 (s, C-8), 27.5, 26.6 (s, C-7), 29.0 (s, CH<sub>3</sub>), 27.5, 26.6 (s, C-7), 13.6, 13.5 (s, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

**FAB-MS** (m/z, (%)): 356 (100) [M<sub>Kation</sub><sup>+</sup>], 225 (25) [CpFeC<sub>8</sub>H<sub>8</sub><sup>+</sup>].

**Eigenschaften:** Oranges Öl. Wenig löslich in Et<sub>2</sub>O, gut löslich in Aceton und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

### 7.4 Darstellung der zweifach nukleophil addierten Komplexe 4a-e

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift

**Methode A:** Zu einer Suspension aus 1.3-1.5 Äquivalenten Natriumhydrid in Tetrahydrofuran werden bei -40°C 1 Äquivalent des organischen Nucleophils gegeben. Man läßt die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmen und rührt, bis keine Gasentwicklung mehr zu erkennen ist. Das sich in Lösung befindliche Natriumsalz des Nucleophils wird von überschüssigem Natriumhydrid getrennt und unmittelbar über eine Kanüle zu einer Lösung aus 1 Äquivalent **3a-i** in Tetrahydrofuran gegeben. Die dadurch entstehende Reaktionsmischung hellt sich nach einiger Zeit auf und wird bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Toluol extrahiert. Das Extrakt wird über Celite<sup>®</sup> filtriert und das Produkt nach Trocknen im Hochvakuum als Öl oder Feststoff erhalten.

**Methode B:** Zu einer Lösung aus 1 Äquivalent **3a-i** und 2 Äquivalenten des organischen Nucleophils in Dichlormethan werden bei Raumtemperatur 1.3-1.5 Äquivalente Tetramethylguanidin zugefügt und bei Raumtemperatur gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt entsprechend Methode A.

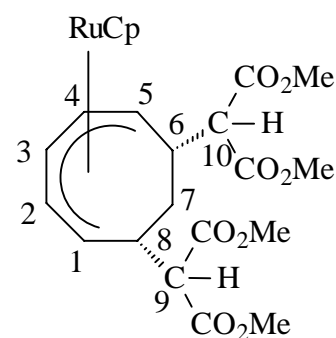
Tabelle 49: Übersicht der zweiten nukleophilen Addition mit Edukt 3a-d

Produkt	Edukt	Edukt mg (mmol)	HNu	HNu mg (mmol)	Base	t [h]	Ausbeute mg (%)
4a	3a	547 (1.12)	CH <sub>2</sub> (CO <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub>	148 (1.12)	NaH	1	493 (83)
4a	3a	140 (0.286)	CH <sub>2</sub> (CO <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub>	378 (2.86)	TMG	1	91 (60)
4b	3b	1831(4.57)	CH <sub>2</sub> (CO <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub>	704 (4.57)	NaH	2	1943 (87)
4b	3b	52 (0.130)	CH <sub>2</sub> (CO <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub>	26 (0.197)	TMG	23	56 (86)
4c	3c	201 (0.426)	CH <sub>2</sub> (CO <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub>	54 (0.405)	NaH	18	174 (79)
4d	3d	274 (0.542)	HCPH <sub>2</sub> CN	100 (0.520)	NaH	24	261 (79)
4e	3a	392 (0.801)	HC(CO <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> - CH=CHCH <sub>2</sub> OAc	196 (0.801)	NaH	21	66 (13)
4e	3a	112 (0.210)	HC(CO <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> - CH=CHCH <sub>2</sub> OAc	79 (0.287)	TMG	72	25 (18)

#### 7.4.1 ( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)(1,2,3,4,5- $\eta$ -6,8-*exo,exo*-bis{di(methoxycarbonyl)methyl}-cyclooctadienyl)ruthenium(II) (4a)

Ausbeute: 91 mg (0.171 mmol; 61 %)

C<sub>23</sub>H<sub>28</sub>O<sub>8</sub>Ru (533.54)



<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  5.65 (t', <sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 6.2 Hz, 1 H, 3-H), 4.46 (s, 5 H, Cp), 4.01 (dd, <sup>3</sup>J<sub>1,2</sub> = <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 8.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 6.2 Hz, 2 H, 2-H, 4-H), 3.84 (dm, <sup>3</sup>J<sub>1,2</sub> = <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 8.0 Hz, 2 H, 1-H, 5-H), 3.42 (d, <sup>3</sup>J<sub>6,10</sub> = <sup>3</sup>J<sub>8,9</sub> = 7.0 Hz, 2 H, 9-H, 10-H), 3.38, 3.36 (s, 6 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.83 (m, 2 H, 6-H, 8-H), 1.29 (dm, <sup>2</sup>J<sub>7endo,7exo</sub> = 12.9 Hz, 1 H, 7<sub>endo</sub>-H), 0.18 (m, 1 H, 7<sub>exo</sub>-H) ppm.

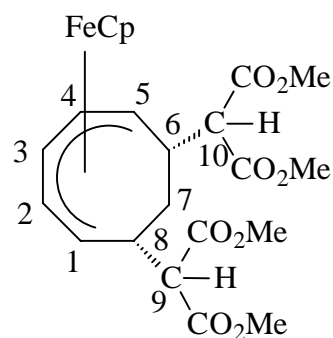
**Eigenschaften:** Gelbes Pulver. Löslich in Et<sub>2</sub>O, gut löslich in Toluol.

## 7. Experimenteller Teil

### 7.4.2 ( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)(1,2,3,4,5- $\eta$ -6,8-*exo,exo*-bis{di(methoxycarbonyl)methyl}-cyclooctadienyl)eisen(II) (4b)

$C_{23}H_{28}O_8Fe$  (488.32)

Schmelzpunkt: 142°C



**IR** (KBr): 3002 (w)  $\nu$ (C-H, arom.), 2980 (w), 2950 (m)  $\nu$ (C-H, aliph.), 1729 (s)  $\nu$ (C=O), 1631 (w)  $\nu$ (C=C), 1439 (m), 1423 (m)  $\delta$ (CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>), 1343 (m)  $\delta$ (CH<sub>3</sub>), 1256 (m), 1229 (m), 1191 (m), 1163 (m), 1154 (m)  $\nu$ (C-O)  $cm^{-1}$ .

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  5.55 (t', <sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 5.3 Hz, 1 H, 3-H), 3.89 (s, 5 H, Cp), 3.78 (m, 4 H, 1-H, 2-H, 4-H, 5-H), 3.39 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 3.34 (s, 9 H, CH<sub>3</sub>), 3.32 (m, 2 H, 9-H, 10-H), 2.83 (m, 2 H, 6-H, 8-H), 1.03 (d, <sup>2</sup>J<sub>7<sup>exo</sup>,7<sup>endo</sup></sub> = 12.8 Hz, 1H, 7<sup>endo</sup>-H), -0.63 (m, 1 H, 7<sup>exo</sup>-H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 169.1, 168.7 (s, C=O), 103.6 (s, C-3), 77.5 (s, Cp), 73.0 (s, C-2, C-4), 61.3 (s, C-9, C-10), 51.7, 51.6 (s, CH<sub>3</sub>), 48.8 (s, C-1, C-5), 42.4 (s, C-6, C-8), 26.3 (s, C-7) ppm.

**Eigenschaften:** Oranges Pulver. Löslich in Et<sub>2</sub>O, gut löslich in Toluol.

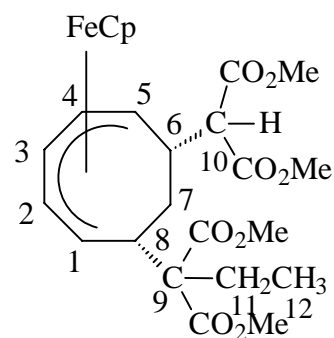
### 7.4.3 ( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)(1,2,3,4,5- $\eta$ -6-*exo*-{di(methoxycarbonyl)methyl}-8-*exo*-{di(methoxycarbonyl)prop-1-yl}-cyclooctadienyl)eisen(II) (4c)

$C_{25}H_{32}O_8Fe$  (516.37)

**Analyse** [%]: Ber.: C: 59.98 H: 6.39

für (C<sub>25</sub>H<sub>32</sub>O<sub>8</sub>Fe)<sub>1/3</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>)

Gef.: C: 59.88 H: 6.65



**IR** (KBr): 3090 (w)  $\nu$ (C-H, arom.), 2952 (m)  $\nu$ (C-H, aliph.), 1732 (s)  $\nu$ (C=O), 1436 (m)  $\delta$ (CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>), 1238 (s), 1156 (s), 1132 (s)  $\nu$ (C-O)  $cm^{-1}$ .

**<sup>1</sup>H-NMR** (360 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 5.59 (t', <sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 6.5 Hz, 1 H, 3-H), 3.94 (s, 5 H, Cp), 3.92 (m, 1 H, 1-H), 3.83 (dd, <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 6.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 8.4 Hz, 1 H, 4-H), 3.82 (dd, <sup>3</sup>J<sub>1,2</sub> = 8.4 Hz,



$^3J_{2,3} = 6.5$  Hz, 1 H, 2-H), 3.66 (dm,  $^3J_{4,5} = 8.4$  Hz, 1 H, 5-H), 3.45, 3.43, 3.41, 3.33 (s, 3 H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 3.34 (d,  $^3J_{6,12} = 9.2$  Hz, 1 H, 10-H), 2.83 (m, 1 H, 6-H), 2.72 (dm,  $^3J_{7,8} = 12.2$  Hz, 1 H, 8-H), 2.34 (m, 1 H, 11-H), 2.12 (m, 1 H, 11-H), 1.08 (m, 1 H,  $7_{\text{endo-H}}$ ), 1.05 (t,  $^3J = 7.5$  Hz, 3 H, 12-H), -0.76 (m, 1 H,  $7_{\text{exo-H}}$ ) ppm.

$^1\text{H-NMR}$  (360 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 5.94$  (t',  $^3J_{2,3} = ^3J_{3,4} = 6.6$  Hz, 1 H, 3-H), 4.28 (s, 5 H, Cp), 3.99 (dd,  $^3J_{3,4} = 6.6$  Hz,  $^3J_{4,5} = 8.4$  Hz, 1 H, 4-H), 3.97 (dd,  $^3J_{1,2} = 8.4$  Hz,  $^3J_{2,3} = 6.6$  Hz, 1 H, 2-H), 3.75 (dm,  $^3J_{1,2} = 8.4$  Hz, 1 H, 1-H), 3.68 (s, 3 H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 3.59 (s, 6 H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 3.58 (s, 3 H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 3.53 (dm,  $^3J_{4,5} = 8.4$  Hz, 1 H, 5-H), 3.07 (d,  $^3J_{6,12} = 7.6$  Hz, 1 H, 10-H), 2.30 (m, 2 H, 6-H, 8-H), 2.08 (m, 1 H, 11-H), 1.90 (m, 1 H, 11-H), 0.83 (t,  $^3J = 7.5$  Hz, 3 H, 12-H), 0.52 (m, 1 H,  $7_{\text{endo-H}}$ ), -1.11 (m, 1 H,  $7_{\text{exo-H}}$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 171.5$ , 171.4, 169.1, 168.6 (s, C=O), 103.2 (s, C-3), 77.5 (s, Cp), 74.6 (s, C-4), 72.8 (s, C-2), 65.0 (s, C-9), 61.8 (s, C-10), 51.7, 51.6, 51.4 (s,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 48.2 (s, C-5), 46.9 (s, C-6), 46.8 (s, C-1), 43.6 (s, C-8), 27.5 (s, C-11), 24.4 (s, C-7), 9.8 (s, C-12) ppm.

**FAB-MS** (m/z, (%)): 516 (62) [ $\text{M}^+$ ], 484 (18) [ $\text{M-CH}_4\text{O}^+$ ], 450 (68) [ $\text{M-(CH}_5\text{O)}_2^+$ ], 385 (56) [ $\text{M-(CH(COOCH}_3)_2)^+$ ], 357 (92) [ $\text{M-C(COOCH}_3)_2\text{Et}^+$ ].

**Eigenschaften:** Oranges Pulver. Löslich in  $\text{Et}_2\text{O}$ , gut löslich in Toluol.

#### 7.4.4 $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(1,2,3,4,5\text{-}\eta\text{-}6,8\text{-}exo,exo\text{-bis}\{(\text{diphenylcyano)methyl}\}\text{-cyclooctadienyl)ruthenium(II)$ (4d)

$\text{C}_{41}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{Fe}$  (610.58)

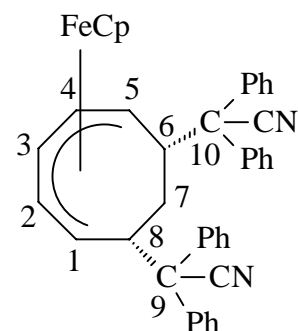
**Schmelzpunkt:** Zersetzung ab  $135^\circ\text{C}$

**Analyse [%]:** Ber.: C: 80.65 H: 5.61 N: 4.59

Gef.: C: 79.24 H: 5.64 N: 4.68

**IR** (KBr): 3086 (w), 3058 (w), 3022 (w)  $\nu(\text{C-H, aromat.})$ , 2961 (w), 2930 (w)  $\nu(\text{C-H, aliph.})$ , 2237 (w)  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ , 1657 (w), 1599 (m), 1493 (s), 1450 (s)  $\nu(\text{C=C, aromat.})$ , 746 (s), 703 (s)  $\delta(\text{C-H, aromat.})$   $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (360 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.66$  (d,  $^3J_{\text{ortho,meta}} = 7.6$  Hz, 4 H, Phenyl<sub>ortho</sub>), 7.15-6.92 (m, 10 H, Phenyl), 6.75 (m, 6 H, Phenyl<sub>meta,para</sub>), 5.70 (t',  $^3J_{2,3} = ^3J_{3,4} = 6.8$  Hz, 1 H, 3-H), 4.05 (dd,  $^3J_{1,2} = ^3J_{4,5} = 8.6$  Hz,  $^3J_{2,3} = ^3J_{3,4} = 6.8$  Hz, 2 H, 2-H, 4-H), 3.73 (s, 5 H, Cp), 3.69 (dm,  $^3J_{1,2} =$



## 7. Experimenteller Teil

$^3J_{4,5} = 8.6$  Hz, 2 H, 1-H, 5-H), 2.89 (dm,  $^3J_{6,7\text{exo}} = ^3J_{7\text{exo},8} = 11.9$  Hz, 2 H, 6-H, 8-H), 0.77 (dm,  $^2J = 12.8$  Hz, 7<sub>endo</sub>-H), -0.42 (m, 1 H, 7<sub>exo</sub>-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 141.3, 139.8$  (s,  $\text{C}_{\text{quartär-Phenyl}}$ ), 129.1, 128.9 (s,  $\text{C}_{\text{meta-Phenyl}}$ ), 127.6 (s,  $\text{C}_{\text{ortho-Phenyl}}$ ), 127.1, 126.7 (s,  $\text{C}_{\text{para-Phenyl}}$ ), 121.3 (s, CN), 103.1 (s, C-3), 77.1 (s, Cp), 75.9 (s, C-2, C-4), 61.1 (s, C-9, C-10), 50.5 (s, C-6, C-8), 45.7 (s, C-1, C-5), 42.5 (s, C-7) ppm.

**FAB-MS** (m/z, (%)): 532 (7) [ $\text{M-C}_6\text{H}_6^+$ ], 418 (92) [ $\text{M-CPh}_2\text{CN}^+$ ], 313 (62) [ $\text{M-}\{(\text{CPh}_2\text{CN})(\text{C}_8\text{H}_9)^+\}$ ], 226 (100) [ $\text{CpFeC}_8\text{H}_8^+$ ].

**Eigenschaften:** Oranges Pulver. Wenig löslich in  $\text{Et}_2\text{O}$ , gut löslich in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Toluol.

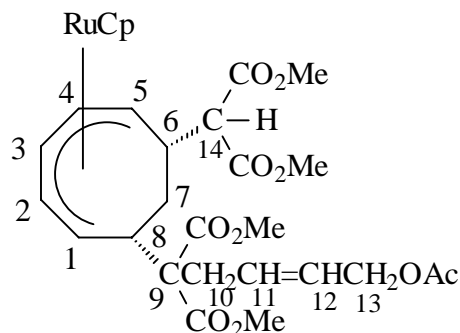
### 7.4.5 $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(1,2,3,4,5\text{-}\eta\text{-}6\text{-exo}\text{-}\{\text{di(methoxycarbonyl)methyl}\}\text{-}8\text{-exo}\text{-}\{1'\text{-di(methoxycarbonyl)-}5'\text{-acetoxy-}3'\text{(E)-penten-1-yl}\}\text{-cyclooctadienyl})\text{ruthenium(II)}$ (4e)

Unter den Bedingungen der nukleophilen Addition bilden sich immer wenige Mengen eines nicht weiter charakterisierten Nebenproduktes, so daß das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt werden muß (Alox neutral (21 g); 10 % Wasser; Eluent: Diethylether-Toluol 1 : 3; Säulenmaße: H = 25 cm, D = 4.5 cm). Die Auftrennung der Fraktionen wird mittels DC verfolgt (Alox neutral; Laufmittel: Diethylether-Toluol 1 : 3,  $R_f(\text{Produkt}) = 0.40$ ). Das Produkt wird als zweite Fraktion abgetrennt und ergibt nach dem Einengen im Vakuum ein hellgelbes Öl, das in Diethylether leicht löslich ist.

$\text{C}_{29}\text{H}_{36}\text{O}_{10}\text{Ru}$  (646.67)

**Analyse** [%]: Ber.: C: 53.95 H: 5.62

Gef.: C: 54.71 H: 5.65



**IR** (KBr): 3121 (w)  $\nu(\text{C-H, aromat.})$ , 2989 (w), 2952 (w), 2844 (w)  $\nu(\text{C-H, aliph.})$ , 1735 (s)  $\nu(\text{C=O})$ , 1637 (w)  $\nu(\text{C=C})$ , 1435 (m)  $\delta(\text{CH}_3/\text{CH}_2)$ , 1232 (s)  $\nu(\text{C-O})$   $\text{cm}^{-1}$ .

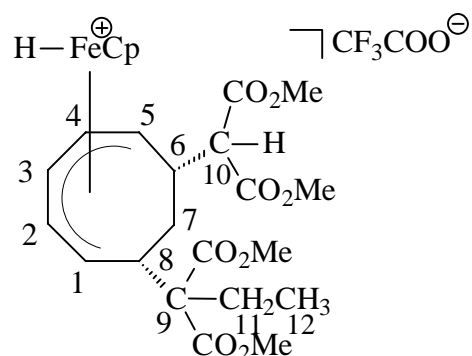
$^1\text{H-NMR}$  (360 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 6.00$  (ddd,  $^2J = 15.1$  Hz,  $^3J_{10,11} = 6.6$  Hz,  $^3J_{10,11} = 8.2$  Hz, 1 H, 11-H), 5.65 (t',  $^3J_{2,3} = ^3J_{3,4} = 6.1$  Hz, 1 H, 3-H), 5.65 (ddd,  $^2J = 14.3$ ,  $^3J_{12,13} = 6.6$  Hz,  $^3J_{12,13} = 8.2$  Hz, 1 H, 12-H), 4.50 (s, 5 H, Cp), 4.43 (m, 2 H, 13-H), 4.04 (dd,  $^3J_{1,2} = 7.9$  Hz,  $^3J_{2,3} = 6.1$  Hz, 1 H, 2-H), 4.03 (dd,  $^3J_{3,4} = 6.1$  Hz,  $^3J_{4,5} = 7.9$  Hz, 1 H, 4-H), 3.95 (dm,  $^3J_{1,2} = 7.9$  Hz, 1 H, 1-H), 3.78 (dm,  $^3J_{4,5} = 7.9$  Hz, 1 H, 5-H), 3.45 (d,  $^3J_{6,14} = 7.5$  Hz, 1 H, 14-H), 3.46, 3.42, 3.38,

3.34 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 3.05 (dd, <sup>2</sup>J = 14.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>10,11</sub> = 6.6 Hz, 1 H, 10-H), 2.86 (m, 1 H, 10-H), 2.85 (dm, <sup>3</sup>J<sub>6,14</sub> = 7.5 Hz, 1 H, 6-H), 2.75 (dm, <sup>3</sup>J<sub>7,8</sub> = 12.0 Hz, 1 H, 8-H), 1.67 (s, 3 H, OAc), 1.36 (m, 1 H, 7<sub>endo</sub>-H), 0.10 (m, 1 H, 7<sub>exo</sub>-H) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 171.1, 171.0, 169.8, 169.2, 168.8 (s, C=O), 131.0 (s, C-11, C-12), 102.8 (s, C-3), 80.2 (s, Cp), 73.9 (s, C-2), 72.1 (s, C-4), 64.6 (s, C-13), 61.9 (s, C-14), 51.8, 51.7, 51.6, 51.5 (s, CH<sub>3</sub>), 47.7 (s, C-8), 44.0 (s, C-9), 43.5 (s, C-6), 43.0 (s, C-5), 41.8 (s, C-1), 37.4 (s, C-10), 26.2 (s, C-7), 20.1 (s, OAc) ppm.

**FAB-MS** (m/z, (%)): 646 (7) [M<sup>+</sup>], 587 (2) [M-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub><sup>+</sup>], 514 (8) [M-{(CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), (CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>}], 403 (100) [M-{(CH<sub>3</sub>COOH)<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>}<sup>+</sup>], 271 (32) [CpRuC<sub>8</sub>H<sub>8</sub><sup>+</sup>], 245 (20) [CpRuC<sub>6</sub>H<sub>6</sub><sup>+</sup>].

#### 7.4.6 (η<sup>5</sup>-Cyclopentadienyl)[(1,2,3,4,5-η-6-*exo*-{di(methoxycarbonyl)methyl}-8-*exo*-{di(methoxycarbonyl)prop-1-yl}-cyclooctadienyl)hydrido-eisen(II)]tetrafluoroborat (4f)



<sup>1</sup>H-NMR (360 MHz, CD<sub>3</sub>CN, T = -30°C): δ = 7.21 (dd, <sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = 7.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 6.9 Hz, 1 H, 3-H), 5.98 (dd, <sup>3</sup>J<sub>1,2</sub> = 6.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = 7.6 Hz, 1 H, 2-H), 5.55 (t', <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 6.9 Hz, 1 H, 4-H), 5.12 (s, 5 H, Cp), 4.61 (brs, 1 H, 5-H), 3.75, 3.74, 3.68, 3.65 (s, 3 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.22 (d, <sup>3</sup>J<sub>6,12</sub> = 8.4 Hz, 1 H, 10-H), 3.21 (m, 1 H, 1-H), 2.46 (d, <sup>3</sup>J<sub>7,8</sub> = 11.4 Hz, 1 H, 8-H), 2.38 (m, 1 H, 6-H), 2.00 (m, 1 H, 11-H), 0.85 (m, 1 H, 7<sub>endo</sub>-H), 0.84 (t, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 3 H, 12-H), -0.75 (m, 1 H, 7<sub>exo</sub>-H), -14.64 (brd, <sup>3</sup>J = 3.1 Hz, 1 H, Fe-H) ppm.

## 7.5 Versuche zur Darstellung von Komplexen mit bicyclischen Liganden 5a-c

### Allgemeine Arbeitsvorschrift

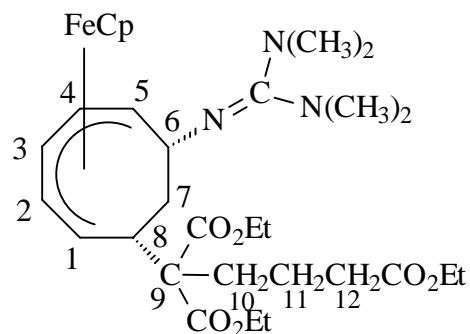
Zu einer Lösung aus 1 Äquivalent **3e-g** in Dichlormethan werden langsam 8 Äquivalente Tetramethylguanidin gegeben und für 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung hellt kurz nach Zugabe des Amins auf. Das Produkt wird nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum als farbiges Öl erhalten. Die Produktgemische sind alle sehr gut löslich in Et<sub>2</sub>O und anderen Lösungsmitteln, so dass eine Aufreinigung durch Kristallisation oder Extraktion nicht möglich ist. Bei der säulenchromatographischen Reinigung kommt es zur Zersetzung der Produkte auf der Säule.

**Tabelle 50: Übersicht der durch Umsetzung mit TMG erhaltenen Produkte 5a-c**

Produkt	Edukt	Edukt mg (mmol)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ml	Ausbeute
<b>5a</b>	<b>3e</b>	200 (0.345)	20	quantitativ
<b>5b</b>	<b>3f</b>	130 (0.206)	20	quantitativ
<b>5c</b>	<b>3g</b>	260 (0.521)	30	quantitativ

### 7.5.1 ( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)(1,2,3,4,5- $\eta$ -6-*exo*-{tetramethylguanidinyl}-8-*exo*-{1,1,4-triethoxycarbonyl}butyl-cyclooctadienyl)eisen(II) (**5a**)

**C<sub>26</sub>H<sub>34</sub>O<sub>6</sub>Fe** (613.58)



**IR** (KBr): 3109 (w)  $\nu$ (C-H, arom.), 2981 (w)  $\nu$ (C-H, aliph.), 1728 (s)  $\nu$ (C=O), 1456 (m), 1413 (m)  $\delta$ (CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>), 1649 (m), 1611 (s), 1567 (m)  $\nu$ (C=N), 1234 (s), 1160 (s)  $\nu$ (C-O) cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 5.94 (t', <sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 6.3 Hz, 1 H, 3-H), 4.46 (dd, <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 6.3 Hz, 1 H, 4-H), 4.21 (s, 5 H, Cp), 4.16-3.99 (m, 6 H, 2-H, 1-H, 2x CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.95 (q, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, 2 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.78 (m, 1 H, 5-H), 3.66 (dm, <sup>3</sup>J<sub>6,7</sub> = 12.0 Hz, 1 H, 6-H), 2.83 (m, 1 H, 8-H), 2.60 (m, 12 H, N-CH<sub>3</sub>), 2.42 (m, 1 H, 10-H), 2.22 (m, 3 H, 10,12-H), 1.93 (m, 1 H,

11-H), 1.75 (m, 1 H, 11-H), 1.16 (m, 1 H,  $7_{\text{endo-H}}$ ), 1.12, 1.05, 0.98 (t,  $^3J = 7.3$  Hz, 3 H,  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), -0.52 (m, 1 H,  $7_{\text{exo-H}}$ ) ppm.

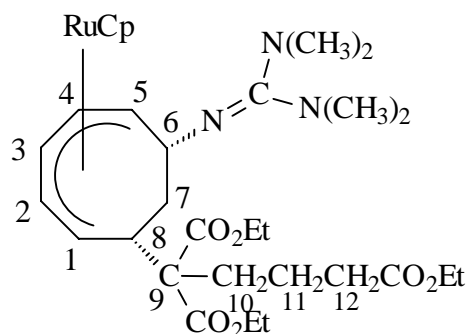
$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 172.7, 171.2, 170.5$  (s, C=O), 160.0 (s, TMG), 104.4 (s, C-3), 77.8 (s, Cp), 75.4 (s, C-2), 73.4 (s, C-4), 63.7 (s, C-9), 61.3 (C-6), 61.0, 60.2 (s,  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  (davon 1x überlagernd)), 48.3 (s, C-5), 46.6 (s, C-1), 45.9 (s, C-8), 39.3 (s, N-CH<sub>3</sub>), 34.3 (s, C-10), 33.3 (s, C-12), 27.6 (s, C-7), 20.6 (s, C-11), 14.3, 14.2 (s,  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  (davon 1x überlagernd)) ppm.

**FAB-MS** (m/z, (%)): 614 (3) [ $\text{M}^+$ ], 499 (100) [ $\text{M-NC}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2^+$ ], 225 (9) [ $\text{CpFeC}_8\text{H}_8^+$ ].

**Eigenschaften:** Rotes Öl. Licht- und luftempfindlich. Leicht löslich in  $\text{Et}_2\text{O}$  und Toluol.

### 7.5.2 ( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)(1,2,3,4,5- $\eta$ -6-*exo*-{tetramethylguanidinyll}-8-*exo*-{1,1,4-triethoxycarbonyl}but-1-yl-cyclooctadienyl)eisen(II) (5b)

$\text{C}_{31}\text{H}_{47}\text{O}_6\text{N}_3\text{Ru}$  (658.80)



**IR** (KBr): 3212 (w)  $\nu(\text{C-H, aromat.})$ , 2980 (m)  $\nu(\text{C-H, aliph.})$ , 1728 (s)  $\nu(\text{C=O})$ , 1649 (m), 1610 (s), 1567 (m)  $\nu(\text{C=N})$ , 1464 (m), 1402 (m)  $\delta(\text{CH}_3/\text{CH}_2)$ , 1225-1112 (s)  $\nu(\text{C-O})$   $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 6.00$  (t',  $^3J_{2,3} = ^3J_{3,4} = 6.3$  Hz, 1 H, 3-H), 4.71 (s, 5 H, Cp), 4.62 (dd,  $^3J_{3,4} = 6.3$  Hz,  $^3J_{4,5} = 7.3$  Hz, 1 H, 4-H), 4.26 (dd,  $^3J_{2,3} = 6.3$  Hz,  $^3J_{1,2} = 7.9$  Hz, 1 H, 2-H), 4.17 (m, 2 H,  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 4.08 (m, 1 H, 1-H), 4.05 (m, 2 H,  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.94 (q,  $^3J = 7.0$  Hz, 2 H,  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) 3.83 (d,  $^3J_{4,5} = 7.3$  Hz, 1 H, 5-H), 3.65 (dm,  $^3J_{6,7} = 12.0$  Hz, 1 H, 6-H), 2.86 (m, 1 H, 8-H), 2.55 (m, 12 H, N-CH<sub>3</sub>), 2.43 (ddd,  $^3J_{10,11} = 4.1$  Hz,  $^2J = 13.0$  Hz, 1 H, 10-H), 2.22 (m, 3 H, 10-H, 12-H), 1.89 (m, 1 H, 11-H), 1.77 (m, 1 H, 11-H), 1.43 (d,  $^2J_{7_{\text{exo}}, 7_{\text{endo}}} = 12.9$  Hz, 1 H,  $7_{\text{endo-H}}$ ), 1.16, 1.05, 0.97 (t,  $^3J = 7.0$  Hz, 3 H,  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 0.38 (m, 1 H,  $7_{\text{exo-H}}$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 172.7, 171.3, 170.6$  (s, C=O), 160.0 (s, TMG), 103.7 (s, C-3), 80.4 (s, Cp), 74.4 (s, C-2), 72.5 (s, C-4), 64.0 (s, C-9), 61.3 (C-6), 61.1, 61.0, 60.2 (s,  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 46.7 (s, C-8), 44.1 (s, C-5), 42.0 (s, C-1), 39.3 (s, N-CH<sub>3</sub>), 34.3 (s, C-10), 33.4 (s, C-12), 29.3 (s, C-7), 20.7 (s, C-11), 14.4, 14.3, 14.2 (s,  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

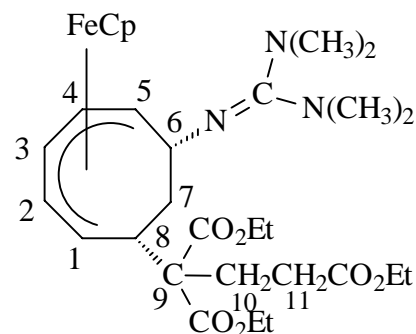
## 7. Experimenteller Teil

**FAB-MS** (m/z, (%)): 659 (5) [ $M^+$ ], 543 (100) [ $M-N(C(N(CH_3)_2)_2)^+$ ], 517 (5) [ $M-C_2H_2^+$ ], 471 (4) [ $M-COOC_2H_5^+$ ], 271 (32) [ $CpRuC_8H_8^+$ ], 245 (23) [ $CpRuC_6H_6^+$ ].

**Eigenschaften:** Hellgelbes Öl. Leicht löslich in Et<sub>2</sub>O und Toluol.

### 7.5.3 ( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)(1,2,3,4,5- $\eta$ -6-*exo*-{tetramethylguanidinyl}-8-*exo*-{1,1,3-triethoxycarbonylprop-1-yl-cyclooctadienyl)eisen(II) (5c)

$C_{30}H_{45}O_6N_3Fe$  (599.55)



**IR** (KBr): 3083 (w)  $\nu$ (C-H, arom.), 2981 (w), 2938 (m)  $\nu$ (C-H, aliph.), 1732 (s)  $\nu$ (C=O), 1608 (s)  $\nu$ (C=N), 1449 (w), 1367 (m)  $\delta$ (CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>), 1240 (s), 1181 (s), 1036 (s)  $\nu$ (C-O) cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 5.70 (t', <sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 6.2 Hz, 1 H, 3-H), 4.15-3.83 (m, 10 H, 4-H, 2-H, 6-H, 1-H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.97 (s, 5 H, Cp), 3.65 (dm, <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 6.3 Hz, 1 H, 5-H), 3.00 (dm, <sup>3</sup>J<sub>7<sub>exo</sub>,8</sub> = 12.4 Hz, 1 H, 8-H), 2.88-2.65 (m, 4 H, 10-H, 11-H), 2.66 (m, 12 H, NCH<sub>3</sub>), 1.15 (m, 1 H, 7<sub>endo</sub>-H), 0.95, 0.92, 0.91 (t, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 3 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), -0.23 (m, 1 H, 7<sub>exo</sub>-H) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 172.9, 171.2, 170.8 (s, C=O), 103.0 (s, C-3), 77.1 (s, Cp), 74.8 (s, C-2), 74.4 (s, C-4), 63.5 (s, C-9), 62.0 (C-6), 60.7, 60.2 (s, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (davon 1x überlagernd)), 55.0 (s, C-5), 47.7 (s, C-8), 45.8 (s, C-1), 40.3 (s, NCH<sub>3</sub>), 31.0 (s, C-10), 28.9 (s, C-11), 29.6 (s, C-7), 14.3, 14.2, 14.1 (s, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

**FAB-MS** (m/z, (%)): 599 (3) [ $M^+$ ], 485 (100) [ $M-NC(N(CH_3)_2)_2^+$ ], 315 (22) [ $M-\{(C_2H_5O)_2(COOC_2H_5)\}^+$ ].

**Eigenschaften:** Rotes Öl. Licht- und luftempfindlich. Leicht löslich in Et<sub>2</sub>O und Toluol.

7.6 Darstellung *cis*-5,7-disubstituierter Cycloocta-1,3-diene 6a-c**Allgemeine Arbeitsvorschrift**

Zu einer Lösung aus 1 Äquivalent **4b-d** in Acetonitril werden bei Raumtemperatur 10 Äquivalente Trifluoressigsäure gegeben und für 3 h gerührt. Die Reaktionsmischung verfärbt sich innerhalb von 30 min von rot über violett hin zu farblos. Die Lösung wird bis zur Trockene eingengt, so daß ein hellbraunes Öl zurückbleibt, das säulenchromatographisch weiter aufgearbeitet wird.

**Tabelle 51: Übersicht der dargestellten Cyclooctadien-Derivate 6a-c**

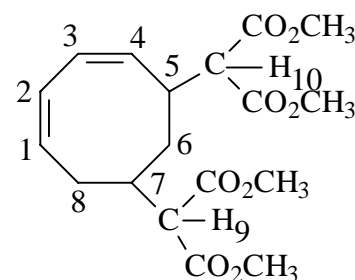
Produkt	Edukt	Edukt mg (mmol)	CH <sub>3</sub> CN ml	Ausbeute
<b>6a</b>	<b>4b</b>	300 (0.351)	80	129 (57)
<b>6b</b>	<b>4c</b>	200 (0.387)	25	95 (62)
<b>6c</b>	<b>4d</b>	261 (0.427)	30	125 (60)

7.6.1 5,7-Bis[(dimethoxycarbonyl)methyl]-cycloocta-1,3-dien (**6a**)

**Säulenchromatographie:** Kieselgel 60 (180g), Eluent: Hexan-Ethylacetat 2 : 7, Säulenmaße: H = 27 cm, D = 5 cm. Die Auftrennung der Fraktionen wird mittels DC verfolgt (Kieselgel 60 F<sub>254</sub> DC-Folie; Laufmittel: Hexan-Ethylacetat 2 : 7; R<sub>f</sub>(Produkt) = 0.24)

**Eigenschaften:** Farbloses Öl. Leicht löslich in Et<sub>2</sub>O.

**C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub>** (368.38)



**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.01 (dd, <sup>3</sup>J<sub>1,2</sub> = 10.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = 3.4 Hz, 1 H, 2-H), 5.91 (m, 1 H, 3-H), 5.80 (dd, <sup>3</sup>J<sub>1,2</sub> = 10.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>1,8cis</sub> = 8.1 Hz, 1 H, 1-H), 5.58 (dd, <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 10.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 7.8 Hz, 1 H, 4-H), 3.75, 3.74, 3.73, 3.72 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 3.46 (d, <sup>3</sup>J<sub>5,10</sub> = 8.3 Hz, 1 H, 10-H), 3.31 (d, <sup>3</sup>J<sub>7,9</sub> = 7.6 Hz, 1 H, 9-H), 2.86 (m, 1 H, 5-H), 2.26 (dd, <sup>3</sup>J<sub>1,8</sub> = 8.1 Hz, <sup>2</sup>J<sub>8,8</sub> = 12.7 Hz, 1 H, 8<sub>cis</sub>-H), 2.11 (m, 1 H, 7-H), 1.86 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>7,8</sub> = 8.6 Hz, <sup>2</sup>J<sub>8,8</sub> = 12.7 Hz, 1 H, 8<sub>trans</sub>-H), 1.46 (dd, <sup>2</sup>J<sub>6,6</sub> = 13.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>6,7</sub> = 3.7 Hz, 1 H, 6<sub>cis</sub>-H), 1.25 (m, 1 H, 6<sub>trans</sub>-H) ppm.

## 7. Experimenteller Teil

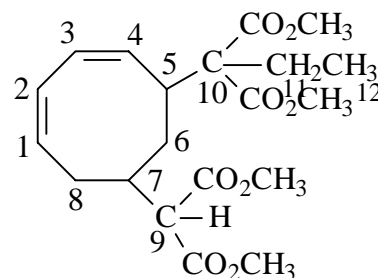
### 7.6.2 5-Di(methoxycarbonyl)propyl-7-di(methoxycarbonyl)methyl-cycloocta-1,3-dien

(6b)

**Säulenchromatographie:** Kieselgel 60 (25g), Eluent: Hexan-Ethylacetat 2 : 7, Säulenmaße: H = 27 cm, D = 3 cm. Die Auftrennung der Fraktionen wird mittels DC verfolgt (Kieselgel 60 F<sub>254</sub> DC-Folie; Laufmittel: Hexan-Ethylacetat 2 : 7; R<sub>f</sub>(Produkt) = 0.22, R<sub>f</sub>(Nebenprodukt) = 0.55)

**Eigenschaften:** Farbloses Öl. Leicht löslich in Et<sub>2</sub>O.

**C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>8</sub>** (396.44)



**Analyse [%]:** Ber.: C: 60.59 H: 7.12

Gef.: C: 60.76 H: 6.98

**IR** (KBr): 2953 (m)  $\nu$ (C-H, aliph.), 1735 (s)  $\nu$ (C=O), 1627 (w)  $\nu$ (C=C), 1436 (m)  $\delta$ (CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>), 1295-1156 (s)  $\nu$ (C-O) cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 5.98 (m, 2 H, 2-H, 3-H), 5.86 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>1,2</sub> = 10.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>1,8cis</sub> = 7.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>1,8trans</sub> = 7.9 Hz, 1 H, 1-H), 5.59 (dd, <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 10.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 9.2 Hz, 1 H, 4-H), 3.73 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 3.72, 3.71 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 3.31 (d, <sup>3</sup>J<sub>7,9</sub> = 7.6 Hz, 1 H, 9-H), 2.76 (t', <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = <sup>3</sup>J<sub>5,6trans</sub> = 9.2 Hz, 1 H, 5-H), 2.20 (dd, <sup>3</sup>J<sub>1,8</sub> = 7.9 Hz, <sup>2</sup>J<sub>8,8</sub> = 12.7 Hz, 1 H, 8<sub>cis</sub>-H), 2.10 (m, 1 H, 7-H), 1.95-1.78 (m, 3 H, 11-H, 8<sub>trans</sub>-H), 1.71 (dd, <sup>2</sup>J<sub>6,6</sub> = 13.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>6,7</sub> = 3.6 Hz, 1 H, 6<sub>cis</sub>-H), 0.98 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>5,6</sub> = 9.2 Hz, <sup>2</sup>J<sub>6,6</sub> = 13.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>6,7</sub> = 12.2 Hz, 1 H, 6<sub>trans</sub>-H), 0.71 (t, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 3 H, 12-H) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 171.9, 171.8, 169.5, 169.4 (s, C=O), 132.0 (s, C-2), 131.7 (s, C-3), 127.8 (s, C-4), 127.2 (s, C-1), 62.9 (s, C-10), 57.8 (s, C-9), 52.8, 52.7, 52.5, 52.4 (s, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 41.1 (s, C-5), 35.9 (s, C-7), 32.5 (s, C-6), 32.1 (s, C-8), 27.6 (s, C-11), 9.1 (s, C-12) ppm.

**EI-MS** (m/z, (%)): 396 (6) [M<sup>+</sup>], 365 (6) [M-CH<sub>3</sub>O<sup>+</sup>], 304 (10) [M-{(CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>O)}<sup>+</sup>], 337 (24) [M-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub><sup>+</sup>], 276 (8) [M-{(CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>}<sup>+</sup>], 237 (12) [M-(C(CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Et)<sup>+</sup>], 205 (29) [M-{(CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>)}<sup>+</sup>], 160 (85) [M-(CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup>], 145 (59) [M-{(CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)}<sup>+</sup>], 105 (100) [C<sub>8</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>].



## 7.6.3 5,7-Bis[(diphenylcyano)methyl]-cycloocta-1,3-dien (6c)

**Säulenchromatographie:** Kieselgel 60 (38g), Eluent: Hexan-Ethylacetat 2 : 7, Säulenmaße: H = 27 cm, D = 3 cm. Die Auftrennung der Fraktionen wird mittels DC verfolgt (Kieselgel 60 F<sub>254</sub> DC-Folie; Laufmittel: Hexan-Ethylacetat 2 : 7;  $R_{f(\text{Produkt})} = 0.39$ ,  $R_{f(\text{Nebenprodukt})} = 0.54$ , 0.60)

**Eigenschaften:** Hellgelber Feststoff. Löslich in Et<sub>2</sub>O.

**C<sub>36</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>** (490.65)

**Analyse [%]:** Ber.: C: 77.21 H: 5.60 N: 4.87

Für (C<sub>36</sub>C<sub>30</sub>N<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

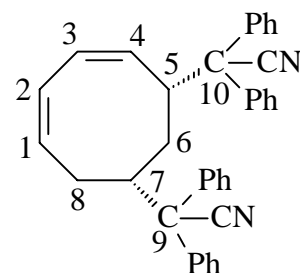
Gef.: C: 77.73 H: 5.99 N: 4.50

**IR** (KBr): 3062 (w), 3011 (w)  $\nu$ (C-H, arom.), 2928 (m), 2853 (w)  $\nu$ (C-H, aliph.), 2237 (w)  $\nu$ (C $\equiv$ N), 1599 (w), 1494 (m), 1451 (s)  $\nu$ (C=C, arom.), 745 (s), 700 (s)  $\delta$ (C-H, arom.) cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.45$  (d,  $^3J_{\text{ortho,meta}} = 7.6$  Hz, 2 H, Phenyl<sub>ortho</sub>), 7.33 (t,  $^3J_{\text{ortho,meta}} = 7.6$  Hz, 2 H, Phenyl<sub>meta</sub>), 7.25 (m, 7 H, Phenyl), 7.19 (m, 4 H, Phenyl), 7.00 (m, 5 H, Phenyl), 6.17 (dd,  $^3J_{1,2} = 10.2$  Hz,  $^3J_{2,3} = 10.7$  Hz, 1 H, 2-H), 5.99 (dd,  $^3J_{2,3} = 10.7$  Hz,  $^3J_{3,4} = 11.2$  Hz, 1 H, 3-H), 5.92 (ddd,  $^3J_{1,2} = 10.2$  Hz,  $^3J_{1,8\text{trans}} = 8.1$  Hz, 1 H, 1-H), 5.77 (dd,  $^3J_{3,4} = 11.2$  Hz,  $^3J_{4,5} = 8.7$  Hz, 1 H, 4-H), 3.37 (t',  $^3J_{4,5} = ^3J_{5,6\text{trans}} = 8.7$  Hz, 1 H, 5-H), 2.36 (dd,  $^3J_{7,8\text{cis}} = 8.1$  Hz,  $^2J_{8,8} = 12.7$  Hz, 1 H, 8<sub>cis</sub>-H), 2.26 (ddd,  $^3J_{6\text{trans},7} = 11.7$  Hz,  $^3J_{6\text{cis},7} = 3.1$  Hz,  $^3J_{7,8\text{trans}} = 9.2$  Hz, 1 H, 7-H), 2.13 (dd,  $^3J_{7,8\text{trans}} = 9.2$  Hz,  $^2J_{8,8} = 12.7$  Hz, 1 H, 8<sub>trans</sub>-H), 1.57 (dd,  $^2J_{6,6} = 13.7$  Hz,  $^3J_{6\text{cis},7} = 3.1$  Hz, 1 H, 6<sub>cis</sub>-H), 1.46 (m, 1 H, 6<sub>trans</sub>-H) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 139.6, 139.2, 139.0, 138.9$  (s, C<sub>quartär</sub>-Phenyl), 125.4, 126.2, 126.6, 127.1, 127.3, 127.5, 127.6, 128.7, 129.0, 129.1 (s, C-Phenyl), 133.3 (s, C-4), 131.4 (s, C-1), 127.8 (s, C-2), 128.4 (s, C-3), 120.8, 120.3 (s, CN), 58.3, 58.0 (s, C-9, C-10), 44.6 (s, C-5), 41.7 (s, C-7), 31.4 (s, C-8), 28.9 (s, C-6) ppm.

**EI-MS** (m/z, (%)): 490 (2) [M<sup>+</sup>], 298 (100) [M-CPh<sub>2</sub>CN<sup>+</sup>], 192 (90) [CPh<sub>2</sub>CN<sup>+</sup>], 165 (99) [CPh<sub>2</sub>CN-HCN<sup>+</sup>], 105 (45) [C<sub>8</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>].



## 7. Experimenteller Teil

### 7.7 Versuch zur Darstellung von 3-Chloro-5-{5'-dimethylphenylsilyl}-1'-di(methoxycarbonyl)-3'-(E)-pentenyl}-8,8-di(methoxycarbonyl)-10-ethenyl-bicyclo[6.3.0]undeca-1-en (7c)

#### 7.7.1 5,7-Bis{5'-acetoxy-1'-di(methoxycarbonyl)-3'-(E)-pentenyl}-cycloocta-1,3-dien (7a)

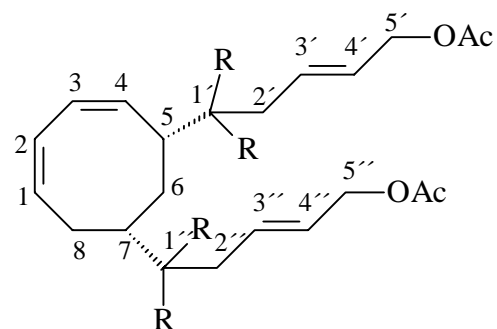
Eine Lösung von 169 mg (0.459 mmol) 5,7-Bis[(dimethoxycarbonyl)methyl]-cycloocta-1,3-dien (**6a**) in 20 ml THF wird zu einer Suspension aus 30 mg (1.250 mmol, 2.7 Äquivalente) Natriumhydrid in 20 ml THF getropft. Nach 20 Minuten Rühren werden nacheinander 14 mg (8%) Palladiumacetat und 41 mg (24%) Triphenylphosphin hinzugefügt. Nach weiteren 20 Minuten Rühren werden 247 mg (1.662 mmol, 3.6 Äquivalente) (E)-1-Acetoxy-4-chloro-2-buten (**12a**) hinzugegeben. Die Lösung wird für 17 Stunden gerührt. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch mit 50 ml gesättigter Natriumchloridlösung und 50 ml Diethylether versetzt, die wässrige Phase abgetrennt und 3 mal mit Diethylether extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden 2 mal mit 60 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Lösung wird im Vakuum eingedunstet und das Rohprodukt für eine Stunde an der Ölpumpe getrocknet. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 390 mg. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (Kieselgel 60, 40g, Eluent: Pentan-Diethylether 1:2,  $R_{F(\text{Produkt})} = 0.37$ ). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man das Produkt **7a** als farbloses Öl.

**Ausbeute:** 198 mg (0.334 mmol, 73 %)

**C<sub>30</sub>H<sub>40</sub>O<sub>12</sub>** (592.65)

**Analyse [%]:** Ber.: C: 60.80 H: 6.80 O: 32.40

Gef.: C: 60.67 H: 6.87 O: 32.46



**IR** (Film): 2953 (m)  $\nu(\text{CH, aliph.})$ , 1735 (s)  $\nu(\text{C=O})$ , 1651 (w)  $\nu(\text{C=C})$ , 1436 (m)  $\delta(\text{CH}_3/\text{CH}_2)$ , 1232 (s)  $\nu(\text{C-O})$ , 975 (m)  $\delta(\text{CH}) \text{ cm}^{-1}$ .

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 5.99$  (d,  $^3J_{3,4} = 10.7$  Hz, 1 H, 3-H), 5.93 (dd,  $^3J_{1,2} = 10.4$  Hz, 1 H, 2-H), 5.89 (dd,  $^3J_{1,2} = 10.4$  Hz,  $^3J_{1,8\text{cis}} = 7.5$  Hz, 1 H, 1-H), 5.82 (ddd,  $^3J_{3',4'} = 14.8$  Hz,  $^3J_{2',3'} = 7.6$  Hz, 1 H, 3'-H), 5.61 (m, 1 H, 4'-H), 5.55 (m, 1 H, 4-H), 5.49 (m, 2 H, 3''-H, 4''-H), 4.49 (d,  $^3J_{4',5'} = 6.3$  Hz, 2 H, 5'-CH<sub>2</sub>), 4.44 (d,  $^3J_{4'',5''} = 5.4$  Hz, 2 H, 5''-CH<sub>2</sub>), 3.75 (s, 3 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.71 (s, 3 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.69 (s, 6 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.69 (2 x dd,  $^2J_{2',2''} = 14.2$  Hz,  $^3J_{2',3'}$

= 7.3 Hz, 1 H, 2'-H), 2.66 (m, 1 H, 5-H), 2.56 (2 x dd,  $^2J_{2'',2''} = 14.2$  Hz,  $^3J_{2'',3''} = 7.3$  Hz, 2 H, 2''-H), 2.26 (dd,  $^2J_{8,8} = 12.9$  Hz,  $^3J_{8_{cis},1} = 7.5$  Hz, 1 H, 8<sub>cis</sub>-H), 2.04 (s, 6 H, OAc), 1.95 (m, 1 H, 7-H), 1.80 (m, 1 H, 6<sub>cis</sub>-H), 1.71 (ddd,  $^2J_{8,8} = 12.9$  Hz, 1 H, 8<sub>trans</sub>-H), 0.80 (m, 1 H, 6<sub>trans</sub>-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 171.0, 170.7, 170.6, 170.5$  (s, 6 x C=O)(überlagernd), 132.4 (s, C-1), 131.0 (s, C-4), 130.7 (s, C-3'), 129.3 (s, C-4'), 128.2 (s, C-3''), 127.7 (s, C-4''), 127.3 (s, C-3), 126.6 (s, C-2), 64.6 (s, C-5', C-5'')(überlagernd), 63.0, 62.2 (s, C-1', C-1''), 52.2, 52.0, 51.9 (s,  $\text{CH}_3$ ), 41.2 (s, C-5), 40.0 (s, C-7), 37.2, 37.0 (s, C-2', C-2''), 32.4 (s, C-8), 29.0 (s, C-6), 21.0 (s, OAc) ppm.

**EI-MS** (m/z, (%)): 592 (0.1) [ $\text{M}^+$ ], 561 (4) [ $\text{M}-\text{CH}_3\text{O}^+$ ], 501 (3) [ $\text{M}-(\text{CH}_3\text{COOH})(\text{CH}_3\text{O})^+$ ], 474 (3) [ $\text{M}-(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2^+$ ], 412 (7) [ $\text{M}-(\text{CH}_3\text{COOH})_2(\text{CH}_3\text{O})_2^+$ ], 348 (13) [ $\text{M}-(\text{CH}_3\text{O})_4(\text{CH}_3\text{COOH})_2^+$ ], 289 (30) [ $\text{COT}-\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2^+$ ], 228 (27) [ $\text{COT}-\text{CCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OAc}^+$ ], 184 (55) [ $\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2^+$ ], 105 (100) [ $\text{C}_8\text{H}_9^+$ ].

### 7.7.2 5,7-Bis{5'-dimethylphenylsilyl-1'-di(methoxycarbonyl)-3'-(E)-pentenyl}cycloocta-1,3-dien (7b)

228  $\mu\text{l}$  (1.372 mmol) Phenyltrimethylchlorsilan werden bei  $-40$  °C zu einer bereits für 15 Minuten gerührten Suspension aus 48 mg (6.86 mmol) Lithium in THF getropft. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt und anschließend zu einer auf 0 °C gekühlten Suspension aus 61 mg (0.960 mmol) trockenem Kupfercyanid in 25 ml absolutem THF kanuliert. Nach 3 Stunden Rühren bei 0°C wird auf  $-60$ °C gekühlt und 203 mg (0.343 mmol) von Verbindung **7a** in 10 ml THF gelöst hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für weitere 4 Stunden bei  $-60$ °C gerührt und der Reaktionsverlauf mittels Dünnschichtchromatographie kontrolliert. Anschließend wird die Kühlung entfernt, das Reaktionsgemisch mit 25 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung und 25 ml Ammoniaklösung 2M versetzt und für eine Stunde gerührt. Dann werden 50 ml Diethylether hinzugegeben und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wird 4 mal mit Diethylether extrahiert, die vereinten organischen Phasen 2 mal mit 20 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über einem Gemisch aus Natriumsulfat und Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch (Kieselgel 60, 41 g, Eluent: Pentan-Diethylether

## 7. Experimenteller Teil

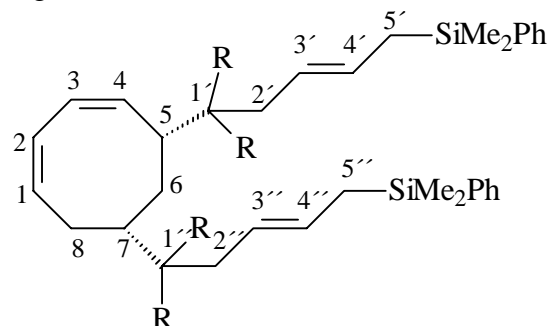
2:1,  $R_{F(\text{Produkt})} = 0.39$ ) gereinigt. Als dritte Fraktion wird das Produkt eluiert, das nach dem Einengen im Vakuum ein farbloses, zähflüssiges Öl ergibt.

**Ausbeute:** 125 mg (0.168 mmol, 49 %)

**C<sub>42</sub>H<sub>56</sub>O<sub>8</sub>Si<sub>2</sub>** (745.07)

**Analyse [%]:** Ber.: C: 67.71 H: 7.58

Gef.: C: 66.76 H: 7.80



**IR** (Film): 3010 (w)  $\nu(\text{CH, aromat.})$ , 2952 (m)  $\nu(\text{CH, aliph.})$ , 1729 (s)  $\nu(\text{C=O})$ , 1657 (w)  $\nu(\text{C=C})$ , 1434 (m)  $\delta(\text{CH}_3/\text{CH}_2)$ , 1248 (s), 1204 (s)  $\nu(\text{C-O})$ , 732 (m), 699 (m)  $\delta(\text{CH, aromat.})$   $\text{cm}^{-1}$ .

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.48$  (m, 4 H, H<sub>Phenyl-ortho</sub>), 7.35 (m, 6 H, H<sub>Phenyl-meta, para</sub>), 5.94 (dd,  $^3J_{3,4} = 10.7$  Hz, 1H, 3-H), 5.89 (dd,  $^3J_{1,2} = 10.7$  Hz, 1 H, 2-H), 5.85 (dd,  $^3J_{1,2} = 10.7$  Hz,  $^3J_{1,8\text{exo}} = 7.5$  Hz, 1 H, H-1), 5.58 (m, 1H, 4-H), 5.45 (dt,  $^3J_{3',4'} = 14.9$  Hz,  $^3J_{4',5'} = 7.6$  Hz, 1H, 4'-H), 5.36 (dt,  $^3J_{3'',4''} = 15.2$  Hz,  $^3J_{4'',5''} = 7.6$  Hz, 1 H, 4''-H), 5.32 (dt,  $^3J_{3',4'} = 15.2$  Hz,  $^3J_{2',3'} = 7.6$  Hz, 1 H, 3'-H), 5.02 (dt,  $^3J_{3'',4''} = 15.1$ ,  $^3J_{2'',3''} = 7.6$  Hz, 1 H, 3''-H), 3.70 (s, 3 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.64 (s, 6 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.60 (s, 6 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.68 (t,  $^3J_{5,6} = 9.1$  Hz, 1 H, 5-H), 2.62 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-2'), 2.48 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-2''), 2.29 (m, 1 H, 8<sub>cis</sub>-H), 1.93 (m, 1 H, 7-H), 1.82 (dd,  $^2J_{6,6} = 13.2$  Hz, 1 H, 6<sub>cis</sub>-H), 1.68 (m, 1 H, 8<sub>trans</sub>-H), 1.67 (d,  $^3J_{4',5'} = 7.6$  Hz, 2 H, 5'-CH<sub>2</sub>), 1.63 (d,  $^3J_{4'',5''} = 7.6$  Hz, 2 H, 5''-CH<sub>2</sub>), 0.67 (ddd,  $^2J_{6,6} = 13.2$  Hz,  $^3J_{5,6} = 9.1$  Hz,  $^3J_{6,7} = 9.5$  Hz, 1 H, 6<sub>trans</sub>-H), 0.25 (s, 6H, SiCH<sub>3</sub>), 0.23 (s, 6H, SiCH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 171.4, 171.1, 171.0, 170.9 (s, C=O), 138.9, 138.8 (s, Phenyl<sub>quartär</sub>), 133.6 (s, Phenyl<sub>ortho</sub>), 132.7 (s, C-1), 131.7 (s, C-4), 130.2 (s, C-4''), 129.9 (s, C-4'), 129.0, 128.9 (s, Phenyl<sub>meta, para</sub>), 127.7 (s, C-3, C-2), 126.9, 126.6 (s, Phenyl<sub>meta, para</sub>), 123.7 (s, C-3'), 122.8 (s, C-3''), 63.3, 62.9 (s, C-1', C-1''), 52.0, 51.9, 51.8, 51.7 (s, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 41.3 (s, C-5), 39.6 (C-7), 37.7, 37.6 (s, CH<sub>2</sub>-2', CH<sub>2</sub>-2''), 32.4 (s, C-8), 28.9 (s, C-6), 22.0, 21.9 (s, CH<sub>2</sub>-5', CH<sub>2</sub>-5''), -3.2, -3.3, -3.7 (s, SiCH<sub>3</sub>) ppm.

**FAB-MS** (m/z (%)): 745 (35) [M<sup>+</sup>], 667 (10) [M-Ph<sup>+</sup>], 609 (10) [M-SiMe<sub>2</sub>Ph<sup>+</sup>], 493 (5) [M-{(SiR)(CO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>}<sup>+</sup>], 425 (10) [M-C(CO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>R<sup>+</sup>], 327 (15) [C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>(C(CO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHCH)<sub>2</sub><sup>+</sup>], 269 (85) [C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>(C(CO<sub>2</sub>Me)CH<sub>2</sub>CHCH)<sub>2</sub><sup>+</sup>], 209 (100) [C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>(CCH<sub>2</sub>CHCH)<sub>2</sub><sup>+</sup>].

### 7.7.3 Versuch zur Darstellung von 3-Chloro-5-{5'-dimethylphenylsilyl-1'-di(methoxycarbonyl)-3'-(E)-pentenyl}-8,8-di(methoxycarbonyl)-10-ethenyl-bicyclo[6.3.0]undeca-1-en (7c)

5 mg (0.019 mmol) Lithium-tetrachloropalladat(II), 6 mg (0.142 mmol) Lithiumchlorid und 12 mg (0.107 mmol) p-Benzochinon werden in einem Aceton (über Molsieb getrocknet)-Eisessig 1:1 Gemisch gelöst. Zu der Reaktionsmischung werden 53 mg (0.071 mmol) der Verbindung **7b** gelöst in über Molsieb getrocknetem Aceton über einen Zeitraum von 3 Stunden dazu getropft. Die Lösung wird für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Man versetzt mit Diethylether und Wasser, trennt die organische Phase ab und wäscht 1mal mit 40 ml Wasser und 3 mal mit 20 ml 2M Natronlauge. Die vereinten wässrigen Phasen werden 3 mal mit 40 ml Diethylether zurückextrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden 3 mal mit 20 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat / Natriumsulfat 1:1 getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Es findet keine Reaktion statt. 30 mg der Ausgangsverbindung werden zurückgewonnen.

### 7.7.4 Darstellung von Lithium-tetrachloropalladat(II)<sup>[96]</sup>

649 mg (15.4 mmol) Lithiumchlorid werden mit 1.358 g (7.7 mmol) in Wasser gelöstem Palladium(II)-chlorid versetzt. Die Lösung wird anschließend langsam auf dem Wasserbad bis zur Trockene eingeeengt. Es werden 2 g eines rot-braunen Pulvers als Produkt erhalten.

## 7. Experimenteller Teil

### 7.8 Darstellung und nukleophile Addition am $[(\eta^5\text{-Cyclooctadienyl})\text{-}(\text{tricarbonyl})\text{eisen(II)}]\text{tetrafluoroborat (8b)}$

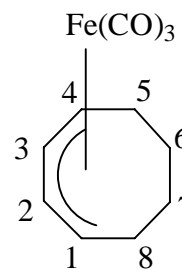
#### 7.8.1 Darstellung von Tricarbonyl(1,2,3,4- $\eta$ -cyclooctadien)eisen(II) (8a)<sup>[87]</sup>

12.5 g, 14.32 ml (0.1155 mol) Eisenpentacarbonyl und 10 g, 6.71 ml (0.0510 mol) 1,3-Cyclooctadien werden in 180 ml Toluol gelöst und in einer Bestrahlungsapparatur mit einer Quecksilberhochdrucklampe (25 Watt) bei Raumtemperatur für 40 h belichtet. Anschließend wird die Lösung in einen N<sub>2</sub>-Kolben überführt und zur Trockene eingengt, so daß nur noch eine braune, klebrige Masse übrig bleibt. Das Rohprodukt wird 6 mal mit 80 ml Pentan extrahiert, das Extrakt im Vakuum eingengt und der erhaltene braun-gelbe Feststoff säulenchromatographisch (Kieselgel 60, 380 g, Laufmittel: Pentan, Säulenmaße: H = 28 cm, D = 5.5 cm) gereinigt. Die erste gelb gefärbte Fraktion wird gesammelt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird das Produkt als gelber, kristalliner Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 10.80 g (0.0435 mol; 85 %)

**C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>Fe** (248.06)

**Schmelzpunkt:** 38°C



**IR** (KBr): 2980 (m), 2934 (m)  $\nu(\text{C-H, aliph.})$ , 2040(s), 1959 (s)  $\nu(\text{C=O})$ , 1462 (m)  $\delta(\text{CH}_3/\text{CH}_2)$   $\text{cm}^{-1}$ .

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 4.66 (dd, <sup>3</sup>J<sub>1,2</sub> = <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 9.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = 6.9 Hz, 2 H, 2-H, 3-H), 2.91 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>1,2</sub> = <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 9.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>1,8</sub> = <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 6.6 Hz, 2 H, 1-H, 4-H), 1.75 (m, 4 H, 5-H, 8-H), 1.00 (m, 4 H, 6-H, 7-H) ppm.

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 5.30 (dd, <sup>3</sup>J<sub>1,2</sub> = <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 9.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = 7.1 Hz, 2 H, 2-H, 3-H), 3.34 (dd, <sup>3</sup>J<sub>1,2</sub> = <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 9.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>1,8</sub> = <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 6.6 Hz, 2 H, 1-H, 4-H), 2.27, 1.93 (2 x m, 4 H, 5-H, 8-H), 1.30 (m, 4 H, 6-H, 7-H) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 128.5, 128.0, 127.5 (s, C=O), 91.7 (s, C-2, C-3), 63.1 (s, C-1, C-4), 28.9 (s, C-5, C-8), 25.2 (s, C-6, C-7) ppm.

**EI-MS** (m/z, (%)): 248 (3) [M<sup>+</sup>], 220 (58) [M-CO<sup>+</sup>], 192 (42) [M-2CO<sup>+</sup>], 164 (72) [M-3CO<sup>+</sup>], 134 (100) [FeC<sub>6</sub>H<sub>6</sub><sup>+</sup>], 121 (15) [FeC<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>], 108 (38) [C<sub>8</sub>H<sub>12</sub><sup>+</sup>], 56 (56) [Fe<sup>+</sup>].

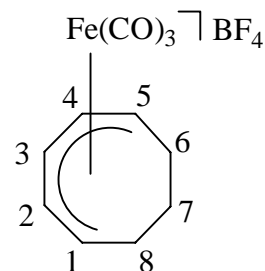
### 7.8.2 Darstellung von [(Tricarbonyl)(1,2,3,4,5- $\eta^4$ -cyclooctadienyl)eisen(II)]tetrafluoroborat (**8b**)<sup>[87]</sup>

Zu einer Lösung aus 4.0 g (16.13 mol)  $(\text{CO})_3\text{Fe}(\eta^4\text{-COD})$  (**8a**) in 60 ml Dichlormethan werden 5.4 g (1.613 mmol) Trityl-tetrafluoroborat bei Raumtemperatur gegeben und für 1 h gerührt. Der sich gebildete Niederschlag wird abfiltriert, mehrfach mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Zurück bleibt ein gelbes Pulver.

**Ausbeute:** 4.40 g (0.0132 mol; 82 %)

**C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>FeBF<sub>4</sub>** (333.86)

**Schmelzpunkt:** Zersetzung ab 95 °C



**IR** (KBr): 2932 (w)  $\nu(\text{C-H, aliph.})$ , 2100 (s), 2051 (s)  $\nu(\text{C=O})$ , 1069-1036 (s)  $\nu(\text{BF}_4^-)$   $\text{cm}^{-1}$ .

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz,  $\text{CD}_3(\text{CO})\text{CD}_3$ ):  $\delta = 7.47$  (t',  $^3J_{2,3} = ^3J_{3,4} = 7.3$  Hz, 1 H, 3-H), 6.01 (dd,  $^3J_{1,2} = ^3J_{4,5} = 8.3$  Hz,  $^3J_{2,3} = ^3J_{3,4} = 7.3$  Hz, 2 H, 2-H, 4-H), 4.69 (m, 2 H, 1-H, 5-H), 2.45 (m, 2 H, 6-H, 8-H), 1.40 (m, 1 H,  $7_{\text{endo-H}}$ ), 0.40 (m, 1 H,  $7_{\text{exo-H}}$ ) ppm.

**EI-MS** (m/z, (%)): 334 (0.5) [ $\text{M}^+$ ], 191 (9) [ $\text{M}_{\text{Kation}} - 2\text{CO}^+$ ], 165 (19) [ $\text{M}_{\text{Kation}} - 3\text{CO}^+$ ], 134 (34) [ $\text{FeC}_6\text{H}_6^+$ ], 121 (12) [ $\text{FeC}_5\text{H}_5^+$ ], 107 (39) [ $\text{C}_8\text{H}_{12}^+$ ].

### 7.8.3 Darstellung von Tricarbonyl(1,2,3,4- $\eta^5$ -exo-(1,1,4-triethoxycarbonyl)but-1-yl-cyclooctadien)eisen(II) (**8c**)

Zu einer Suspension aus 55 mg (2.292 mmol) Natriumhydrid in 100 ml THF werden bei  $-40^\circ\text{C}$  593 mg (1.776 mmol) des organischen Nucleophils **11b** gegeben. Man läßt die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmen und rührt für 1 h. Das sich in Lösung befindliche Natriumsalz des Nucleophils wird von überschüssigem Natriumhydrid durch Kanulieren zu einer Lösung aus 593 mg (1.776 mmol) von Komplex **8b** in 50 ml THF getrennt. Die dadurch entstehende Reaktionsmischung verfärbt sich von gelb nach grün bis dunkelbraun (Reaktionszeit: 30 min). Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Diethylether extrahiert. Das Extrakt wird über Celite<sup>®</sup> filtriert und das Rohprodukt nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum als dunkel-rotes Öl erhalten. Die Auftrennung des Rohproduktes erfolgt mittels Säulenchromatographie (Alox neutral, 10 % Wasser, 40 g, Laufmittel: Toluol-Diethylether 10 : 1; Säulenmaße: H = 28 cm, D = 2 cm). Die Auftrennung der Fraktionen wird mittels DC verfolgt (Alox neutral; Laufmittel: Toluol-Diethylether 10 : 1; Detektion: Iodkammer,  $R_{f(\text{Ph}_3\text{CH})} = 0.89$ ,  $R_{f(\text{8a})} = 0.54$ ,

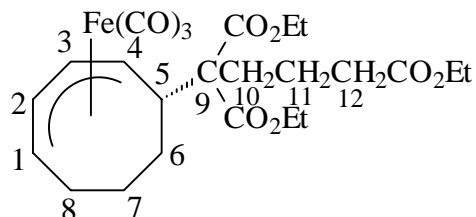
## 7. Experimenteller Teil

---

$R_{f(\text{Produkt})} = 0.39$ ). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird das Produkt als dunkel-gelbes Öl erhalten.

**Ausbeute:** 350 mg (0.673mmol; 38 %)

$\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_9\text{Fe}$  (520.36)



**IR** (KBr): 2983 (m)  $\nu(\text{C-H, aliph.})$ , 2042(s), 1970 (s)  $\nu(\text{C=O})$ , 1735 (s)  $\nu(\text{C=O})$ , 1634 (w)  $\nu(\text{C=C})$ , 1448 (m)  $\delta(\text{CH}_3/\text{CH}_2)$ , 1370 (m)  $\delta(\text{CH}_3)$ , 1245-1158 (m)  $\nu(\text{C-O})$   $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 4.90$  (m, 2-H), 4.78 (m, 3-H), 3.94 (s,  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.40 (m, 4-H), 2.96 (m, 1-H), 2.66 (m, 5-H), 2.01 (m, 6-H, 8-H), 2.01, 1.62 (m, 10-H, 11-H, 12-H), 1.10 (m, 7-H), 0.97, 0.94 (m,  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (50 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 211.9$  (s, M-CO), 169.0, 170.5, 172.3 (s, C=O), 90.7, 93.3 (s, C-2, C-3), 66.6 (s, C-4), 64.1 (s, C-9), 62.5 (s, C-1), 61.1, 60.1 (s,  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 43.7 (s, C-5), 34.6 (s, C-8), 33.8, 28.5, 23.0 (C-10, C-11, C-12), 29.2 (s, C-7), 28.3 (s, C-6), 14.1, 14.3 (s,  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

**EI-MS** (m/z, (%)): 464 (5)  $[\text{M}-2\text{CO}^+]$ , 436 (18)  $[\text{M}-3\text{CO}^+]$ , 380 (12)  $[\text{C}_8\text{H}_{11}\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})_2(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{Et}^+]$ , 307 (100)  $[\text{C}_8\text{H}_{11}\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})_2(\text{CH}_2)_3^+]$ , 274 (16)  $[\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})_2(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{Et}^+]$ , 107 (35)  $[\text{C}_8\text{H}_{11}^+]$ .

### 7.8.4 Versuch zur Ligandabspaltung von Komplex 8c

Zu einer Lösung von 350 mg (0.673 mmol) **8c** in 100 ml Toluol werden langsam 840 mg (6.820 mmol) 2,6-Lutidin-1-oxid gegeben und für 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung verfärbt sich im Laufe der Zeit braun-schwarz. Die Lösung wird im Vakuum eingengt und es verbleibt ein braunes Öl, das durch Extraktion oder Säulenchromatographie (Zersetzung) nicht weiter aufgetrennt werden konnte.



## 7.9 Versuch zur Darstellung von $[(\eta^6\text{-Cyclooctatetraen})(\text{tricarbonyl})\text{-mangan(I)}]\text{perchlorat}$

### 7.9.1 Darstellung von $(\text{Pentacarbonyl})(\text{perchlorato})\text{mangan(I)}$ (**9a**)<sup>[83]</sup>

15 ml Trifluoressigsäureanhydrid werden im Eisbad auf 0°C abgekühlt und mit 1.81 g (4.633 mmol) Dimangandecacarbonyl versetzt. Zu der Lösung werden langsam 3.6 ml wäßrige Perchlorsäure (60 %) getropft und bei 0°C für 1.5 h gerührt. Die Lösung wird im Vakuum eingengt, der Rückstand mit Magnesiumsulfat getrocknet und 2 mal mit heißem Dichlormethan (10 ml) extrahiert. Der Extrakt wird heiß filtriert und mit Diethylether überschichtet, so daß das Produkt als gelber Feststoff ausfällt. Abfiltrieren und trocknen im Vakuum ergibt ein gelbes Pulver.

**Ausbeute:** 1.48 g (5.027 mmol; 54 %)

$\text{C}_5\text{O}_9\text{MnCl}_1$  (294.44)

**IR** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2158 (vw), 2074 (s), 2023 (s)  $\nu(\text{C}=\text{O})$ , 1273 (s)  $\nu(\text{OCIO}_3)$ , 702-760 (s)  $\nu(\text{OCIO}_3)$   $\text{cm}^{-1}$ .

### 7.9.2 Versuch zur Darstellung von $[(\text{Tricarbonyl})(\eta^6\text{-cyclooctatetraen})\text{mangan(I)}]\text{-perchlorat}$

200 mg (0.678 mmol)  $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{OCIO}_3]$  (**9a**) und 212 mg (2.036 mmol) Cyclooctatetraen werden in 25 ml Dichlormethan gelöst und unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktion wird mittels IR-Spektroskopie verfolgt. Nach 24 h wird die Reaktionsmischung eingengt und es bleibt ein hellgelbes Pulver zurück, das mittels 1H-NMR-Spektroskopie untersucht wird.

## 7.10 Darstellung von $[(\eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl})(\eta^6\text{-cyclooctatetraen})\text{ruthenium(II)}]\text{hexafluorophosphat}$ (**10a**)

1.82 g (3.614 mmol)  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3][\text{PF}_6]$  werden in 120 ml einer Lösung von COT in Acetonitril (unbekannter Konzentration) gelöst und für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Es werden weitere 3.0 ml (2.8 g, 26.6 mmol) COT zugegeben. Nach weiteren 24 h Rühren bei Raumtemperatur wird die Lösung zur Trockene eingengt und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Zurück bleibt ein grün-gelber Feststoff.

## 7. Experimenteller Teil

**Ausbeute:** 1.72 g (3.541 mmol; 98 %)

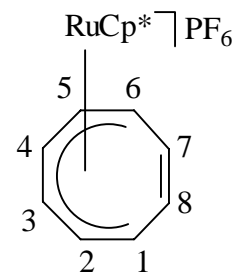
**C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>RuPF<sub>6</sub>** (485.41)

**Schmelzpunkt:** ab 150°C Zersetzung

**Analyse [%]:** Ber.: C: 42.04 H: 4.58

Für (C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>RuPF<sub>6</sub>)<sub>1/2</sub>(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

Gef.: C: 42.16 H: 5.04



**IR** (KBr): 3016 (w)  $\nu$ (C-H, arom.), 2982 (w), 2918 (w)  $\nu$ (C-H, aliph.), 1685 (s)  $\nu$ (C=C), 1474 (m)  $\delta$ (CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>), 1386 (m)  $\delta$ (CH<sub>3</sub>), 837 (s)  $\nu$ (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>) cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 6.35 (dd, <sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 4.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 6.8 Hz, 2 H, 3-H, 4-H), 5.32 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>1,2</sub> = <sup>3</sup>J<sub>5,6</sub> = 8.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 4.7 Hz, 2 H, 2-H, 5-H), 5.07 (d, <sup>3</sup>J<sub>7,8</sub> = 9.1 Hz, 2 H, 7-H, 8-H), 5.02 (m, 2 H, 1-H, 6-H), 1.84 (s, 15 H, Me) ppm.

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 6.37 (dd, <sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 4.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 6.6 Hz, 2 H, 3-H, 4-H), 5.30 (m, 2 H, 2-H, 5-H), 5.15 (m, 4 H, 1-H, 6-H, 7-H, 8-H), 1.87 (s, 15 H, Me) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 134.0 (s, C-7, C-8), 103.4 (s, C3, C-4), 99.2 (s, C-2, C-5), 88.1 (s, C-1, C-6), 9.6 (s, CH<sub>3</sub>) ppm.

**EI-MS** (m/z, (%)): 372 (100) [M-6(F)<sup>+</sup>], 341 (24) [M<sup>+</sup><sub>Kation</sub>], 237 (18) [Cp\*<sup>+</sup>Ru<sup>+</sup>], 136 (9) [Cp\*<sup>+</sup>], 104 (27) [Ru<sup>+</sup>].

### 7.11 Darstellung bifunktionaler Nukleophile

#### 7.11.1 Darstellung von 2-Ethoxycarbonyl-pentansäurediethylester (11a)<sup>[61]</sup>

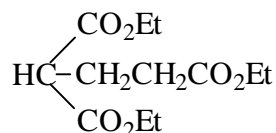
634 mg (26.42 mmol) Natriumhydrid werden in 120 ml THF suspendiert. Eine Lösung aus 3.40 g (21.20 mmol) Diethylmalonat in 50 ml THF wird bei -40 °C langsam zu der Natriumhydrid-Suspension getropft und 1 h 30 bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird eine Lösung von 3.86 g (21.33 mmol) 3-Brompropionsäureethylester in 20 ml THF zum Reaktionsgemisch getropft und für 24 Stunden gerührt. Es bildet sich ein weißer Niederschlag von ausfallendem Natriumbromid. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, das Rohprodukt mit Diethylether extrahiert, der Extrakt filtriert und erneut eingengt. Die Reinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie (Kieselgel 60, Eluent: Hexan-Diethylether 3 : 1; Säulenmaße: H = 70 cm, H = 2.5 cm). Die Auftrennung der Fraktionen wird mittels DC verfolgt ( $R_{f(\text{Produkt})} = 0.11$ ,  $R_{f(\text{Nebenprodukt})} = 0.04$ , Detektion: Iodkammer). Als zweite Fraktion wird das Produkt eluiert, das nach dem Einengen im Vakuum ein hellgelbes Öl ergibt.

**Ausbeute:** 3.04 g (11.68 mmol; 55 %)

**C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>** (260.29)

**Analyse [%]:** Ber.: C: 55.37 H: 7.74

Gef.: C: 55.33 H: 7.74



**IR** (Film): 2984 (m)  $\nu(\text{C-H, aliph.})$ , 1734 (s)  $\nu(\text{C=O})$ , 1447 (w)  $\delta(\text{CH}_3/\text{CH}_2)$ , 1372 (m)  $\delta(\text{CH}_3)$ , 1251 (m), 1187 (m), 1154 (m)  $\nu(\text{C-O})$   $\text{cm}^{-1}$ .

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.21 (q,  $^3J$  = 7.1 Hz, 4 H, HC(CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.15 (q,  $^3J$  = 7.1 Hz, 2 H, HC(CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.45 (t,  $^3J$  = 7.3 Hz, 1 H, HC(CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.41 (t,  $^3J$  = 7.3 Hz, 2 H, HC(CO<sub>2</sub>Et)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Et), 2.20 (q,  $^3J$  = 7.3 Hz, 2 H, HC(CO<sub>2</sub>Et)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Et), 1.29 (t,  $^3J$  = 7.1 Hz, 6 H, 2 x CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.27 (t,  $^3J$  = 7.1 Hz, 3 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 172.4, 168.9 (s, C=O) (überlappend), 61.5, 60.5 (s, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) (überlappend), 50.9 (s, HC(CO<sub>2</sub>Et)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Et), 31.5 (s, HC(CO<sub>2</sub>Et)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Et), 23.8 (s, HC(CO<sub>2</sub>Et)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Et), 14.2, 14.1 (s, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) (überlappend) ppm.

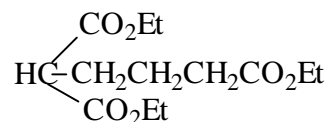
**EI-MS** (m/z, (%)): 260 (19) [M<sup>+</sup>], 241 (25) [M-H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>], 215 (45) [M-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sup>+</sup>], 186 (48) [M-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>], 169 (100) [M-(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub><sup>+</sup>], 127 (48) [M-(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub><sup>+</sup>].

### 7.11.2 Darstellung von 2-Ethoxycarbonyl-hexansäurediethylester (11b)<sup>[61]</sup>

242 mg (10.08 mmol) Natriumhydrid werden in 50 ml THF suspendiert. Eine Lösung aus 1.78 g (11.10 mmol) Diethylmalonat in 50 ml THF wird bei -40 °C langsam zu der Natriumhydrid-Suspension getropft und 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird eine Lösung von 2.44 g (10.08 mmol) 4-Iodbutansäureethylester in 20 ml THF zum Reaktionsgemisch getropft und für 24 Stunden gerührt. Es bildet sich ein weißer Niederschlag von ausfallendem Natriumiodid. Das Reaktionsgemisch wird eingeeengt und das Rohprodukt durch Extraktion mit Diethylether und Filtration isoliert. Die Reinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie (Kieselgel 60, Eluent: Hexan-Diethylether 4 : 1; Säulenmaße: H = 25 cm, H = 4.5 cm). Die Auftrennung der Fraktionen wird mittels DC verfolgt ( $R_f(\text{Produkt})$  = 0.15,  $R_f(\text{Nebenprodukt})$  = 0.39, 0.05, Detektion: Iodkammer). Als zweite Fraktion wird das Produkt eluiert, das nach dem Einengen im Vakuum ein farbloses Öl ergibt.

**Ausbeute:** 1.66 g (6.05 mmol; 60 %)

**C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>** (274.31)



## 7. Experimenteller Teil

---

**Analyse** [%]: Ber.: C: 56.92 H: 8.08

Gef.: C: 56.90 H: 8.26

**IR** (Film): 2982 (m), 2943 (w)  $\nu(\text{C-H, aliph.})$ , 1735 (s)  $\nu(\text{C=O})$ , 1464 (w), 1448 (w)  $\delta(\text{CH}_3/\text{CH}_2)$ , 1370 (m)  $\delta(\text{CH}_3)$ , 1252 (m), 1181 (m), 1150 (m)  $\nu(\text{C-O}) \text{ cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (360 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.18$  (q,  $^3J = 7.3$  Hz, 4 H,  $\text{HC}(\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 4.09 (q,  $^3J = 7.3$  Hz, 2 H,  $\text{HC}(\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.31 (t,  $^3J = 7.5$  Hz, 1 H,  $\text{HC}(\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.31 (t,  $^3J = 7.5$  Hz, 2 H,  $\text{HC}(\text{CO}_2\text{Et})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$ ), 1.90 (m, 2 H,  $\text{HC}(\text{CO}_2\text{Et})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$ ), 1.64 (m, 2 H,  $\text{HC}(\text{CO}_2\text{Et})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$ ), 1.24 (q,  $^3J = 7.3$  Hz,  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 172.9$ , 169.2 (s, C=O) (überlappend), 61.4, 60.4 (s,  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) (überlappend), 51.7 (s,  $\text{HC}(\text{CO}_2\text{Et})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$ ), 33.8 (s,  $\text{HC}(\text{CO}_2\text{Et})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$ ), 28.1 (s,  $\text{HC}(\text{CO}_2\text{Et})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$ ), 22.7 (s,  $\text{HC}(\text{CO}_2\text{Et})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$ ), 14.2, 14.1 (s,  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) (überlappend) ppm.

**EI-MS** (m/z, (%)): 275 (1)  $[\text{M}^+]$ , 229 (38)  $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_6\text{O}^+]$ , 202 (25)  $[\text{M}-\text{CO}_2\text{Et}^+]$ , 183 (100)  $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_6\text{O}]_2^+$ , 160 (54)  $[\text{M}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}^+]$ , 128 (20)  $[\text{M}-(\text{CO}_2\text{Et})_2^+]$ , 73 (18)  $[\text{CO}_2\text{Et}^+]$ .

### 7.11.3 Darstellung von 2-(2-Cyano-ethyl)malonsäuredimethylester (11c)<sup>[61]</sup>

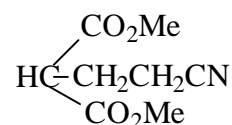
805 mg (33.54 mmol) Natriumhydrid werden in 100 ml THF suspendiert, auf  $-50^\circ\text{C}$  gekühlt und 4.875 g (36.90 mmol) Dimethylmalonat, in 30 ml THF gelöst, langsam hinzugegeben. Die Lösung wird 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 4.49 g (33.51 mmol) 3-Brompropionitril, in 30 ml THF gelöst, zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 24 h gerührt. Es fällt ein weißer Niederschlag von Natriumbromid aus. Die Lösung wird im Vakuum eingedunstet, das zurückbleibende Öl in Diethylether aufgenommen, filtriert und erneut im Vakuum eingedunstet. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch (Kieselgel 60, Eluent: Pentan-Diethylether 1 : 2; Säulenmaße: H = 25 cm, H = 4.5 cm). Die Auftrennung der Fraktionen wird mittels DC verfolgt ( $R_{\text{f}}(\text{Produkt}) = 0.29$ ,  $R_{\text{f}}(\text{Nebenprodukt}) = 0.93$ , 0.62, 0.50, 0.17, Detektion: Iodkammer). Als vierte Fraktion wird das Produkt eluiert, das nach dem Einengen im Vakuum ein farbloses Öl ergibt.

**Ausbeute:** 2.94 g (15.98 mmol; 47 %)

**$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_1$**  (185.18)

**Analyse** [%]: Ber.: C: 51.89 H: 5.99 N: 7.56

Gef.: C: 50.73 H: 5.90 N: 7.66



**IR** (Film): 2958 (w)  $\nu(\text{C-H, aliph.})$ , 2244 (w)  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ , 1735 (s)  $\nu(\text{C=O})$ , 1437 (m), 1418 (m)  $\delta(\text{CH}_3/\text{CH}_2)$ , 1384 (m)  $\delta(\text{CH}_3)$ , 1236 (m), 1159 (m)  $\nu(\text{C-O}) \text{ cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (360 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.78$  (s, 6 H, Me), 3.56 (t,  $^3J = 7.3$  Hz, 1 H,  $\text{HC}(\text{CO}_2\text{Me})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ ), 2.52 (t,  $^3J = 7.3$  Hz, 2 H,  $\text{HC}(\text{CO}_2\text{Me})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ ), 2.26 (q,  $^3J = 7.3$  Hz, 2 H,  $\text{HC}(\text{CO}_2\text{Me})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 168.5$  (s, C=O) (überlappend), 118.5 (s, CN), 52.9 (s, Me), 49.8 (s,  $\text{HC}(\text{CO}_2\text{Me})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ ), 24.5 (s,  $\text{HC}(\text{CO}_2\text{Me})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ ), 15.1 (s,  $\text{HC}(\text{CO}_2\text{Me})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ ) ppm.

**EI-MS** (m/z, (%)): 186 (1)  $[\text{M}^+]$ , 154 (58)  $[\text{M}-\text{CH}_4\text{O}^+]$ , 132 (43)  $[\text{M}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}^+]$ , 101 (44)  $[\text{M}-\{(\text{COOCH}_3)(\text{CN})\}^+]$ , 59 (41)  $[\text{COOCH}_3^+]$ , 55 (100)  $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}^+]$ .

### 7.12 Darstellung von (E)-1-Acetoxy-4-chloro-2-buten (12a) [97]

Zu 8.45 ml (10.0 g, 0.08 mol) (E)-1,4-Dichloro-2-buten werden 6.5 g (0.08 mol) wasserfreies Natriumacetat gegeben und die erhaltene Suspension mit 20 ml (19.05 g, 0.32 mol) Eisessig versetzt. Es bildet sich eine weißes, zähes Gemisch, das beim Erhitzen flüssig wird. Man erhitzt die Mischung unter Rückfluß (160 °C) für 5 h. Anschließend wird die Lösung mit 50 ml Diethylether verdünnt und mit Wasser (6 x 50 ml) gewaschen. Man trocknet die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat und entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Zurück bleibt ein braunes Öl, das säulenchromatographisch aufgearbeitet wird (Kieselgel 60, Laufmittel: Hexan-Ethylacetat 7 : 2; Säulenmaße: H = 30 cm, D = 12 cm). Das Produkt **12a** wird als erste Fraktion von der Säule eluiert und bildet nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer ein farbloses Öl. Die Auftrennung der Fraktionen wird mittels DC verfolgt (Kieselgel 60 F<sub>254</sub> DC-Folie; Eluent: Hexan-Ethylacetat 7 : 2;  $R_f(\text{Produkt}) = 0.39$ ;  $R_f(\text{Nebenprodukt}) = 0.16$ ).

**Ausbeute:** 4.68 g (0.032 mol, 40 %)



**$\text{C}_6\text{H}_9\text{ClO}_2$**  (148.59)

**IR** (Film): 3023 (w)  $\nu(\text{C-H, vinyl.})$ , 2953 (w)  $\nu(\text{C-H, aliph.})$ , 1743 (s)  $\nu(\text{C=O})$ , 1676 (w)  $\nu(\text{C=C})$ , 1444 (m)  $\delta(\text{CH}_3/\text{CH}_2)$ , 1230 (s)  $\nu(\text{C-O})$ , 969 (m)  $\delta(\text{CH})$ , 687 (w)  $\nu(\text{C-Cl}) \text{ cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (360 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.90$  (m, 2 H, CH=CH), 4.57 (d, 2 H,  $^3J = 5.1$  Hz,  $\text{CH}_2\text{OAc}$ ), 4.06 (d, 2 H,  $^3J = 4.9$  Hz,  $\text{ClCH}_2$ ), 2.09 (s, 3H, OAc) ppm.

## 7. Experimenteller Teil

---

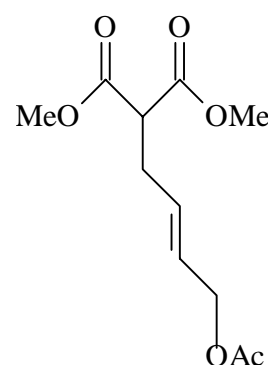
$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 170.38$  (s, C=O), 129.62 (s, CH=CHCH<sub>2</sub>OAc), 128.54 (s, ClCH<sub>2</sub>CH=CH), 63.54 (s, CH<sub>2</sub>OAc), 43.97 (s, ClCH<sub>2</sub>), 20.80 (Me) ppm.

### 7.13 Darstellung von (E)-1-Acetoxy-5-dimethoxycarbonyl-2-penten (**12b**)<sup>[37]</sup>

Zu einer Suspension aus 120 mg (7.46 mmol) Natriumhydrid und 6 ml THF werden 462 mg (3.50 mmol) Dimethylmalonat gelöst in 15 ml THF langsam zugetropft und für 20 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend erfolgt Zugabe von 19 mg (0.085 mmol, 4 %) Pd(OAc)<sub>2</sub> und 55 mg (0.21 mmol, 12 %) PPh<sub>3</sub>, wobei sich die Lösung dunkelbraun färbt. Die Reaktionsmischung wird für 20 min bei Raumtemperatur gerührt, dann erfolgt Zugabe von 780 mg (5.25 mmol) (E)-1-Acetoxy-4-chloro-2-buten (**12a**). Man rührt die Lösung für weitere 2 h, fügt dann 50 ml gesättigte Natriumchlorid-Lösung und 50 ml Diethylether hinzu und trennt beide Phasen voneinander. Die wäßrige Phase wird nochmals mit Diethylether (3 x 50 ml) extrahiert. Anschließend werden die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung (3 x 40 ml) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingengt. Das braune Rohprodukt wird mittels Säulenchromatographie gereinigt (Kieselgel 60, Eluent: Pentan-Diethylether 2 : 1; Säulenmaße: H = 33 cm, D = 11 cm). Das Produkt **12b** wird als letzte Fraktion von der Säule eluiert und bildet nach dem Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer ein gelbes Öl. Die Auftrennung der Fraktionen wird mittels DC verfolgt (Kieselgel 60; Detektion: Iod-Kammer; Laufmittel: Pentan-Diethylether 2 : 1; R<sub>f</sub>(Produkt) = 0.32).

**Ausbeute:** 607 mg (2.49 mmol, 71 %)

**C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>** (244.25)



**IR** (Film): 3010 (w)  $\nu$ (C-H, vinyl.), 2956 (w)  $\nu$ (C-H, aliph.), 1737 (s)  $\nu$ (C=O), 1438 (m)  $\delta$ (CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>), 1235 (s)  $\nu$ (C-O), 972 (m)  $\delta$ (CH) cm<sup>-1</sup>.

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 5.70 (m, 2 H, CH=CH), 4.50 (d, 2 H,  $^3\text{J} = 4.7$  Hz, CH<sub>2</sub>OAc), 3.74 (s, 6H, 2 x CH<sub>3</sub>), 3.46 (t, 1 H,  $^3\text{J} = 7.52$  Hz, HC(CO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.66 (dd, 2 H,  $^3\text{J} = 7.26$  Hz,  $^3\text{J} = 5.46$  Hz, HC(CO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 170.86, 169.10$  (s, C=O), 130.67, 127.29 (s, CH=CH), 129.06, 128.82 (s, CH=CH, Z-Isomer), 64.48 (s,  $\text{CH}_2\text{OAc}$ ), 52.58 (s,  $\text{CH}_3$ ), 51.27 (s,  $\text{HC}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$ ), 35.68 (s, Z-Isomer), 31.44 (s,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}$ ), 20.94 (s, OAc) ppm.

**EI-MS** (m/z, (%)): 201 (2) [ $\text{M}-\text{CH}_3\text{O}^+$ ], 185 (11) [ $\text{M}-\text{COOMe}^+$ ], 184 (25) [ $\text{M}-\text{CH}_3\text{COOH}^+$ ], 171 (25) [ $\text{M}-\text{CH}_2\text{COOMe}^+$ ], 132 (49) [ $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2^+$ ], 125 (45) [ $\text{M}-\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4^+$ ], 113 (22) [ $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OAc}^+$ ], 59 (100) [ $\text{COOMe}^+$ ].

#### 7.14 Darstellung der zweifach nukleophil addierten Komplexe 4a und 4b in einer Eintopfreaktion

76 mg (0.183 mmol) [ $\text{CpRu}(\eta^6\text{-C}_8\text{H}_8)][\text{PF}_6]$  (**1a**) werden in 20 ml Dichlormethan gelöst und nacheinander mit 242 mg (1.831 mmol) Dimethylmalonat und 35  $\mu\text{l}$ , 32 mg (0.278 mmol) N, N, N', N'-Tetramethylguanidin versetzt. Die Reaktionsmischung wird für 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Lösung auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlt, mit 0.06 ml einer Lösung von Tetrafluoroborsäure in Diethylether versetzt und für 1 h 30 bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt. Nach dem Erwärmen der Lösung auf Raumtemperatur erfolgt Zugabe von 157  $\mu\text{l}$ , 144 mg (1.250 mmol) N, N, N', N'-Tetramethylguanidin und Rühren der Mischung bei Raumtemperatur für 19 Stunden. Die Aufarbeitung erfolgt entsprechend der einfachen Darstellung zweifach nukleophil addierter Komplexe (s. Kapitel 7.4).

**Ausbeute:** 48 mg (0.090 mmol; 49 %)

385 mg (1.040 mmol) [ $\text{CpFe}(\eta^6\text{-C}_8\text{H}_8)][\text{PF}_6]$  (**1c**) werden in 40 ml Dichlormethan gelöst und nacheinander mit 1.28 g (9.683 mmol) Dimethylmalonat und 266  $\mu\text{l}$ , 245 mg (2.127 mmol) N, N, N', N'-Tetramethylguanidin versetzt. Die Reaktionsmischung wird für 13 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Lösung auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlt, mit 0.51 ml einer Lösung von Tetrafluoroborsäure in Diethylether versetzt und für 30 min bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt. Nach dem Erwärmen der Lösung auf Raumtemperatur erfolgt Zugabe von 510  $\mu\text{l}$ , 469 mg (4.076 mmol) N, N, N', N'-Tetramethylguanidin und Rühren der Mischung bei Raumtemperatur für 18 Stunden. Die Aufarbeitung erfolgt entsprechend der einfachen Darstellung zweifach nukleophil addierter Komplexe (s. Kapitel 7.4).

**Ausbeute:** 325 mg (0.666 mmol; 64 %)

## 7. Experimenteller Teil

---

### 7.15 Sicherheitsdaten verwendeter Chemikalien

Aceton	R: 11 S: 9-16-23.2-33	<b>F</b>
Acetonitril	R: 11-23/24/25 S: 16-27-44	<b>F T</b>
p-Benzochinon	R: 23/25-36/37/38 S: 26-28.1-45	<b>T</b>
3-Brompropionsäureethylester	R: 10-36/37/38 S: 26	<b>Xi</b>
1,3-Cyclooctadien	R: 10	
1,3,5,7-Cyclooctatetraen	R: 10-36/37/38	<b>Xi</b>
(E)-1,4-Dichlor-2-buten	R: 45-E 24/25-E 26-34 S: 53-45	<b>T+ C</b>
Dichlormethan	R: 40 S: 23.2-24/25-36/37	<b>Xn</b>
Diethylether	R: 12-19 S: 9-16-29-33	<b>F+</b>
Eisenpentacarbonyl	R: 1-23/25-26 S: 16-36/37/39-45	<b>F T</b>
Essigsäure (100%)	R: 10-35 S: 23.2-26-45	<b>C</b>
Ethylacetat	R: 11 S: 16-23.2-29-33	<b>F</b>
n-Hexan	R: 11-48-20 S: 9-16-24/25-29-51	<b>F Xn</b>
Kupfercyanid	R: 26/27/28-32 S: 7-28.1-29-45	<b>T+</b>
Lithium	R: 14/15-34 S: 8-43.7-45	<b>F C</b>
Lithiumchlorid	R: 22-36/38	<b>Xn</b>



Natriumhydrid	R: 15-34 S: 7/8-26-36/37/39-43.6-45	<b>C F</b>
Palladium(II)chlorid	R: 34 S: 26-36/37/39-45	<b>C</b>
n-Pentan	R: 11 S: 9-16-29-33	<b>F</b>
Perchlorsäure	R: 5-8-35 S: 23.2-26-36/37/39-45	<b>O C</b>
Phenyldimethylchlorsilan	R: 34 S: 23-28A	<b>C</b>
Tetrafluoroborsäure	R: 34 S: 26-27-36/37/39-45	<b>C</b>
Tetrahydrofuran	R: 11-19-36/37 S: 16-29-33	<b>F Xi</b>
Tetramethylguanidin	R: 10-22-34 S: 26-36/37/39-45	<b>C</b>
Toluol	R: 11-20 S: 16-25-29-33	<b>F Xn</b>
Trifluoressigsäure	R: 20-35 S: 9-26-27-28.1-45	<b>C</b>
Trifluoressigsäureanhydrid	R: 35 S: 23.2-26-28.6-36/37/39-45	<b>C</b>
Triphenylphosphin	R: 43-48/20/22-50-53 S: 22-24-37	<b>Xi N</b>
Trityliumtetrafluoroborat	R: 34 S: 26-36/37/39-45	<b>C</b>

**Entsorgung:**

Die metallfreien organischen Lösungsmittel wurden getrennt nach halogenhaltig und halogenfrei in lösungsmittelbeständigen, bruch sicheren Gebinden mit einem maximalen Volumen von 5 l gesammelt. Anorganische Rückstände wurden mit Wasserstoffperoxid/Schwefelsäure-Gemischen oxidiert und als metallhaltige wässrige Lösung gesammelt.

### 8. Literaturverzeichnis

#### 1. Einleitung

- [1] N. Petasis, M. A. Patane, *Tetrahedron*, **1992**, 48, 5757-5821
- [2] E. Ayanoglu, T. Gebreyesus, C. M. Beechan, C. Djerassi, *Tetrahedron*, **1972**, 35, 1035-1039
- [3] P. A. Wender, N. C. Ihle, C. R. D. Correia, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 5904-5906
- [4] a) G. Majetich, D. Lowery, V. Khetani, J-S. Song, K. Hull, C. Ringold, *J. Org. Chem.*, **1991**, 56, 3988-4001, b) G. Majetich, D. Lowery, V. Khetani, *Tetrahedron Lett.*, **1990**, 31, 55-58
- [5] C. Tringali, G. Oriente, M. Piatelli, C. Geraci, G. Nicolosi, E. Breitmeier, *Can. J. Chem.*, **1988**, 66, 2799-2802
- [6] B. Schneider, *Dtsch. Apoth. Ztg.*, **1994**, 36, 3389-3400
- [7] K. D. Barrow, D. H. R. Barton, E. Chain, U. F. W. Ohnsorge, R. P. Sharma, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans. I*, **1973**, 1590-1599
- [8] I. Wahlberg, A.-M. Eklund, T. Nishida, C. R. Enzell, *Tetrahedron Lett.*, **1983**, 24, 843-846
- [9] P. A. Wender, N. F. Badham, S. P. Conway, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 2755-2758
- [10] a) D. Frohe, H. J. Pfänder, *Giftpflanzen*, 4. Aufl., Wissenschaftl. Verlagsgesellschaft Stuttgart, **1997**, 383-386, b) G. Habermehl, P. Ziemer, *Giftpflanzen und ihre Wirkstoffe*, 2. Aufl., Springer Verlag, **1999**, 15-18
- [11] J. P. Snyder, M. Wang, B. Cornett, J. Nettles, D. C. Liotta, *J. Org. Chem.*, **2000**, 65, 1059-1068
- [12] K. C. Nicolau, D. Hepworth, N. P. King, M. R. V. Finlay, *Pure Appl. Chem.*, **1999**, 71, 989-997
- [13] D. Schinzer in *Highlights of Organic Synthesis II*, Verlag Chemie, Weinheim, **1995**, 335-347
- [14] E. Breitmaier, *Terpene*, 1. Aufl., Verlag Teubner, Stuttgart, **1999**
- [15] J. J. Masters, J. T. Link, L. B. Snyder, W. B. Young, S. J. Daishefsky, *Angew. Chem.*, **1995**, 107, 1886-1888
- [16] Hamburger Abendblatt, 4.4.2000
- [17] L. A. Paquette, *Tetrahedron*, **1975**, 31, 2855-2883

- [18] a) N. S. Zefirov, V. I. Sokolov, *Rus. Chem. Rev.*, **1967**, 36, 87-100, b) Y. I. Gol'dfarb, L. I. Belen'kit, *ibid.*, **1960**, 29, 213-235, c) P. B. D. de la Mare, W. Klyne, *Prog. Stereochem.*, **1962**, 3, 202-263
- [19] E. L. Eliel, S. H. Wilen, *Stereochemistry of Organic Compounds*, 1. Aufl., Wiley-Interscience, New York, **1994**, 677
- [20] a) G. Mehta, V. Singh, *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 881-930, b) T. Oishi, Y. Ohtsuka, *Studies in Natural Products Chemistry*, Vol. 3, A. Rahman (ed.), Elsevier, Amsterdam, **1989**, 73-115
- [21] a) K. C. Nicolaou, et al., *Nature*, **1994**, 367, 630-634, b) R. A. Holton, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 1597-1598, c) R. A. Holton, et al., *ibid.*, **1994**, 116, 1599-1600
- [22] a) K. Sakan, D. A. Smith, S. A. Babirad, F. R. Fronczek, K. N. Houk, *J. Org. Chem.*, **1991**, 56, 2311-2317, b) K. Sakan, D. A. Smith, *Tetrahedron Lett.*, **1984**, 25, 2081-2084
- [23] F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Organische Chemie*, 1. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, **1995**
- [24] a) R. C. Gadwood, R. M. Lett, J. E. Wissinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 6343-6350, b) R. C. Gadwood, R. M. Lett, J. E. Wissinger, *ibid.*, **1984**, 106, 3869-3870
- [25] C. W. Ellwood, G. Pattenden, *Tetrahedron Lett.*, **1991**, 32, 1591-1593
- [26] G. A. Molander, J. A. McKie, *J. Org. Chem.*, **1994**, 59, 3186-3192
- [27] L. S. Hegedus, *Organische Synthese mit Übergangsmetallen*, 1. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, **1995**
- [28] A. J. Pearson, *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 4, Pergamon Press, Oxford, **1991**, 663-714
- [29] F. J. McQuillin, D. G. Parker, G. R. Stephenson, *Transition Metal Organometallics for Organic Synthesis*, Cambridge University Press, **1991**
- [30] A. J. Pearson, T. Ray, *Tetrahedron Lett.*, **1985**, 26, 2981-2984
- [31] a) S. G. Davies, M. L. H. Green, D. M. P. Mingos, *Tetrahedron*, **1978**, 34, 3047-3077, b) P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, Oxford University Press, Mill Valley, California, **1987**, c) Ch. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, 3. Aufl., Verlag Teubner, Stuttgart, **1993**
- [32] a) G. I. Fray, R. G. Saxton, *The Chemistry of Cyclooctatetraene and its Derivatives*, Cambridge University Press, **1978**, b) G. Schröder, *Cyclooctatetraen*, Verlag Chemie, Weinheim, **1965**

- [33] 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**
- [34] 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**

### 2. Kapitel

- [35] M. Kröner, *Chem. Ber.*, **1967**, 100, 3162-3171
- [36] A. J. Pearson, *Pure Appl. Chem.*, **1983**, 55, 1767-1779
- [37] O. Reimelt, *Diplomarbeit*, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg, **1998**
- [38] H. C. Brussard, *Diplomarbeit*, Universität Nijmegen, **1990**
- [39] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 3. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1992**
- [40] a) D. A. Sweigart, E. D. Honig, L. A. P. Kane-Maguire, *Chem. Rev.*, **1984**, 6, 525-543, b) D. Pike, D. A. Sweigart, *Synlett*, **1990**, 565-590, c) E. D. Honig, M. Quin-jin, W. T. Robinson, P. G. Williard, D. A. Sweigart, *Organometallics*, **1985**, 4, 871-877
- [41] N. Krause, *Metallorganische Chemie*, 1. Aufl., Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford, **1996**
- [42] H. F. Ebel, *Die Acidität der CH-Säuren*, 1. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1969**
- [43] Eisen: a) G. E. Herberich, W. Klein, *Chem. Ber.*, **1989**, 122, 2125-2128; Ruthenium: b) H. Gleiter, I. Hyla-Kryspin, M. L. Ziegler, G. Sergeson, *Organometallics*, **1989**, 8, 298-306
- [44] S. Hansson, J. F. Miller, L. S. Liebeskind, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 9660-9661
- [45] M. Green, S. Greenfield, M. Kersting, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1985**, 18-20
- [46] Ch. Elschenbroich, J. Koch, J. Schneider, B. Spangenberg, P. Schiess, *J. Organomet. Chem.*, **1986**, 317, 41-54
- [47] a) Y. Shvo, E. Hazum, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1974**, 336-337, b) H.-J. Knölker, R. Boese, K. Hartmann, *Angew. Chem.*, **1989**, 12, 1745-1747
- [48] C. H. Mauldin, E. R. Biehl, P. C. Reeves, *Tetrahedron Lett.*, **1972**, 29, 2955-2958
- [49] A. R. Pape, K. P. Kaliappan, E. P. Kündig, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 2917-2940
- [50] S. G. Davies, *Organotransition Metal Chemistry: Applications to Organic Synthesis*, 1. Aufl., Pergamon Press, **1982**

- [51] M. F. Semmelhack, H. T. Hall, R. Farina, M. Yoshifuji, G. Clark, T. Bargar, K. Hirotsu, J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 3535-3544
- [52] Merck, Chemikalienkatalog **2000**, Merck AG Darmstadt
- [53] T. P. Gill, K. R. Mann, *Inorg. Chem.*, **1983**, *22*, 1986-1991
- [54] H.-J. Knölker, H. Goesmann, R. Klauss, *Angew. Chem.*, **1999**, *111*, 727-731
- [55] M. Jänicke, H.-U. Hund, H. Berke, *Chem. Ber.*, **1991**, *124*, 719-724
- [56] a) N. Hanold, H. Meier, *Chem. Ber.*, **1985**, *118*, 198-209, b) M. Apparù, M. Barrelle, *Tetrahedron*, **1978**, *34*, 1541-1546, c) A. M. Ross, T. M. Pohl, K. Piazza, M. Thomas, B. Fox, D. L. Whalen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 1658-1665
- [57] J. W. Smith, *The Chemistry of the Amino Group*, S. Patai (ed.), Wiley-Interscience, **1968**, 179-180
- [58] T. Isobe, K. Fukuda, T. Ishikawa, *Tetrahedron Asym.*, **1998**, *9*, 1729-1735

### 3. Kapitel

- [59] a) A. J. Pearson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, **1980**, 400-405, b) A. J. Pearson, P. Ham, D. C. Rees, *ibid.*, **1982**, 489-497, c) A. J. Pearson, T. R. Perrior, *ibid.*, **1983**, 625-631, d) A. J. Pearson, T. R. Perrior, *J. Organomet. Chem.*, **1985**, *285*, 253-265, e) A. J. Pearson, *Acc. Chem. Res.*, **1980**, *13*, 463-469, f) A. J. Pearson, M. Chandler, *Tetrahedron Lett.*, **1980**, *21*, 3933-3936
- [60] a) M.-C. P. Yeh, C.-N. Chuang, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1994**, 703-704, b) M.-C. P. Yeh, B.-A. Sheu, H.-W. Fu, S.-I. Tau, L.-W. Chuang, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 5941-5952
- [61] K. Hörnfeldt, G. Antoni, B. Långström, *Chem. Scand.*, **1992**, *46*, 87-91
- [62] P. M. Maitlis, *Chem. Soc. Rev.*, **1981**, *10*, 1-48
- [63] J. Fuhrhop, G. Penzlin, *Organic Synthesis*, 1. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, **1983**, 9-14
- [64] J. C. Stowell, *Carbanions in Organic Synthesis*, 1. Aufl., Wiley-Interscience, New York, **1979**
- [65] M. L. Anderson, R. N. Hammer, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **1967**, *3*, 442-447
- [66] K. Peter, C. Vollhardt, *Organische Chemie*, 1. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, **1990**
- [67] G. P. Pollini, A. Barco, G. De Giulii, *Synthesis*, **1972**, 44
- [68] D. B. Whitney, J. P. Tam, R. B. Merrifield, *Tetrahedron*, **1984**, *40*, 4237-4244
- [69] L. A. Paquette, *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, Vol. 7, Wiley-Interscience, **1995**, 4815-4818
- [70] G. Siuzdak, *Mass Spectrometry for Biotechnology*, 1. Aufl., Academic Press, **1996**

## 8. Literaturverzeichnis

---

- [71] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 4. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1991**

### 4. Kapitel

- [72] J. Tsuji, *Reagents and Catalysis: Innovations in Organic Synthesis*, 1. Aufl., Wiley-Interscience, **1995**
- [73] J. E. Bäckvall, J. O. Vagberg, K. L. Granberg, *Tetrahedron Lett.*, **1989**, 30, 617-620
- [74] B. M. Trost, J. Cossy, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 6881-6882
- [75] J. E. Bäckvall, S. E. Byström, R. E. Nordberg, *J. Org. Chem.*, **1984**, 49, 4619-4631
- [76] a) J. E. Bäckvall, *Pure Appl. Chem.*, **1992**, 64, 429-437, b) J. E. Bäckvall, P. G. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 3683-3685
- [77] A. M. Castaño, J. E. Bäckvall, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 560-561
- [78] T. Laue, A. Plagens, *Namen- und Schlagwort-Reaktionen der Organischen Chemie*, 2. Aufl., Verlag Teubner, Stuttgart, **1995**
- [79] J. E. Bäckvall, K. L. Granberg, P. G. Andersson, R. Gatti, A. Gogoll, *J. Org. Chem.*, **1993**, 58, 5445-5451
- [80] F. Ozawa, A. Kubo, T. Hayashi, *Chem. Lett.*, **1992**, 2177-2180

### 5. Kapitel

- [81] L. A. P. Kane-Maguire, D. A. Sweigart, *Inorg. Chem.*, **1979**, 18, 700-706
- [82] L. S. Hegedus, *Comprehensive Organometallic Chemistry II – A Review of the Literature 1982-1994*, Vol. 12, Pergamon Press, Oxford, **1995**, 623-683
- [83] S. C. Chaffee, J. C. Sutton, C. S. Babbitt, J. T. Maeyer, K. A. Guy, R. D. Pike, *Organometallics*, **1998**, 17, 5586-5590
- [84] P. L. Pauson, J. A. Segal, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1975**, 2387-2392
- [85] T. A. Manuel, F. G. A. Stone, *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, 82, 366-372
- [86] a) G. Deganello, P. Uguagliati, *Inorg. Chim. Acta*, **1975**, 13, 247-289, b) G. A. Olah, G. Liang, S. Yu, *J. Org. Chem.*, **1977**, 42, 4262-4265, c) M. Brookhardt, E. R. Davis, D. L. Harris, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 7853-7858, d) A. Davison, W. McFarlane, L. Pratt, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 4821-4829
- [87] A. J. Deeming, S. S. Ullah, A. J. P. Domingos, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1974**, 2093-2104
- [88] A. Salzer, *Habilitationsschrift*, Zürich, **1982**
- [89] A. J. Pearson, S. Balasubramanian, K. Srinivasan, *Tetrahedron*, **1993**, 49, 5663-5672

### 7. Experimenteller Teil

- [90] G. A. Olah, J. J. Svoboda, J. A. Olah, *Synthesis*, **1972**, 544

- [91] a) R. A. Zelonka, M. C. Baird, *J. Organomet. Chem.*, **1972**, *44*, 383-389, b) T. A. Stephenson, D. A. Tochter, *Organomet. Syn.*, **1986**, *3*, 99-103
- [92] T. P. Gill, K. R. Mann, *Organometallics*, **1982**, *1*, 485-488
- [93] a) B. Steinmetz, W. A. Schenk, *Organomet.*, **1999**, *18*, 943-946, b) N. Oshima, H. Suzuki, Y. Moro-Oka, *Chem. Lett.*, **1984**, 1161-1164
- [94] W. A. Herrman, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, Vol. 8, Thieme Verlag, Stuttgart, **1997**, 18
- [95] J. Heck, W. Massa, *J. Organomet. Chem.*, **1989**, *376*, C15-C19
- [96] K. A. Parker, R. P. O'Fee, *J. Org. Chem.*, **1983**, *48*, 1547-1550
- [97] A. G. Tolstikov, M. S. Miftakhov, G. A. Tolstikov, L. V. Spirihin, L. M. Khalilov, A. A. Panasenko, *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)*, **1986**, *10*, 1875-1876 bzw. *Zh. Org. Khim.*, **1986**, *10*, 2092-2093

9. Anhang

9.1 Spektroskopischer Anhang

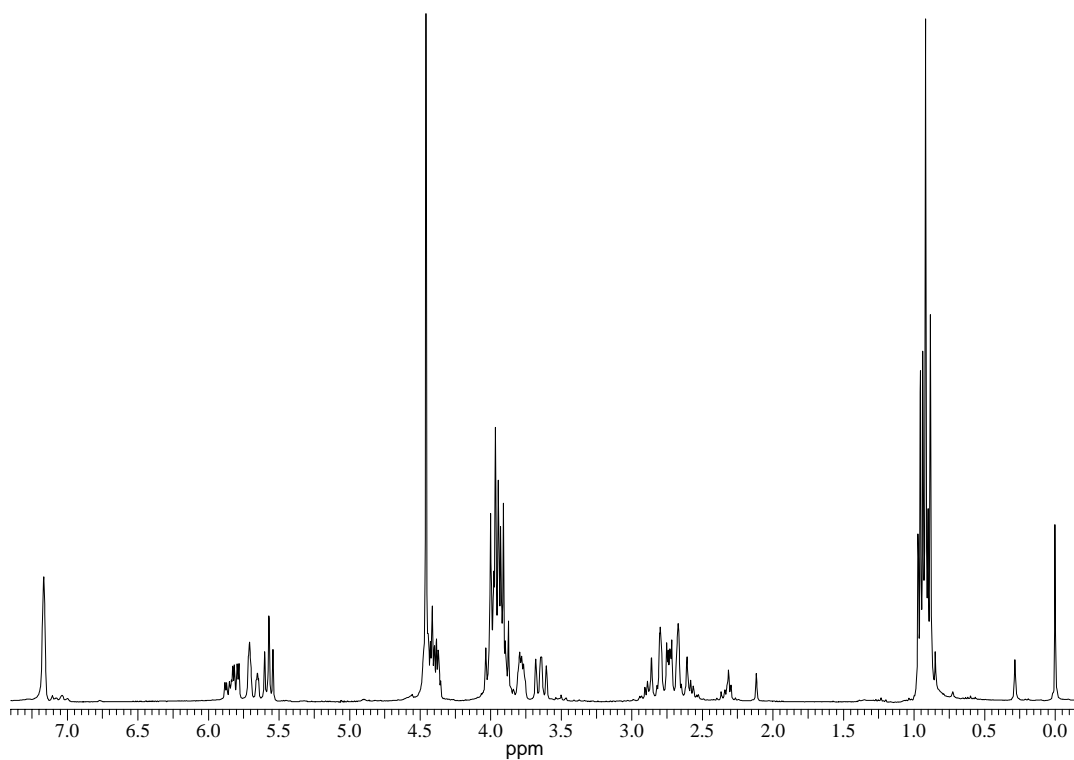


Abb. B-1: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Verbindung 2c in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (200 MHz)

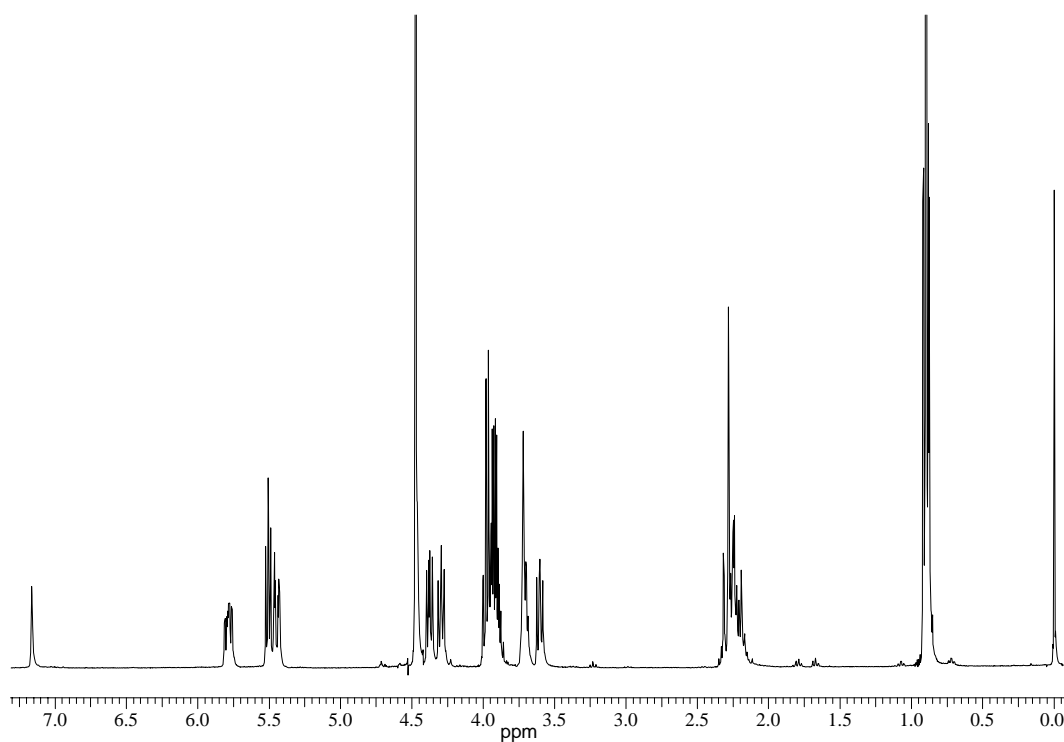


Abb. B-2: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Verbindung 2e in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (360 MHz)



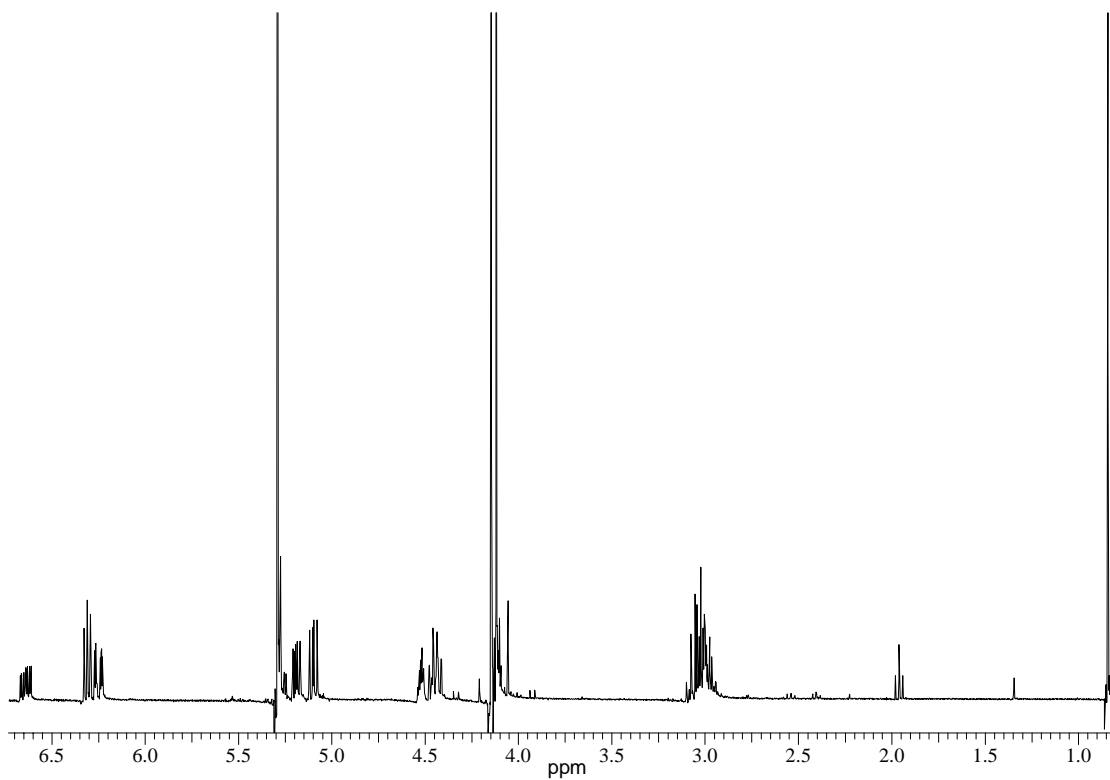


Abb. B-3:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung 2f in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (360 MHz)

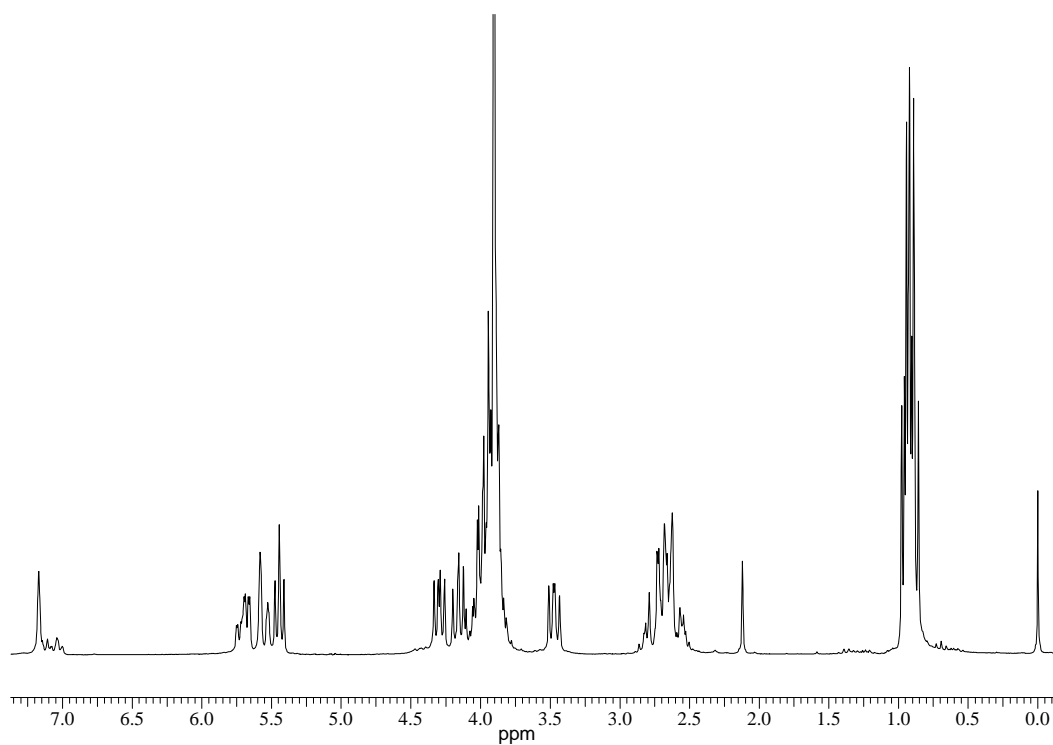
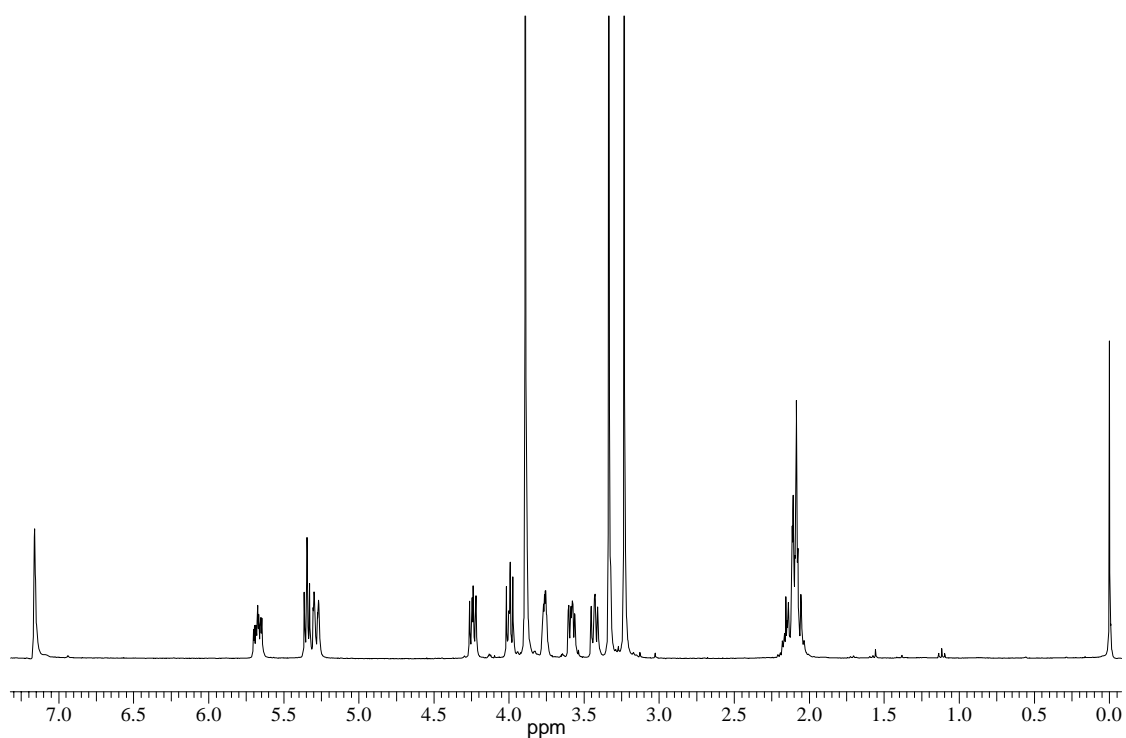
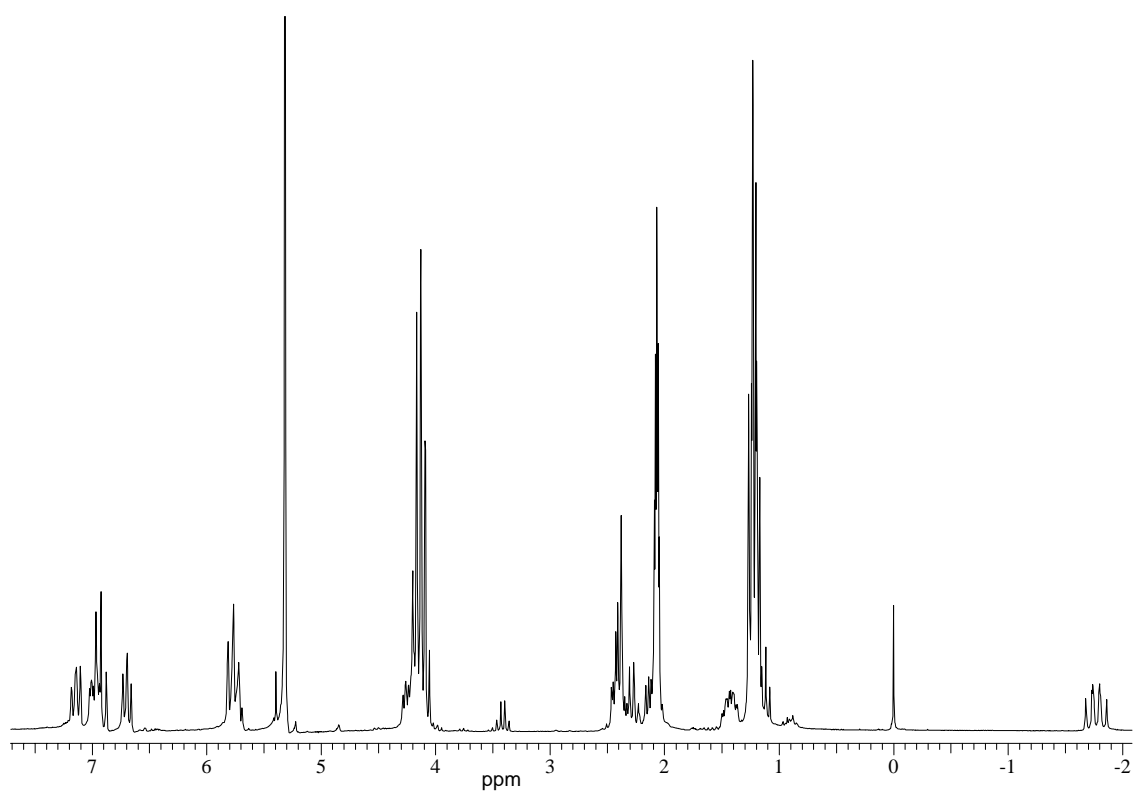


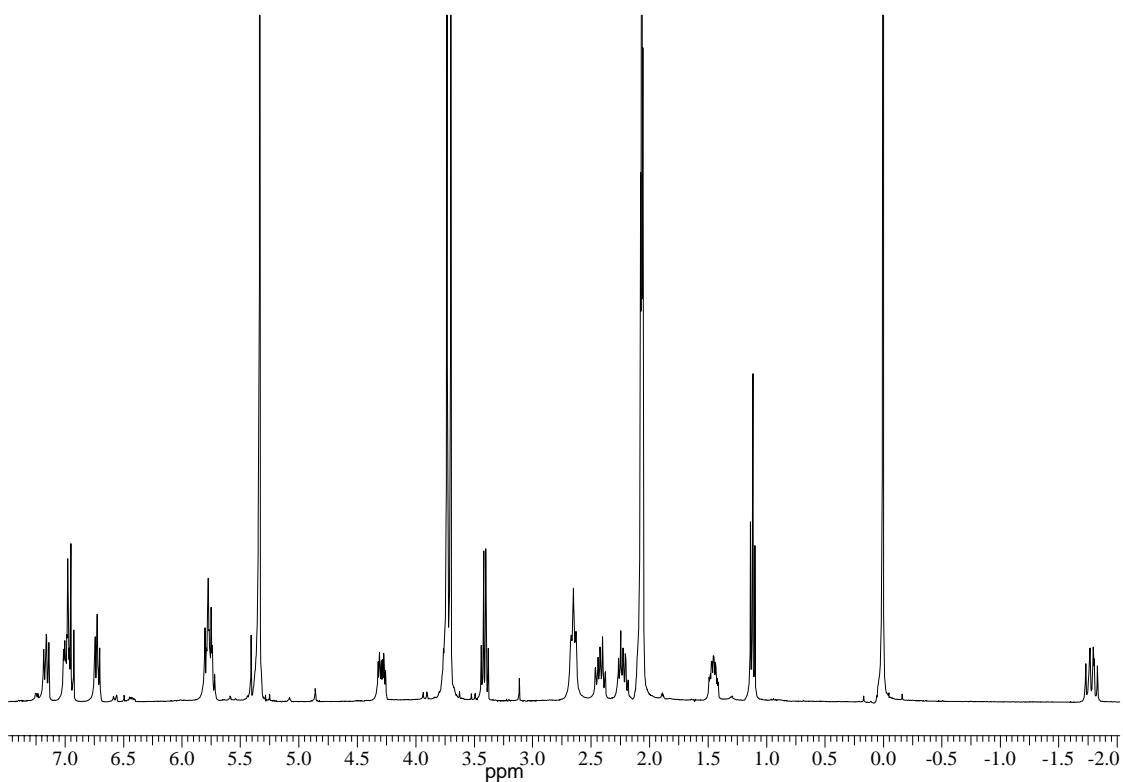
Abb. B-4:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung 2m in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (200 MHz)



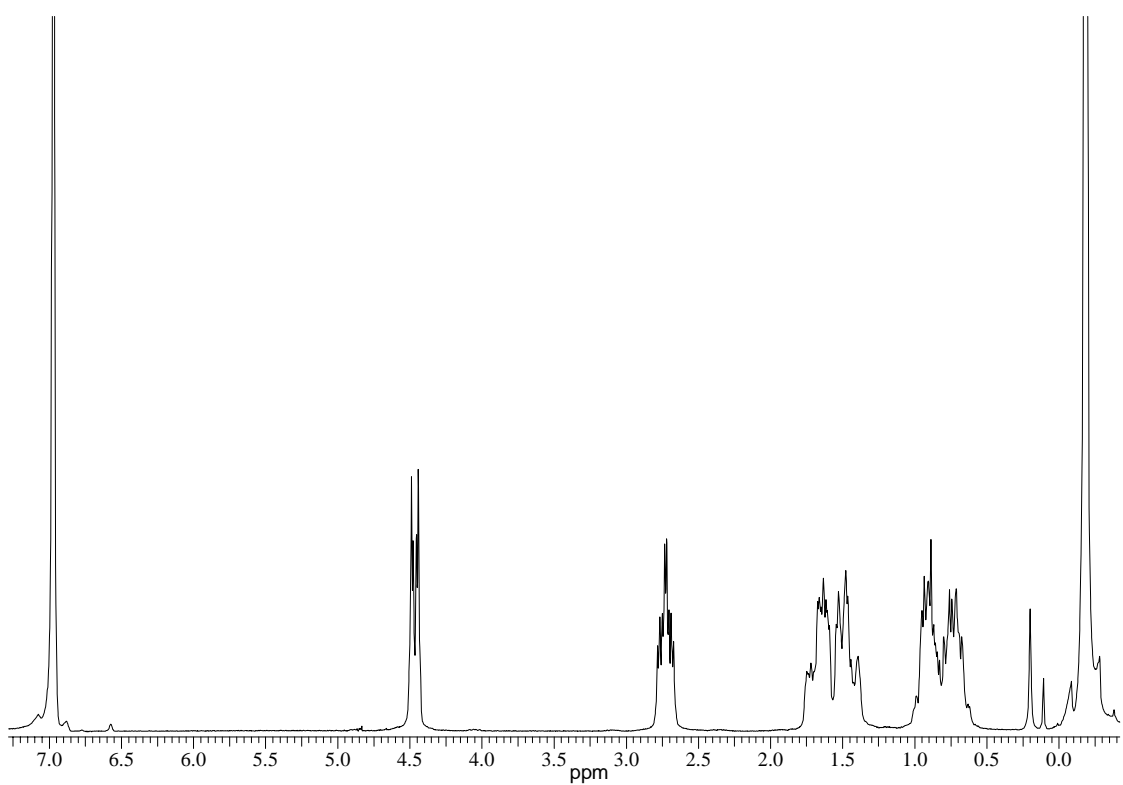
**Abb. B-5:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **2o** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (360 MHz)



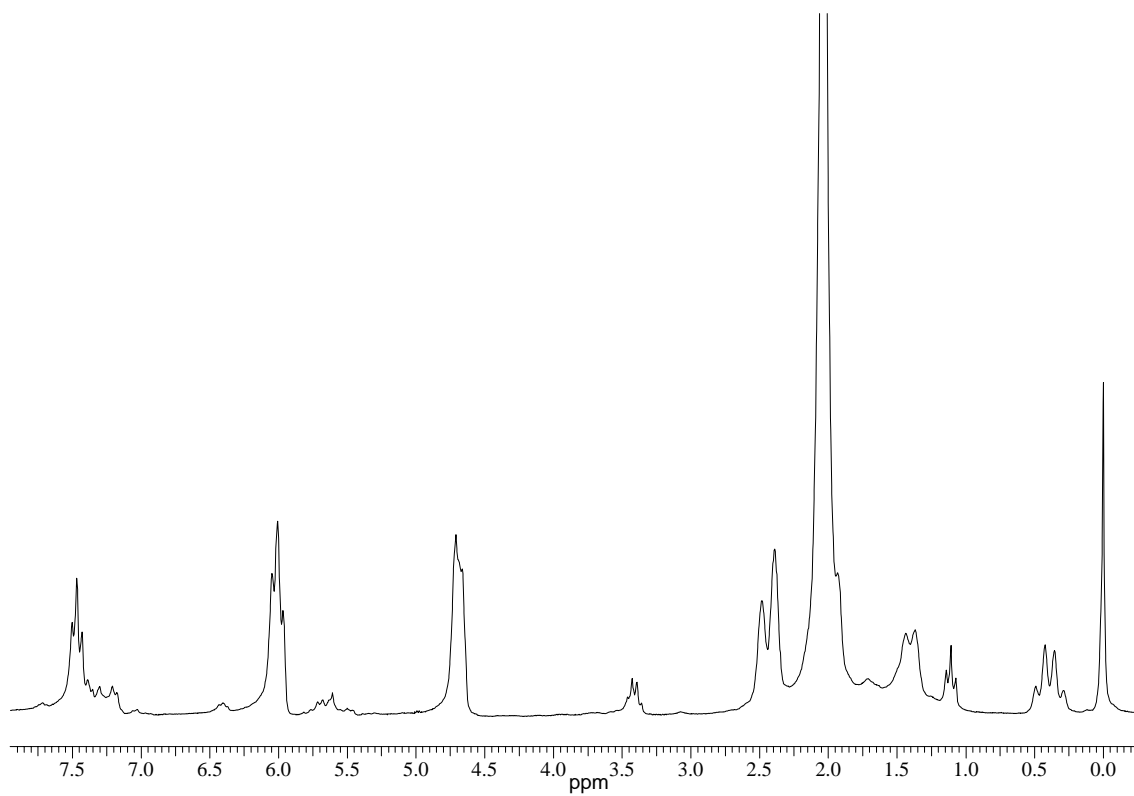
**Abb. B-6:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **3e** in Aceton- $\text{d}_6$  (200 MHz)



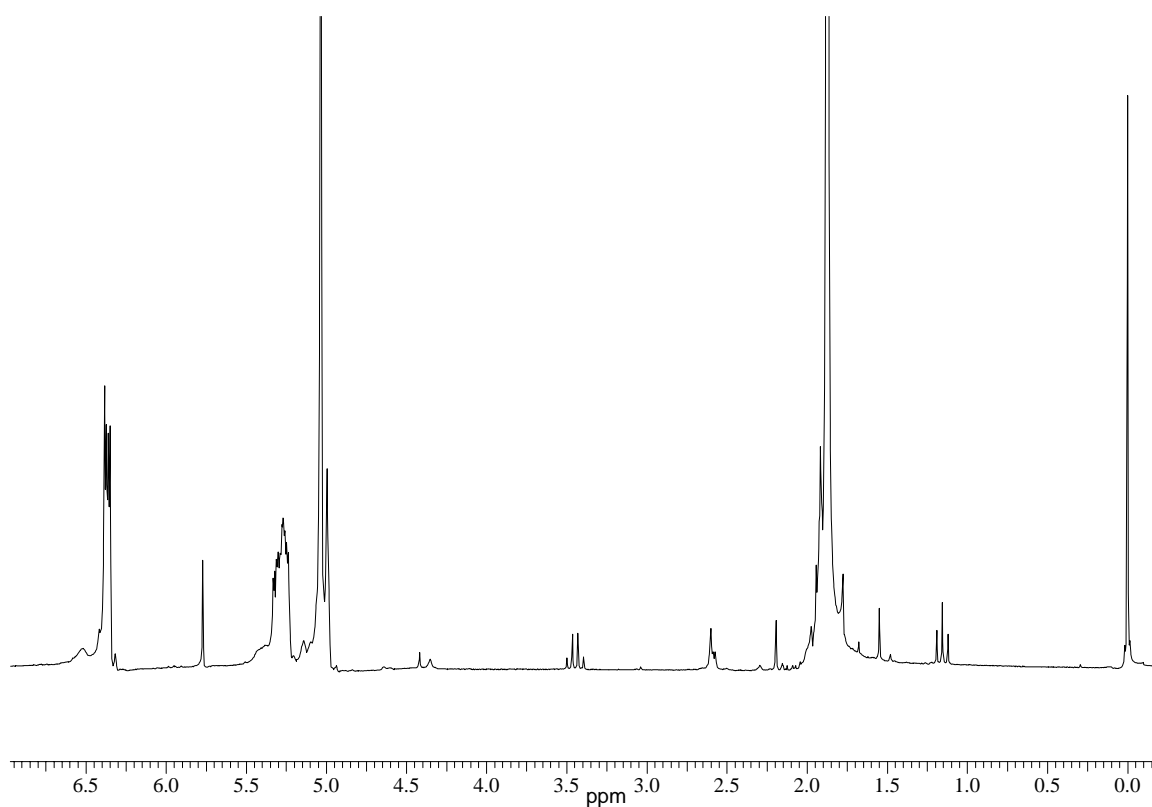
**Abb. B-7:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung 3h in Aceton- $\text{d}_6$  (360 MHz)



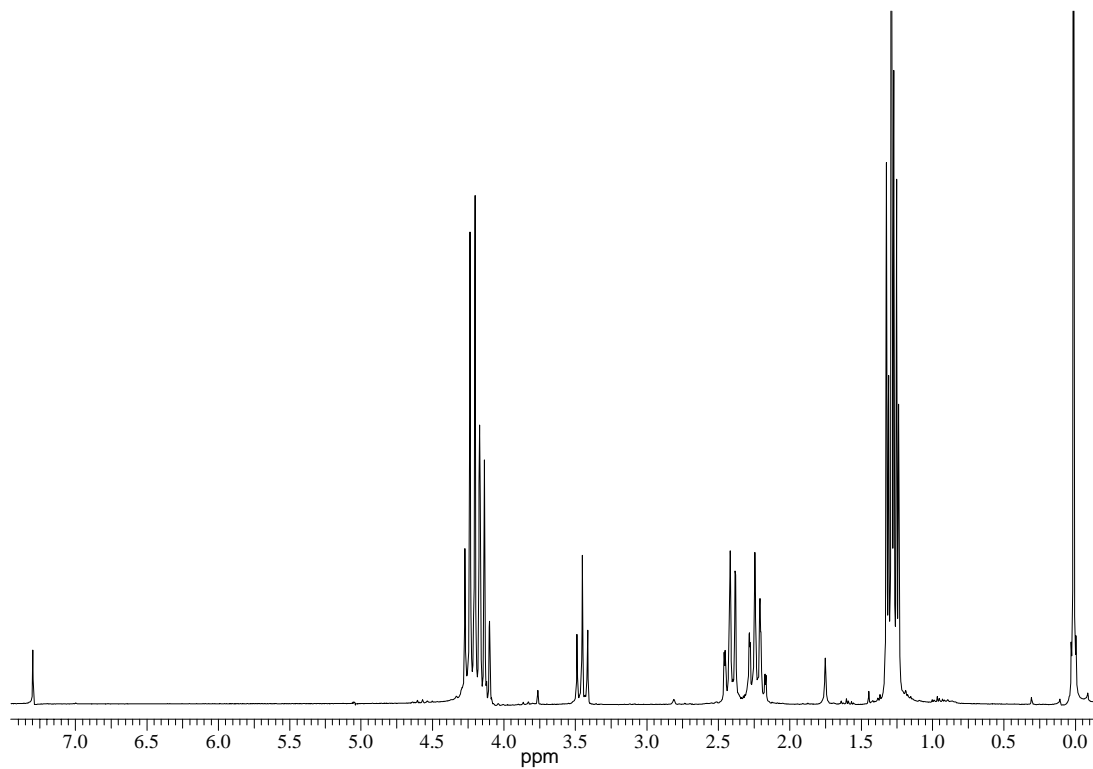
**Abb. B-8:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung 8a in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (200 MHz)



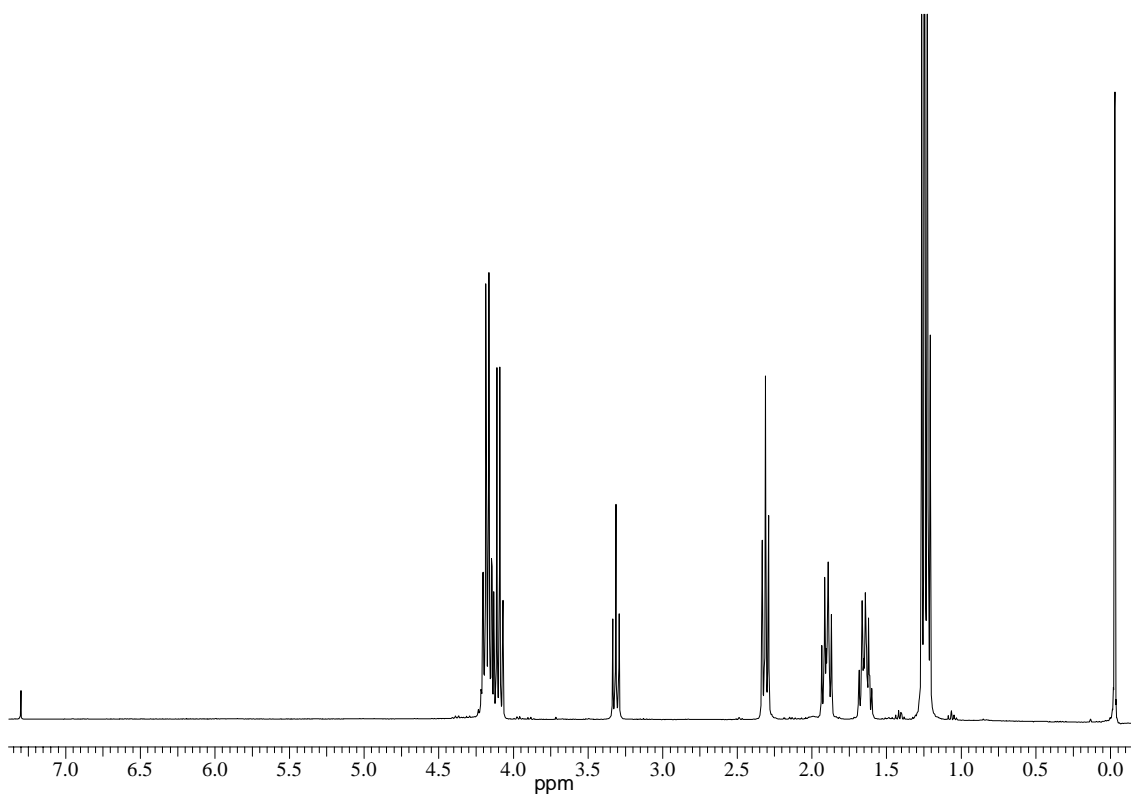
**Abb. B-9:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung 8b in Aceton- $\text{d}_6$  (200 MHz)



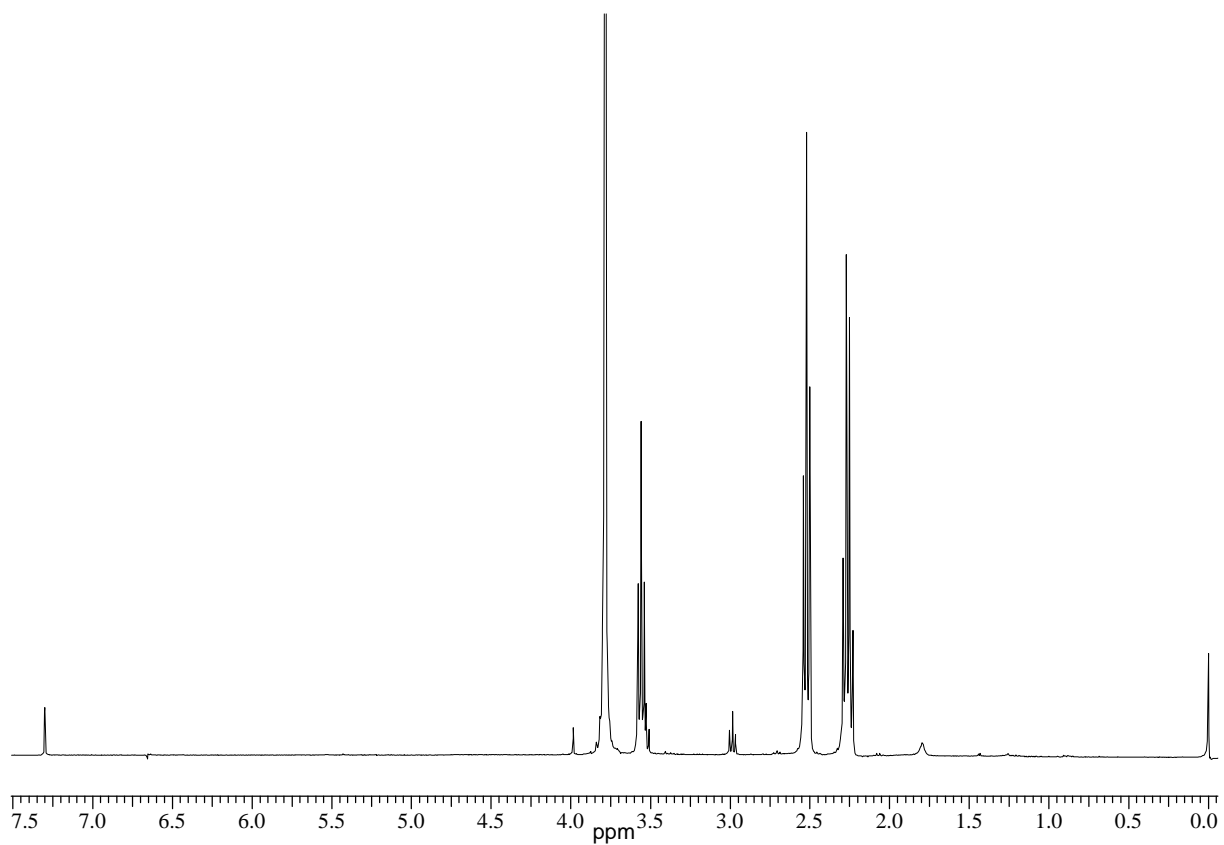
**Abb. B-10:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung 10a in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (200 MHz)



**Abb. B-11:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung 11a in  $\text{CDCl}_3$  (200 MHz)

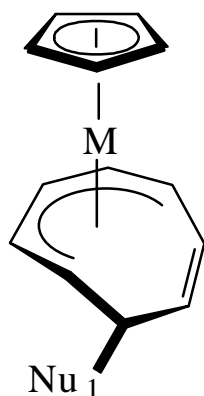


**Abb. B-12:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung 11b in  $\text{CDCl}_3$  (360 MHz)

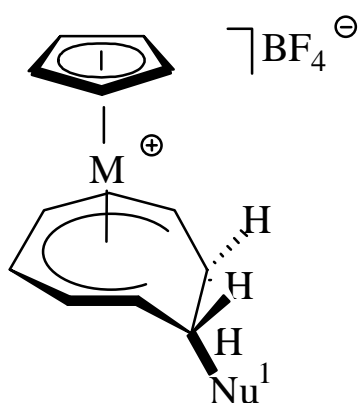


**Abb. B-13:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung 11c in  $\text{CDCl}_3$  (360 MHz)

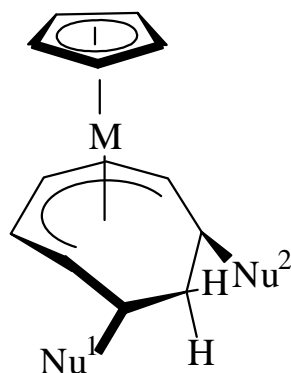
## 9.2 Übersicht der synthetisierten Verbindungen



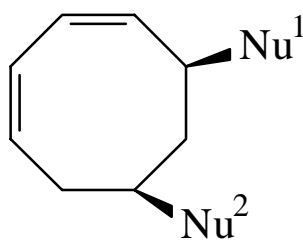
M	Nukleophil 1	
Ru	CH(CO <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub>	2a
Ru	CPh <sub>2</sub> CN	2b
Ru	C(CO <sub>2</sub> Et) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Et	2c
Ru	C(CO <sub>2</sub> Et) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> Et	2d
Ru	C(CO <sub>2</sub> Et) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CN	2e
Ru	C(CO <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CN	2f
Ru	C(Me)(CN)(CO <sub>2</sub> Me)	2g
Cp* <b>Ru</b>	C(CO <sub>2</sub> Et) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> Et	2h
Fe	CH(CO <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub>	2i
Fe	CEt(CO <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub>	2j
Fe	CH(CN) <sub>2</sub>	2k
Fe	CPh <sub>2</sub> CN	2l
Fe	C(CO <sub>2</sub> Et) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Et	2m
Fe	C(CO <sub>2</sub> Et) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> Et	2n
Fe	C(CO <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CN	2o
Fe	CH(COMe)(CO <sub>2</sub> Et)	2p



M	Nukleophil 1	
Ru	CH(CO <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub>	3a
Fe	CH(CO <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub>	3b
Fe	CEt(CO <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub>	3c
Fe	CPh <sub>2</sub> CN	3d
Fe	C(CO <sub>2</sub> Et) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Et	3e
Ru	C(CO <sub>2</sub> Et) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> Et	3f
Fe	C(CO <sub>2</sub> Et) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> Et	3g
Fe	C(CO <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CN	3h
Fe	(MeOC)CH(CO <sub>2</sub> Et)	3i

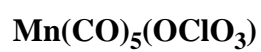
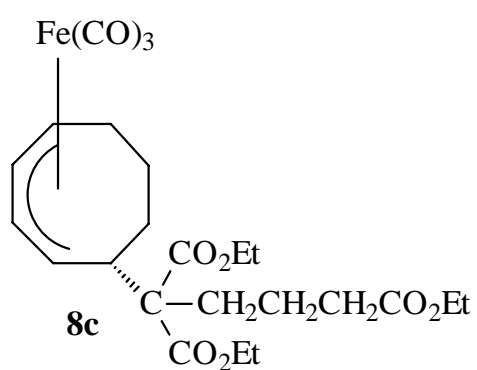
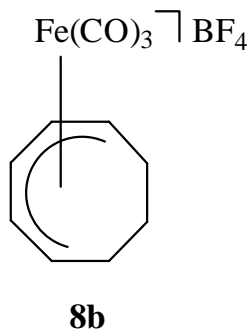
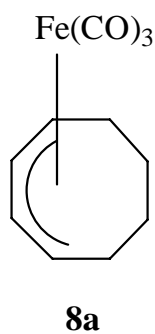


M	Nukleophil 1	Nukleophil 2	
<b>Ru</b>	CH(CO <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub>	CH(CO <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub>	<b>4a</b>
<b>Fe</b>	CH(CO <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub>	CH(CO <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub>	<b>4b</b>
<b>Ru</b>	CH(CO <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub>	C(CO <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> OAc	<b>4e</b>
<b>Fe</b>	CEt(CO <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub>	CH(CO <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub>	<b>4c</b>
<b>Fe</b>	CPh <sub>2</sub> CN	CPh <sub>2</sub> CN	<b>4d</b>
<b>Fe</b>	C(CO <sub>2</sub> Et) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> Et	NC(N(Me) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	<b>5a</b>
<b>Ru</b>	C(CO <sub>2</sub> Et) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> Et	NC(N(Me) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	<b>5b</b>
<b>Fe</b>	C(CO <sub>2</sub> Et) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Et	NC(N(Me) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	<b>5c</b>

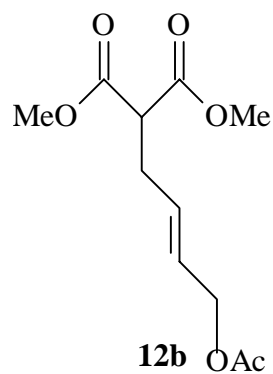
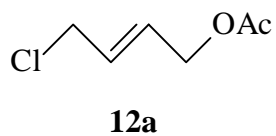
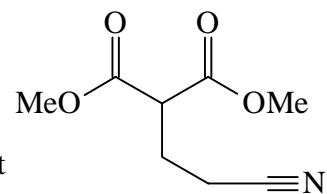
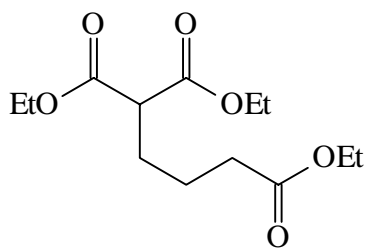
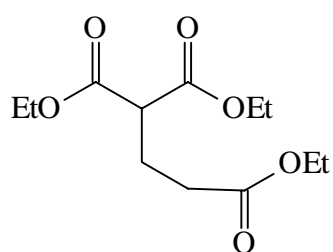
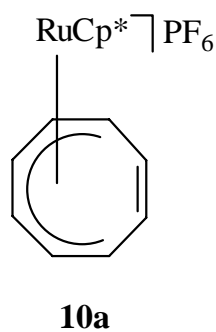


Nukleophil 1	Nukleophil 2	
CH(CO <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub>	CH(CO <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub>	<b>6a</b>
CEt(CO <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub>	CH(CO <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub>	<b>6b</b>
CPh <sub>2</sub> CN	CPh <sub>2</sub> CN	<b>6c</b>
C(CO <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> OAc	C(CO <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> OAc	<b>7a</b>
C(CO <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> SiMe <sub>2</sub> Ph	C(CO <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> SiMe <sub>2</sub> Ph	<b>7b</b>





**9a**





## Lebenslauf

### Persönliche Daten:

Name: Oliver Reimelt  
Geburtstag: 22.05.1969  
Geburtsort: Rotenburg / W.

### Schulausbildung:

1975-1979 Grundschule Rotenburg / W.  
1979-1988 Gymnasium Rotenburg / W.

### Wehrdienst:

01.04.1989-31.03.1991 Zeitsoldat in der Laufbahn als Reserveoffizier,  
Heeresfliegerstaffel 3, Rotenburg / W.

### Studium:

SS 1991-WS 1993 Grundstudium, Universität Hamburg  
01.12.1993 Vordiplom  
WS 1993-1998 Hauptstudium, Universität Hamburg  
Diplomarbeit „Stereoselektive Derivatisierungen von Cycloocta-  
tetraen-Ruthenium-Komplexen zur Darstellung von bicyclischen  
Grundkörpern für die Synthese cyclo-C<sub>8</sub>-terpenoide Verbindungen“  
angefertigt im Arbeitskreis von Prof. Dr. Jürgen Heck  
09.02.1998 Zuerkennung des Diploms  
1998-2001 Promotionsstudium Chemie im Arbeitskreis von Prof. Dr. Jürgen  
Heck, Universität Hamburg

### Auslandsaufenthalte:

Jan. 95-März 95 Praktikum (OC) im Department of Chemistry der University of  
Newcastle (England)  
Okt. 95-Dez. 95 Praktikum (AC) im Departamento de Química Orgánica e Inorgánica  
der Universidad de Oviedo (Spanien)

### Tätigkeiten:

01.04.1998-30.04.2001 Wissenschaftlicher Mitarbeiter der Universität Hamburg am  
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie

## Publikationsliste

1. J. Körnich, S. Haubold, J. He, O. Reimelt, J. Heck, „Cooperative effects in  $\pi$ -ligand bridged dinuclear complexes XXII. New dinuclear bis(cyclopentadienyl)ketone complexes containing molybdenum, tungsten, cobalt and iron“, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 584, 329-337
2. J. Heck, G. Lange, O. Reimelt, „Iterative nucleophile und electrophile Additionen an komplexgebundenes Cyclooctatetraen: ein effizienter Zugang zu *cis*-5,7-disubstituierten Cycloocta-1,3-dienen“, *Angew. Chem.*, **1998**, 110, 533-535
3. G. Lange, O. Reimelt, L. Jessen, J. Heck, „Regio- und Stereoselective Functionalization of cyclo-C<sub>8</sub> Compounds by Iterative Nucleophilic and Electrophilic Addition to Coordinated Cyclooctatetraene“, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 1941-1952