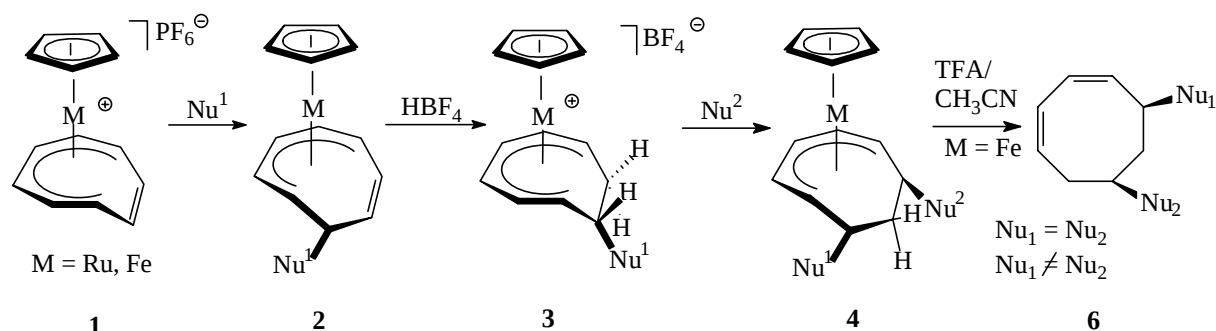


6.1 Zusammenfassung

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 ($M = \text{Ru}, \text{Fe}$) ermöglicht die stereoselektive Derivatisierung von cyclo- C_8 -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($\eta^5\text{-C}_8\text{H}_9\text{Nu}_1\text{Nu}_2$)-Komplexe ($M = \text{Ru}, \text{Fe}$), sowie mit deren Dekomplexierung für die Gewinnung *cis*-5,7-disubstituierter Cycloocta-1,3-diene. Die erste nukleophile Addition an $[\text{CpM}(\eta^6\text{-COT})^+]$ ($M = \text{Ru}, \text{Fe}$) (**1**) liefert die η^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.

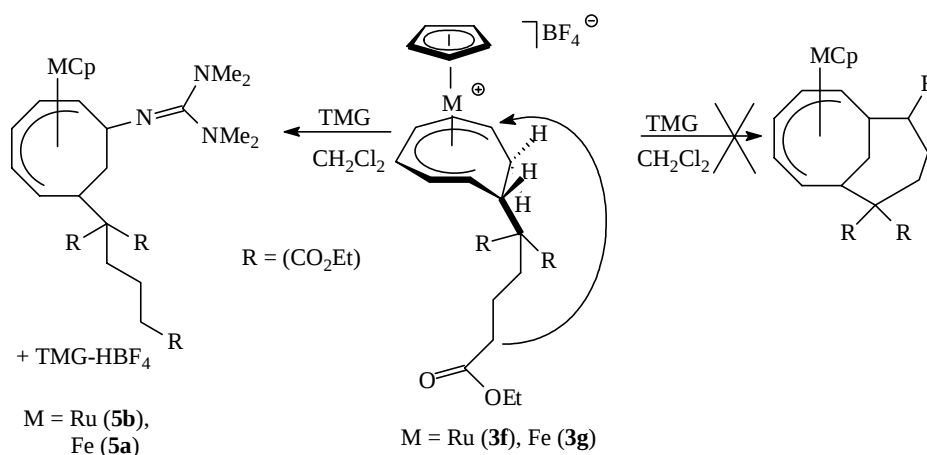


Schema 40: Darstellung *cis*-5,7-disubstituierter Cycloocta-1,3-diene

Untersuchungen zur Dekomplexierungsreaktion haben gezeigt, daß eine Abspaltung des cyclo- C_8 -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- ^1H -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 Diastereomerenüberschusses erreicht werden kann.

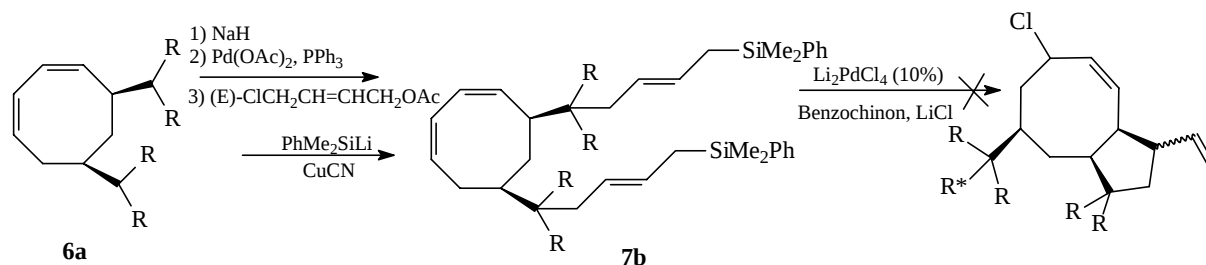
Für die Darstellung bicyclischer cyclo-C₈-Verbindungen wurden bifunktionalisierte CH-acide Verbindungen mit unterschiedlich reaktiven Zentren entwickelt, die nukleophil an den cyclo-C₈-Liganden addiert werden und nach anschließender Protonierung in einer intramolekularen Ringschlußreaktion reagieren 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-C₈-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

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



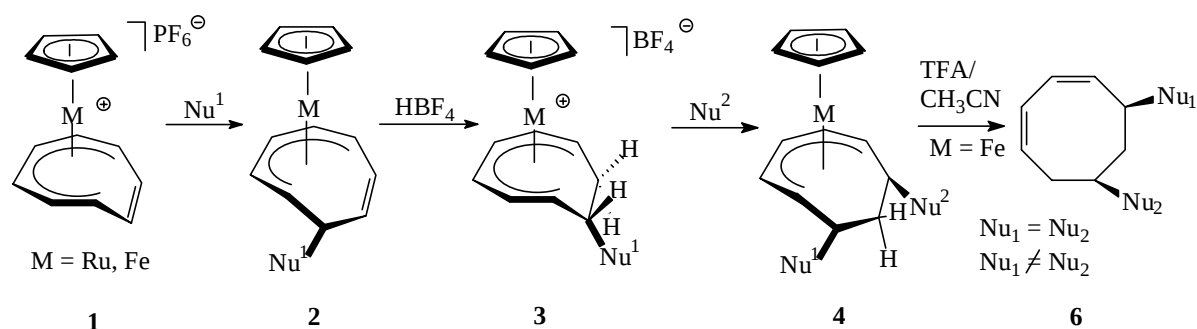
Schema 42: Pd-katalysierter intramolekularer Ringschluß

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(CO₂Et)₂(CH₂)₃CO₂Et (**11b**) an [(η⁵-C₈H₁₁)Fe(CO)₃]BF₄ (**8b**) führte zur Bildung eines sehr luft- und temperaturempfindlichen Neutralkomplexes (η⁴-C₈H₁₁-C(CO₂Et)₂(CH₂)₃CO₂Et)Fe(CO)₃ (**8c**), der noch in weiteren Reaktionen untersucht werden muß. Die Synthese eines zu Edukt **1a** und **1c** isoelektronischen Mangan-Komplexes [(η⁶-C₈H₈)Mn(CO)₃]ClO₄ durch Umsetzung von Mn(CO)₅OClo₃ 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- 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- 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 η^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**.

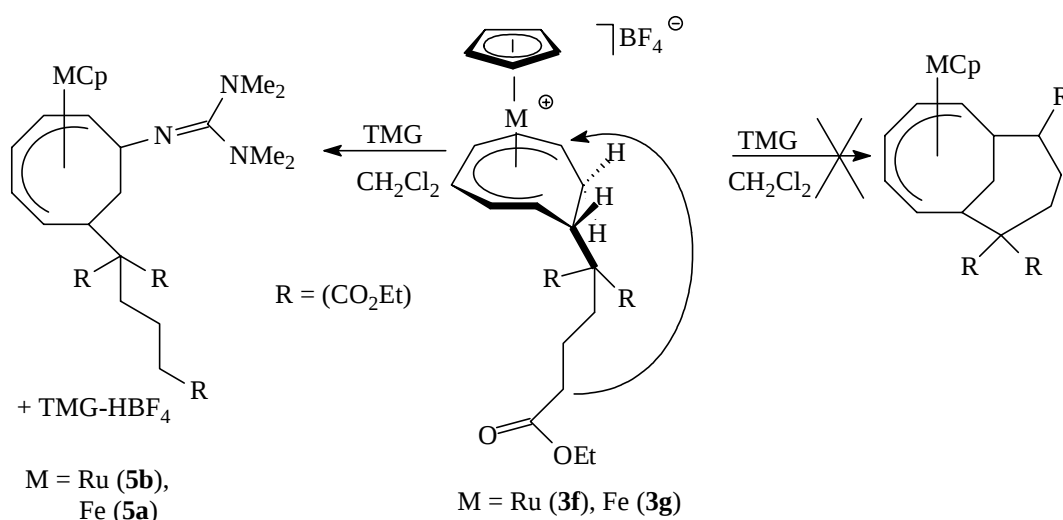


Scheme 40: Preparation of *cis*-5,7-disubstituted cycloocta-1,3-dienes

Studies of the decomplexation reaction show a successful cleavage of the cyclo- 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 ^1H 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.

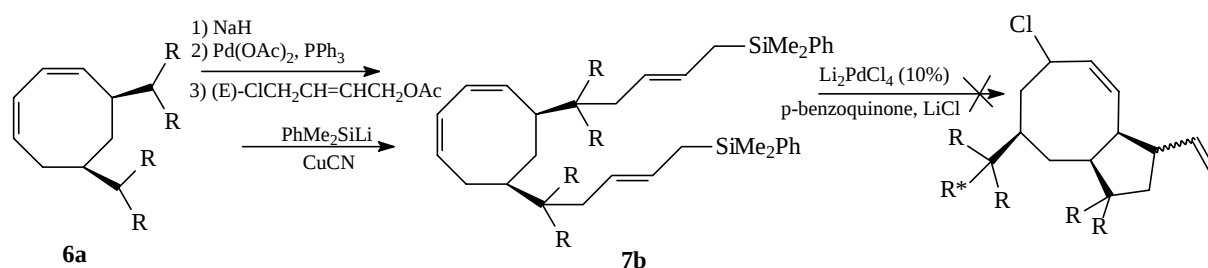
The preparation of cyclooctadienyl complexes with double nucleophilic addition could be improved to a one pot reaction without work-up of the reaction intermediates by using the organic base tetramethylguanidine. The application of chiral bases like (R)-(1)-phenylethylamine together with the prochiral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

Bifunctional CH-acidic compounds offering two different reactive sites were synthesized to undergo nucleophilic addition to the cyclo-C₈ 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-C₈ 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.