



**Substituenteneffekte von
Glucopyranosidatoliganden in
Organotitankomplexen
und ihr Einfluss auf
die intramolekulare Hydroaminierung**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades des Fachbereiches
Chemie der Universität Hamburg

vorgelegt von

Dirk Schwidom

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie
der Universität Hamburg

Hamburg 2012

Ich gehöre zu jenen die glauben, dass die Wissenschaft etwas sehr Schönes ist.

Marie Curie

Für die Überlassung des facettenreichen, herausfordernden, wunderbaren Themas, den großen Freiheiten bei der Bearbeitung, der praktischen Ermöglichung sowie sein stets offenes Ohr möchte ich mich bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Jürgen Heck bedanken.

Für die schöne, produktive, angenehme und Konstruktive Arbeitsatmosphäre gilt mein Dank: Anne-Kathrin Baum, Sladjana Baljak, Matthias Böge, Marina Büchert, Katrin Brügmann, Dr. Markus Dede, Alejandra Escribano, Dr. Christian Fowelin, Rentje Harms, Dr. Jan Holtmann, Jasmin Jacob-Funck, Dr. Peter Kitaev, Enno Meyer, Dr. Nils Pagels, Sarah Puhl, Anne Sachs, Dr. Michael Schmidt, Thomas Schuld, Christoph Strohecker, Sebastian Tschersich, Sebastian Triller, Dr. Sabrina Trtica, Henning Winkler, Dr. Christian Wittenburg, Anne Wolter, Elisabeth Anna Ziemann.

Mein besonderer Dank gilt meinem Laborkollegen Sebastian Tschersich für die vielen fruchtbaren Diskussionen, die entspannte, sehr gute, effektive und zielorientierte Zusammenarbeit im Laboralltag. Unseren dazu gezogenen Kolleginnen Anne Sachs und Anne-Katrin Baum sei ebenfalls für deren Beitrag zum gelungenen Laboralltag und die Inkaufnahme mancher „Marotte“ gedankt.

Meinen Praktikanten, Anne Sachs, Alexander Gräfe, Julian Ramcke, Bunjan Winkelmann, Mirjam Volkmann und Anne Wolter sowie unzähligen ISP-Praktikanten danke ich für ihr überwiegend hohes Engagement bei der Mitarbeit.

Allen Mitarbeitern der Service-Abteilungen danke ich für ihre engagierte und sehr gute Zusammenarbeit danken. Besonders erwähnen möchte ich den NMR-Service (Dr. Erhard Haupt, Gabriele Eggers, Ute Gralla, Claudia Wontorra, Dr. Olga Petina), die Röntgenstrukturabteilung (Prof. Dr. Ulrich Behrens, Dr. Frank Hoffmann, Isabelle Nevoigt und Cornelia Bretzke), Marlies Hefter für die UV-Vis und CD-Messungen, Marcus Schröder für die Unterstützung bei den durchgeführten Mikrowellenreaktionen sowie Miriam Mahler für ihren Einsatz bei dem Versuch zur Ermittlung der Enantiomerenverhältnisse per HPLC.

Meinen Lektoren Dr. Ute Breitenbach, Dr. Christian Fowelin, Dr. Daniela Zeysing und Dr. Björn Zeysing gilt mein Dank für die Korrektur dieser Arbeit und für ihre Verbesserungsvorschläge.

Ein riesiges Dankeschön geht an meine Familie; meine Eltern, ohne die mein Studium in dieser Form nicht so schnell absolvierbar gewesen wäre und Ute sowie Moritz für ihre Geduld, die Hinnahme vieler, für die Chemie, reservierter Zeit und ihre Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit, die ohne sie nicht in diesem Umfang möglich gewesen wäre.

Für Ute und Moritz!

Die hier vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum zwischen Oktober 2008 und Januar 2012 am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg im Arbeitskreis von Prof. Dr. J. Heck angefertigt.

Gutachter:

Prof. Dr. J. Heck

Prof. Dr. U. Behrens

Tag der Disputation: 30. März 2012

Abkürzungsverzeichnis

$B(C_6F_5)_3$	Tris(pentafluorophenyl)boran
br s	breites Singulett
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl
COSY	correlated spectroscopy
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
Cp*TiCl ₃	Pentamethylcyclopentadienyltitantrichlorid
d	Dublett
DC	Dünnschichtchromatographie
de	diastereomeric excess (Diastereomerenüberschuss)
DEPTQ	distortionless enhancement by polarization transfer
DCM	Dichlormethan
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
EE	Ethylacetat
ee	enantiomeric excess (Enantiomerenüberschuss)
Et	Ethyl
Et ₂ O	Diethylether
Fa.	Firma
FAB	fast atom bombardment
GC	gas chromatography
Glc	Glucose
<i>h</i>	Stunde
<i>i</i>	<i>iso</i>
HMBC	heteronuclear multiple-bond correlation
HPLC	high performance liquid chromatography
HSQC	heteronuclear single-quantum correlation
Hz	Hertz

K	Kelvin
<i>J</i>	Kopplungskonstante
m	Multiplett
Mosher's Säure	(<i>R</i>)-(+)- α -Methoxy- α -(trifluormethyl)phenylessigsäure
Me	Methyl
ME	Methoxyethyl
MS	Massenspektrometrie
Mes	2,4,6-Trimethylphenyl
<i>n</i>	<i>neo</i>
Nap	Naphthyl-2'-methyliden
NMR	Nuclear-Magnetic-Resonance
Nr	Nummer
<i>O</i>	<i>ortho</i>
ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot Program
<i>P</i>	<i>para</i>
<i>p</i> -TsOH	<i>para</i> -Toluolsulfonsäure
PE	Petrolether
Ph	Phenyl
[PhNHMe ₂][B(C ₆ F ₅) ₄]	<i>N,N</i> -Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat
pm	Picometer
PMB	<i>para</i> -Methoxybenzyl
ppm	parts per million
PPTS	Pyridinium- <i>para</i> -toluolsulfonat
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl
R _f	Retentionsfaktor
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
<i>t</i>	<i>tert</i> bzw. Zeit

t	Triplett
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
-TMS	Trimethylsilyl
Tol	Toluyl
Ts	Tosyl
USD	US Dollar
UV	Ultraviolett

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Hydroaminierung	2
1.1.1	Intermolekulare Hydroaminierung mit Metallen der Gruppe 4	4
1.1.2	Intramolekulare Hydroaminierung mit Metallen der Gruppe 4	4
1.1.3	Gruppe 4 Komplexe mit NMe ₂ -Liganden als Präkatalysatoren in der intramolekularen Hydroaminierung	6
1.1.4	Gruppe 4 Komplexe mit Alkyliliganden als Präkatalysatoren in der intramolekularen Hydroaminierungsreaktion	16
1.2	Organometallkomplexe der Gruppe 4 mit Monosacharidliganden	19
1.3	Fazit zu Kapitel 1	23
2	Motivation	24
3	Ergebnisse und Diskussion	26
3.1	Komplexsynthesen und deren Charakterisierung	27
3.1.1	Komplexe mit dem α -Anomer des Glucopyranosids	27
3.1.2	Modifikation der funktionellen Gruppe an Position 4 und 6 des Glucopyranosids	29
3.1.3	Modifikation der funktionellen Gruppe an Position 1 des Glucopyranosids	37
3.1.4	Modifikation des Hydrocarbylliganden	41
3.1.5	Modifikation am Cyclopentadienylliganden	43
3.2	Diskussion der Molekülstrukturen	46
3.2.1	Molekülstrukturen der Ligandvorstufen 25 , 26 , 33a	46
3.2.2	Molekülstrukturen der Organotitankomplexe 7 und 21	50
3.2.3	Auswirkungen der Modifikationen der Glucopyranoside	53
3.3	Konfigurationsermittlung an den Titanatomen durch CD	56
3.4	Anwendung in der intramolekularen Hydroaminierung	60
3.4.1	Durchgeführte intramolekulare Hydroaminierungen	60
3.4.2	Mechanistische Betrachtungen zu den durchgeführten intra-molekularen Hydroaminierungsreaktionen	68
3.5	Fazit zu Kapitel 3	74
4	Zusammenfassung	77
5	Summary	80

6	Experimentalteil	83
6.1	Synthese des Precursorkomplexes	86
6.1.1	Darstellung von Methoxyethylcyclopentadienyltitantrichlorid	86
6.1.1.1	Darstellung von Methoxyethylcyclopentadien (42)	86
6.1.1.2	Darstellung von Trimethylsilylmethoxyethylcyclopentadien (43)	87
6.1.1.3	Darstellung von Methoxyethylcyclopentadienyltitantrichlorid (44)	87
6.2	Synthese der Ligandvorstufen	89
6.2.1	Darstellung von Methyl-4,6- <i>O</i> -dimethylmethyliden- α/β -D-glu-copyranosid (AAV 1)	89
6.2.1.1	Methyl-4,6- <i>O</i> -dimethylmethyliden- α -D-glucopyranosid (13)	89
6.2.1.2	Methyl-4,6- <i>O</i> -dimethylmethyliden- β -D-glucopyranosid (14)	90
6.2.2	Darstellung von Methyl-4,6- <i>O</i> -diphenylmethyliden- α/β -D-glu-copyranosid (AAV 2)	91
6.2.2.1	Darstellung von Benzophenondimethylacetal (18)	91
6.2.2.2	Darstellung von Methyl-4,6- <i>O</i> -diphenylmethyliden- α -D-glucopyranosid (19)	92
6.2.2.3	Darstellung von Methyl-4,6- <i>O</i> -diphenylmethyliden- β -D-glucopyranosid (20)	93
6.2.3	Darstellung von Methyl-4,6- <i>O</i> -ferrocenylmethyliden- α/β -D-glucopyranosid (AAV 3)	94
6.2.3.1	Darstellung von Ferrocenmonocarbaldehyddimethylacetal (24)	94
6.2.3.2	Darstellung von Methyl-4,6- <i>O</i> -ferrocenylmethyliden- α -D-glucopyranosid (25)	95
6.2.3.3	Darstellung von Methyl-4,6- <i>O</i> -ferrocenylmethyliden- β -D-glucopyranosid (26)	96
6.2.4	Darstellung von <i>iso</i> -Propyl-4,6- <i>O</i> -benzyliden- α/β -D-glucopyranosid (AAV 4)	97
6.2.4.1	Darstellung von <i>iso</i> -Propyl-D-glucopyranosid (30)	97
6.2.4.2	Darstellung von <i>iso</i> -Propyl-4,6- <i>O</i> -benzyliden- α -D-glucopyranosid (32)	98
6.2.4.3	Darstellung von <i>iso</i> -Propyl-4,6- <i>O</i> -benzyliden- β -D-glucopyranosid (33)	99
6.3	Synthese der Organo-Titankomplexe mit Glucopyranosidatoliganden	100
6.3.1	Darstellung der Organo-Titankomplexe mit Chlorido- und Glycopyranosidatoliganden (AAV 5)	100
6.3.1.1	Darstellung von $[(Cp^*TiCl)-\mu-(\alpha-Me/PrGlc)]_2$ (15)	100
6.3.1.2	Darstellung von $[(Cp^*TiCl)-\mu-(\beta-Me/PrGlc)]_2$ (Isomerengemisch 16)	101
6.3.1.3	Darstellung von $[(Cp^*TiCl)-\mu-(\alpha-MedPhmGlc)]_2$ (21)	101
6.3.1.4	Darstellung von $[(Cp^*TiCl)-\mu-(\beta-MedPhmGlc)]_2$ (Isomerengemisch 22)	102
6.3.1.5	Darstellung von $[(Cp^*TiCl)-\mu-(\alpha-MeFcmGlc)]_2$ (Isomerengemisch 27)	103

6.3.1.6	Darstellung von $[(Cp^*TiCl)-\mu-(\beta-MeFcmGlc)]_2$ (Isomerengemisch 28)	103
6.3.1.7	Darstellung von $[(Cp^*TiCl)-\mu-(\alpha-iPrBnGlc)]_2$ (34)	104
6.3.1.8	Darstellung von $[(Cp^*TiCl)-\mu-(\beta-iPrBnGlc)]_2$ (Isomerengemisch 35)	105
6.3.1.9	Darstellung von $[(Cp^*TiCl)-\mu-(\alpha-MeBnGlc)]_2$ (46)	106
6.3.1.10	Darstellung von $[(Cp^*TiCl)-\mu-(\beta-MeBnGlc)]_2$ (47)	107
6.3.2	Darstellung der Organo-Titankomplexe mit Methyl- und Glycopyranosidatoliganden (AAV 6)	108
6.3.2.1	Darstellung von Darstellung von $[(Cp^*TiMe)-\mu-(\alpha-MeiPrGlc)]_2$ (17)	108
6.3.2.2	Darstellung von $[(Cp^*TiMe)-\mu-(\alpha-MedPhmGlc)]_2$ (23)	109
6.3.2.3	Darstellung von $[(Cp^*TiMe)-\mu-(\alpha-MeBnGlc)]_2$ (48)	110
6.3.2.4	Darstellung von Darstellung von $[(Cp^*TiMe)-\mu-(\beta-MeBnGlc)]_2$ (49)	111
6.3.3	Darstellung der Organo-Titankomplexe mit Benzyl- und Glycopyranosidatoliganden (AAV 7)	112
6.4	Hydroaminierungsreaktion	114
7	Literatur	115
8	Anhang	122
8.1	Verwendete Gefahrstoffe	122
8.2	Verwendete KMR-Stoffe	130
8.3	Kristallographische Daten	131
8.4	Spektren der besprochenen Substanzen	136
8.5	Veröffentlichungen	145

Abbildungsverzeichnis

1.1:	Durch <i>R. G. Bergman</i> verwendete Liganden zur Darstellung von Präkatalysatoren für die intramolekulare Hydroaminierung.	7
1.2:	Zirconiumbisamidatokomplexe als Präkatalysatoren.	10
1.3:	Zirconiumtrisamidatokomplex.	10
1.4:	Präkatalysatoren nach <i>L. Xiang, H. Song, G. Zi</i> .	11
1.5:	Präkatalysatoren nach <i>K. C. Hultsch</i> und <i>J. Okuda</i> .	12
1.6:	Katalytisch aktiver Teil des von <i>Scott et al.</i> beschriebenen Zirconiumkomplexes $[\text{ZrL}_2\text{CH}_2\text{Ph}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$.	18
1.7:	Präkatalysatoren von <i>Heck et al.</i> für die intramolekulare Hydroaminierungsreaktion.	18
1.8:	Zirconiumkomplex mit Glucopyranosidatoliganden.	20
1.9:	Allopyranosidatokomplex mit zwei CpTiCl_2 -Funktionen.	21
1.10:	Vorläuferkomplexe für Präkatalysatoren nach <i>Heck et al.</i>	22
2.1:	Beispiele für C_2 -symmetrische Präkatalysatoren für enantioselective Hydroaminierungsreaktionen.	24
2.2:	Katalysatorvorstufen für die intramolekulare Hydroaminierung.	25
3.1:	Mögliche Variablen im Präkatalysator.	26
3.2:	$^1\text{H-NMR}$ -Spektren in CDCl_3 der Ligandvorstufe 13 ($\alpha\text{-MeiPrGlcH}_2$) und dem Chloridokomplex 15 ($[(\text{Cp}^*\text{TiCl})\text{-}\mu\text{-(}\alpha\text{-MeiPrGlc)}]_2$) im Vergleich.	31
3.3:	$^1\text{H-NMR}$ -Spektren in CDCl_3 der Ligandvorstufe 14 ($\beta\text{-MeiPrGlcH}_2$) und dem resultierenden Isomerengemisch 16 ($[(\text{Cp}^*\text{TiCl})\text{-}\mu\text{-(}\beta\text{-MeiPrGlc)}]_2$, 16b ist ein Strukturvorschlag) im Vergleich.	31
3.4:	Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in CDCl_3 der Ligandvorstufe 19 ($\alpha\text{-MedPhmGlcH}_2$) und dem Chloridokomplex 21 ($[(\text{Cp}^*\text{TiCl})\text{-}\mu\text{-(}\alpha\text{-MedPhmGlc)}]_2$) im Vergleich.	34
3.5:	$^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Ligandvorstufe 20 ($\beta\text{-MedPhmGlcH}_2$) und dem resultierenden Isomerengemisch 22 ($[(\text{Cp}^*\text{TiCl})\text{-}\mu\text{-(}\beta\text{-MedPhmGlc)}]_2$, zwei Strukturvorschläge von theoretisch acht möglichen gezeigt) in CDCl_3 im Vergleich.	35
3.6:	$^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Ligandvorstufe 25 ($\alpha\text{-MeFcmGlcH}_2$) und dem resultierenden Isomerengemisch 27 ($[(\text{Cp}^*\text{TiCl})\text{-}\mu\text{-(}\alpha\text{-MeFcmGlc)}]_2$) in CDCl_3 im Vergleich.	36
3.7:	$^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Ligandvorstufe 26 ($\beta\text{-MeFcmGlcH}_2$) und dem resultierenden Isomerengemisch 28 ($[(\text{Cp}^*\text{TiCl})\text{-}\mu\text{-(}\beta\text{-MeFcmGlc)}]_2$) in CDCl_3 im Vergleich.	37
3.8:	$^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Ligandvorstufe 32 ($\alpha\text{-iPrBnGlcH}_2$) und dem resultierenden Isomerengemisch sowie den Reinigungsversuchs-Fractionen von 34 ($[(\text{Cp}^*\text{TiCl})\text{-}\mu\text{-(}\alpha\text{-iPrBnGlc)}]_2$) im Vergleich.	40

3.9:	¹ H-NMR-Spektren der Ligandvorstufe 33 (β -MedPhmGlcH ₂) und dem resultierenden Isomergemisch 35 ($[(Cp^*TiCl)-\mu-(\beta-MedPhmGlc)]_2$) im Vergleich.	40
3.10:	Die ¹ H-NMR-Spektren des Chloridokomplexes 40 ($[(Cp^*TiCl)-\mu-(\beta-MeBnGlc)]_2$) in CDCl ₃ und dem Benzylkomplexkomplex 41 ($[(Cp^*TiBn)-\mu-(\beta-MeBnGlc)]_2$) in Toluol-d ₈ im Vergleich.	42
3.11:	ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von β -iPrNapGlcH ₂ (33a), einem strukturellen Analogon von β -iPrBnGlcH ₂ (33). Alle H-Atome werden aus dem Grund der Übersichtlichkeit weggelassen. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.	47
3.12:	ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von α -MeFcmGlcH ₂ (25). Alle H-Atome werden aus dem Grund der Übersichtlichkeit weggelassen. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.	47
3.13:	ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von β -MeFcmGlcH ₂ (26). Alle H-Atome wurden aus dem Grund der Übersichtlichkeit weggelassen. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.	48
3.14:	ORTEP-Darstellungen der Molekülstruktur von $[(Cp^*TiCl)-\mu-(\beta-MeNapGlc)]_2$ (AM , 50). Alle H-Atome werden hier aus dem Grund der Übersichtlichkeit weggelassen. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.	50
3.15:	ORTEP-Darstellungen der Molekülstruktur von $[(Cp^*TiCl)-\mu-(\alpha-MeNapGlc)]_2$ (7). Alle H-Atome werden hier aus dem Grund der Übersichtlichkeit weggelassen. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.	51
3.16:	ORTEP-Darstellungen der Molekülstruktur von $[(Cp^*TiCl)-\mu-(\alpha-MedPhmGlc)]_2$ (21). Alle H-Atome werden hier aus dem Grund der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.	52
3.17:	Ausschnitt aus dem Komplex 50 ($[(Cp^*TiCl)-\mu-(\beta-MeNapGlc)]_2$) ²² mit den für die Modifikation am Glucopyranosidato-Liganden zur Verfügung stehenden Abmessungen. Im Vergleich dazu die erforderlichen Dimensionen der gewünschten Funktionalitäten. Die angegebenen Abstände beziehen sich auf die Entfernungen zwischen den Atomkernen ohne Berücksichtigung der Van-der-Waals-Radien der betroffenen H-Atome (2 · 1.4 Å) ⁸⁸ .	54
3.18:	Ausschnitt aus dem Komplex 7 ($[(Cp^*TiCl)-\mu-(\alpha-MeNapGlc)]_2$) ^{23,44} mit den für die Modifikation am Glucopyranosidato-Liganden zur Verfügung stehenden Abmessungen. Im Vergleich dazu die erforderlichen Abstände der einzuführenden Funktionalitäten. Die angegebenen Abstände beziehen sich auf die Entfernungen zwischen den Atomkernen ohne Berücksichtigung der Van-der-Waals-Radien der betroffenen H-Atome (2 · 1.4 Å) ⁸⁸ .	55
3.19:	CD-Spektren von Verbindung $[(Cp^*TiCl)-\mu-(\alpha-MeNapGlc)]_2$ (7) und $[(Cp^*TiCl)-\mu-(\beta-MeNapGlc)]_2$ (50) im Vergleich.	58
3.20:	UV-Vis-Spektren in THF von Verbindung $[(Cp^*TiCl)-\mu-(\alpha-MeNapGlc)]_2$ (7) und $[(Cp^*TiCl)-\mu-(\beta-MeNapGlc)]_2$ (50) im Vergleich.	59

3.21:	Präkatalysatoren mit C_2 -Symmetrie; I und prä-AD , erfolgreich schwach bis mittelmäßig enantioselektiv vs. AE , AF nach <i>Heck et al.</i>	60
3.22:	$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei 294 K vom mit Mosher's Säure umgesetzten Katalyseprodukt nach Katalyse mit 17 in CDCl_3 .	62
3.23:	$^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgter Reaktionsverlauf der Hydroaminierungsreaktion aus Schema 3.10 mit 23 als Präkatalysator in Toluol- d_8 .	64
3.24a):	$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Umsetzung des resultierenden Enantiomerengemisches mit Mosher's Säure aus der Katalyse mit 23 als Präkatalysator bei 294 K in CDCl_3 .	64
3.24b):	$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Umsetzung des resultierenden Enantiomerengemisches mit (+)-Camphersulfonsäure aus der Katalyse mit 23 als Präkatalysator bei 294 K in CDCl_3 .	65
3.25a):	$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Umsetzung des resultierenden Enantiomerengemisches mit Mosher's Säure aus der Katalyse mit 48 als Präkatalysator bei 294 K in CDCl_3 .	66
3.25b):	$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Umsetzung des resultierenden Enantiomerengemisches mit (+)-Camphersulfonsäure aus der Katalyse mit 48 als Präkatalysator bei 253 K in CDCl_3 .	67
3.26a):	$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Umsetzung des resultierenden Enantiomerengemisches mit Mosher's Säure aus der Katalyse mit 49 als Präkatalysator bei 294 K in CDCl_3 .	67
3.26b):	$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Umsetzung des resultierenden Enantiomerengemisches mit (+)-Camphersulfonsäure aus der Katalyse mit 49 als Präkatalysator bei 294 K in CDCl_3 .	68
3.27:	Diagramm des Reaktionsverlaufes mit 23 als Präkatalysator in Toluol- d_8 .	69
3.28:	Graphische Bestimmung der Reaktionsordnung gemäß Gleichung 7 der Hydroaminierung (Schema 3.10) mit 23 als Präkatalysator in Toluol- d_8 . ⁹⁷ Der blaue Graph wurde anhand der Substratkonzentrationen ermittelt. Die schwarze Gerade ist die lineare Regression.	69
3.29:	Verdeutlichung der chemischen Verschiebung des Mosherats von 1-Phenylethylamin.	73
4.1:	Ausgangskomplexe der in dieser Arbeit abgewandelten Präkatalysatorkomplexe.	77
4.2:	Strukturen der dargestellten Präkatalysatoren 9 , 10 , 17 , 23 , 41 , 48 , 49 .	77
4.3:	ORTEP-Darstellung der Molekülstrukturen von a) $\alpha\text{-MeFcmGlcH}_2$ (25) und von b) $\beta\text{-MeFcmGlcH}_2$ (26). Alle H-Atome wurden aus dem Grund der Übersichtlichkeit weggelassen. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.	79
5.1:	Established precatalyst-system for modifications in this thesis.	80
5.2:	Structures of prepared precatalysts 9 , 10 , 17 , 23 , 41 , 48 , 49 .	80
5.3:	ORTEP-diagram of the molecular structures of a) $\alpha\text{-MeFcmGlcH}_2$ (25) and b) $\beta\text{-MeFcmGlcH}_2$ (26). Thermal ellipsoids with 50% probability (hydrogenatoms omitted for clarity).	82

8.1:	¹ H-NMR Spektrum von 13 (α -Me <i>i</i> PrGlcH ₂) in CDCl ₃ .	136
8.2:	¹ H-NMR Spektrum von 14 (β -Me <i>i</i> PrGlcH ₂) in CDCl ₃ .	136
8.3:	¹ H-NMR Spektrum von 15 ([[Cp*TiCl)- μ -(α -Me <i>i</i> PrGlc)] ₂) in CDCl ₃ .	136
8.4:	¹ H-NMR Spektrum von 16 ([[Cp*TiCl)- μ -(β -Me <i>i</i> PrGlc)] ₂ , Isomerengemisch) in CDCl ₃ .	137
8.5:	¹ H-NMR Spektrum von 17 ([[Cp*TiMe)- μ -(α -Me <i>i</i> PrGlc)] ₂) in Toluol-d ₈ .	137
8.6:	¹ H-NMR Spektrum von 19 (α -MedPhmGlcH ₂) in CDCl ₃ .	137
8.7:	¹ H-NMR Spektrum von 20 (β -MedPhmGlcH ₂) in CDCl ₃ .	138
8.8:	¹ H-NMR Spektrum von 21 ([[Cp*TiCl)- μ -(α -MedPhmGlc)] ₂) in CDCl ₃ .	138
8.9:	¹ H-NMR Spektrum von 22 ([[Cp*TiCl)- μ -(β -MedPhmGlc)] ₂ , Isomerengemisch) in CDCl ₃ .	138
8.10:	¹ H-NMR Spektrum von 23 ([[Cp*TiMe)- μ -(α -MedPhmGlc)] ₂) in Toluol-d ₈ .	139
8.11:	¹ H-NMR Spektrum von 25 (α -MeFcmGlcH ₂) in CDCl ₃ .	139
8.12:	¹ H-NMR Spektrum von 26 (β -MeFcmGlcH ₂) in CDCl ₃ .	139
8.13:	¹ H-NMR Spektrum von 27 ([[Cp*TiCl)- μ -(α -MeFcmGlc)] ₂ , Isomerengemisch) in CDCl ₃ .	140
8.14:	¹ H-NMR Spektrum von 28 ([[Cp*TiCl)- μ -(β -MeFcmGlc)] ₂ , Isomerengemisch) in CDCl ₃ .	140
8.15:	¹ H-NMR Spektrum von 32 (α - <i>i</i> PrBnGlcH ₂) in CDCl ₃ .	140
8.16:	¹ H-NMR Spektrum von 33 (β - <i>i</i> PrBnGlcH ₂) in CDCl ₃ .	141
8.17:	¹ H-NMR Spektrum von 34 ([[Cp*TiCl)- μ -(α - <i>i</i> PrBnGlc)] ₂) in CDCl ₃ .	141
8.18:	¹ H-NMR Spektrum von 35 ([[Cp*TiCl)- μ -(β - <i>i</i> PrBnGlc)] ₂ , Isomerengemisch) in CDCl ₃ .	141
8.19:	¹ H-NMR Spektrum von 41 ([[Cp*TiBn)- μ -(β -MeBnGlc)] ₂) in Toluol-d ₈ .	142
8.20:	¹ H-NMR Spektrum von 46 ([[Cp*TiCl)- μ -(α -MeBnGlc)] ₂) in CDCl ₃ .	142
8.21:	¹ H-NMR Spektrum von 47 ([[Cp*TiCl)- μ -(β -MeBnGlc)] ₂) in CDCl ₃ .	142
8.22:	FAB-MS (<i>m</i> -NBA) von 48 ([[Cp*TiMe)- μ -(α -MeBnGlc)] ₂).	143
8.23:	FAB-MS (<i>m</i> -NBA) von 48 ([[Cp*TiMe)- μ -(α -MeBnGlc)] ₂), Ausschnitt.	143
8.24:	FAB-MS (<i>m</i> -NBA) von 49 ([[Cp*TiMe)- μ -(β -MeBnGlc)] ₂).	144
8.25:	FAB-MS (<i>m</i> -NBA) von 49 ([[Cp*TiMe)- μ -(α -MeBnGlc)] ₂), Ausschnitt.	144

Schemataverzeichnis

1.1:	Intermolekulare (1) sowie intramolekulare (2) Hydroaminierungsreaktion.	2
1.2:	Durch <i>D. R. Coulson</i> durchgeführte Hydroaminierung.	3
1.3:	Hydroaminierung von Norbornen mit Anilin nach <i>D. Milstein</i> .	3
1.4:	Darstellung von (–)-Monomorin unter Nutzung der intramolekularen Hydroaminierung.	5
1.5:	Darstellung eines sterisch abgeschirmten Päkatalysators E nach <i>T. Livinghouse</i> .	6
1.6:	Hydroaminierung nach <i>R. G. Bergman</i> mit den Liganden aus Abbildung 1.1.	7
1.7:	Verwendung des Ti-Präkatalysators AB in der intramolekularen Hydroaminierung.	13
1.8:	Darstellung des Zirconiumpräkatalysators AC .	14
1.9:	Verwendung des Komplexes AC als Präkatalysator für die Cyclisierung primärer Amine.	14
1.10:	Verwendung des Komplexes AC als Präkatalysator für die Cyclisierung sekundärer Amine.	14
1.11:	Verwendung eines Ti-Präkatalysators mit einem NO-Liganden in der intramolekularen Hydroaminierung.	14
1.12:	Vorgeschlagener Mechanismus für die Alkyl-Zirconocen-katalysierte Hydroaminierung von Aminoalkenen.	16
1.13:	Verwendung einer chiralen Organotitanverbindung mit Monosaccharidliganden zur enantioselektiven Darstellung eines sekundären Allylalkoholes.	19
1.14:	Reaktionswege zur Darstellung der Zirconocen-Monosaccharidkomplexe AJ und AK .	21
2.1:	Modellreaktion für die intramolekulare Hydroaminierung.	25
3.1:	Syntheseroute zur Darstellung der Komplexe 7 $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\alpha\text{-MeNapGlc})]_2$ und 8 $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\alpha\text{-MeBnGlc})]_2$.	28
3.2:	Darstellung der Präkatalysatoren 9 $[(\text{Cp}^*\text{TiMe})-\mu-(\alpha\text{-MeNapGlc})]_2$ und 10 $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\alpha\text{-MeBnGlc})]_2$.	28
3.3:	Syntheseroute zur Darstellung des Komplexes 15 $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\alpha\text{-Me/PrGlc})]_2$ aus der Ligandvorstufe 13 . Die Darstellung von 16 $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\beta\text{-Me/PrGlc})]_2$, Isomerengemisch) aus 14 verläuft analog.	29
3.4:	Darstellung des Präkatalysators 17 $[(\text{Cp}^*\text{TiMe})-\mu-(\alpha\text{-Me/PrGlc})]_2$ aus Komplex 15 $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\alpha\text{-Me/PrGlc})]_2$.	32
3.5:	Syntheseroute zur Darstellung der Komplexe 21 $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\alpha\text{-MedPhmGlc})]_2$ aus der Ligandvorstufe 19 . Die Darstellung von 22 $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\beta\text{-MedPhmGlc})]_2$, Isomerengemisch) aus 20 verläuft analog.	33

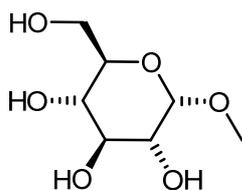
3.6:	Darstellung des Präkatalysators 23 ($[(\text{Cp}^*\text{TiMe})-\mu-(\alpha\text{-MedPhmGlc})]_2$) aus Komplex 21 ($[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\alpha\text{-MedPhmGlc})]_2$).	34
3.7:	Syntheseroute zur Darstellung der Komplexe 27 ($[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\alpha\text{-MeFcmGlc})]_2$, Isomerengemisch) aus der Ligandvorstufe 25 . Die Darstellung von 28 ($[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\beta\text{-MedFcmGlc})]_2$, Isomerengemisch) aus 26 verläuft analog.	36
3.8:	Versuch zur Darstellung der Komplexe 34 ($[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\alpha\text{-}i\text{PrBnGlc})]_2$) und 35 ($[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\beta\text{-}i\text{PrBnGlc})]_2$).	39
3.9:	Versuch zur Darstellung des Präkatalysators 36 ($[(\text{Cp}^*\text{TiMe})-\mu-(\alpha\text{-}i\text{PrBnGlc})]_2$) aus Komplex 34 ($[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\alpha\text{-Me}i\text{PrBnGlc})]_2$).	41
3.10:	Darstellung des Präkatalysators 41 ($[(\text{Cp}^*\text{TiBn})-\mu-(\beta\text{-MeBnGlc})]_2$) aus Komplex 40 ($[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\beta\text{-MeBnGlc})]_2$).	42
3.11:	Syntheseroute zur Darstellung der Komplexe 46 ($[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\alpha\text{-MeBnGlc})]_2$) und 47 ($[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\beta\text{-MeBnGlc})]_2$) sowie der daraus resultierenden Präkatalysatoren 48 ($[(\text{Cp}^*\text{TiMe})-\mu-(\alpha\text{-MeBnGlc})]_2$) und 49 ($[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\beta\text{-MeBnGlc})]_2$).	44
3.12:	Cyclisierung von <i>N</i> -Benzyl-2,2-diphenyl-4-pentenylamin zu <i>N</i> -Benzyl-4-methyl-2,2-diphenylpyrrolidin über intramolekulare Hydroaminierungsreaktionen.	61
3.13:	Cyclisierung von <i>N</i> -Methyl-4-pentenylamin zu <i>N</i> -Methyl-4-methyl-pyrrolidin über intramolekulare Hydroaminierungsreaktionen.	70
3.14:	Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus zur intramolekularen Hydroaminierungsreaktion mit 23 als Katalysatorvorstufe.	71
3.15:	Verdeutlichung der zwei möglichen Cyclisierungsrichtungen und somit eine mögliche Ursache für die Racematbildung.	72
3.16:	Verdeutlichung der Ursache des leichten Überschusses des <i>R</i> -Enantiomers bei der Katalyse.	73

Tabellenverzeichnis

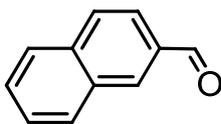
1.1:	Katalyseergebnisse unter Verwendung von E .	6
1.2:	Aufstellung der Katalyseergebnisse der Präkatalysator-Komplexe mit den bezeichneten Liganden (Abbildung 1.1) als Titan-, Zirconium- und Hafniumhomologes.	8
1.3:	Auflistung der Katalyseergebnisse nur unter Verwendung der Zr-Komplexe.	8
1.4:	Katalyseergebnisse der intramolekularen Hydroaminierung mit $[\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4]$.	9
1.5:	Katalyseergebnisse der intramolekularen Hydroaminierung mit den Komplexen aus Abbildung 1.4.	11
1.6:	Katalyseergebnisse der Komplexe W , X und Y als Präkatalysatoren in der intramolekularen Hydroaminierung primärer Amine nach <i>K.C. Hultsch</i> und <i>J. Okuda</i> .	13

1.7:	Katalyseergebnisse aus den intramolekularen Hydroaminierung mit alkylierten Präkatalysatoren und zwei unterschiedlichen Aktivatoren.	15
1.8:	Durch Verwendung von AD katalysierte Hydroaminierungsreaktionen ^a .	17
3.1a:	Ausgewählte Bindungslängen [Å] in 5 und 25 sowie, 45,26 und 33a .	49
3.1b:	Ausgewählte Bindungswinkel [°] in 5 und 25 sowie 45, 26 und 33a .	49
3.2a:	Ausgewählte Bindungslängen [Å] in 7 und 21 .	52
3.2b:	Ausgewählte Bindungswinkel [°] in 7 und 21 .	53
3.3:	Für die Reaktion nach Schema 3.10 verwendete Präkatalysatoren.	66
3.4:	Auflistung der synthetisierten und komplexierten Glucopyranosidatoliganden; die schwarz abgebildeten Moleküle bilden mit [Cp*TiCl ₃] selektiv ein Komplexisomer, die blau abgebildeten Moleküle führen zu Isomerengemischen bei der Komplexierung mit [Cp*TiCl ₃]	75
3.5:	Durchgeführte Hydroaminierungsreaktionen, 0.1 Äquivalente Präkatalysator.	76
4.1:	Auflistung der modifizierten Glucopyranosidatoligandvorstufen; die schwarz abgebildeten Moleküle bilden mit [Cp*TiCl ₃] selektiv ein Komplexisomer, die blau abgebildeten Moleküle führen zu Isomerengemischen bei der Komplexierung mit [Cp*TiCl ₃].	78
5.1:	Modified glucopyranosidatoligandprecursors; the black labeled molecules are reacting selective with [Cp*TiCl ₃] one complex isomer, the blue marked molecules are leading to isomeric mixtures while complexiation reaction with [Cp*TiCl ₃].	81
8.1:	Verwendete Gefahrstoffe mit zugehörigen H- und P-Hinweisen.	122
8.2:	Verwendete KMR-Stoffe mit Menge und Arbeitszeitraum.	130
8.3:	Kristallographische Daten für Verbindung α-MeFcmGlcH ₂ (25)	131
8.4:	Kristallographische Daten für Verbindung β-MeFcmGlcH ₂ (26)	132
8.5:	Kristallographische Daten für Verbindung β- <i>i</i> PrNapGlcH ₂ (33a)	133
8.6:	Kristallographische Daten für Verbindung [(Cp*TiCl)-μ-(α-MeNapGlc)] ₂ (7)	134
8.7:	Kristallographische Daten für Verbindung [(Cp*TiCl)-μ-(α-MedPhmGlc)] ₂ (21)	135

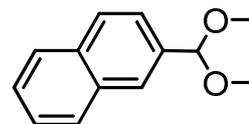
Molekülverzeichnis



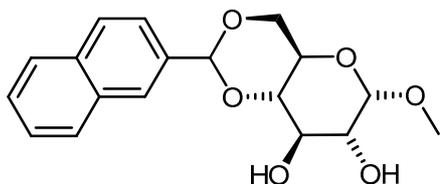
1



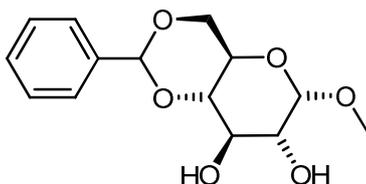
2



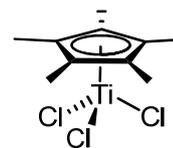
3



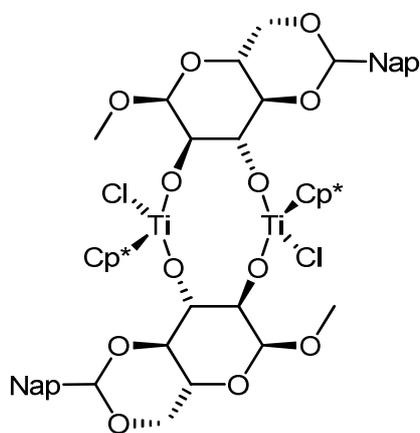
4



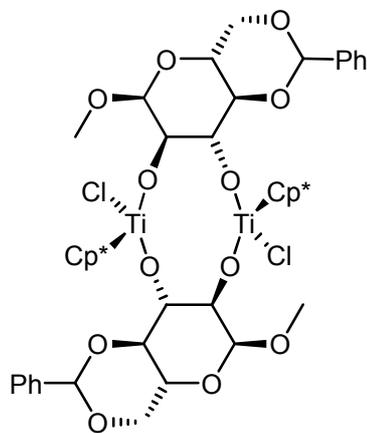
5



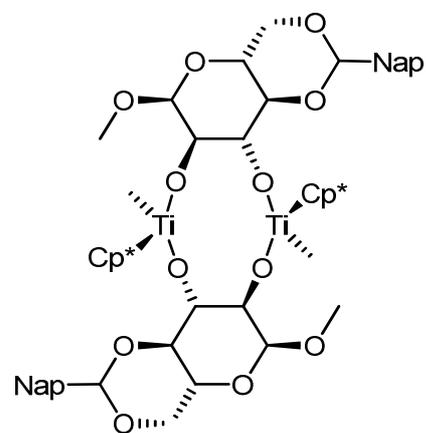
6



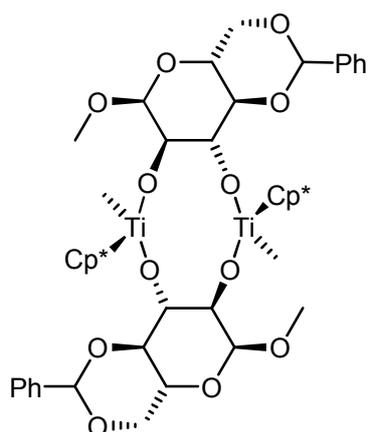
9



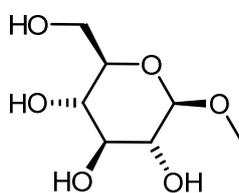
8



9



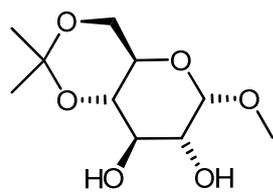
10



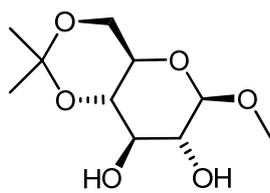
11



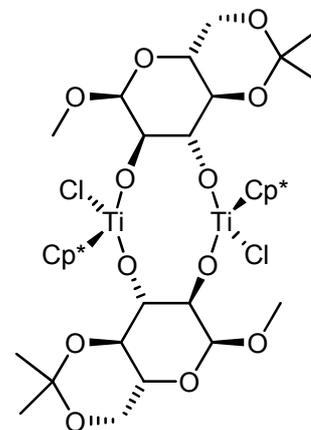
12



13



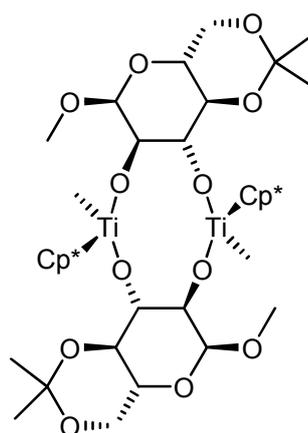
14



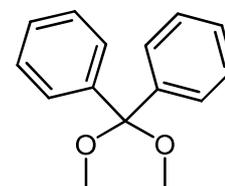
15

$[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\beta\text{-Me/PrGlc})]_2$

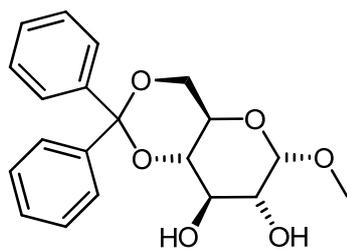
16



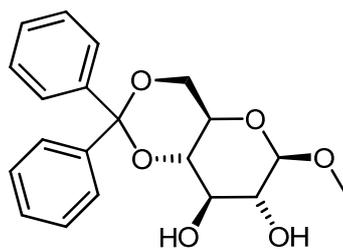
17



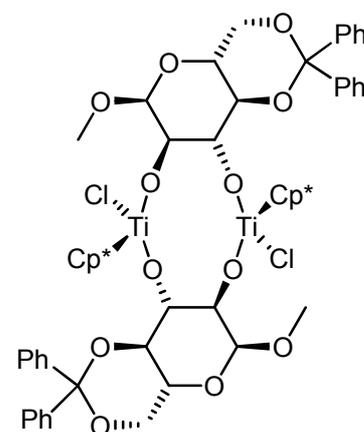
18



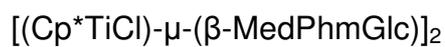
19



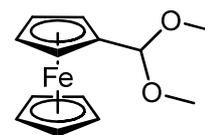
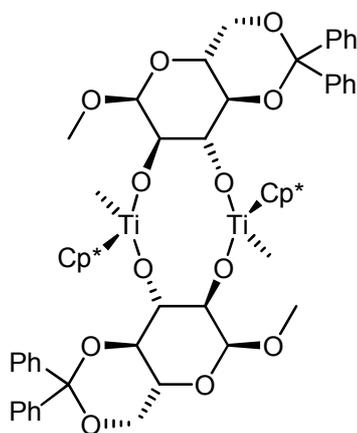
20



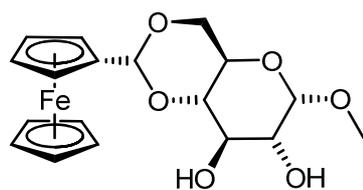
21



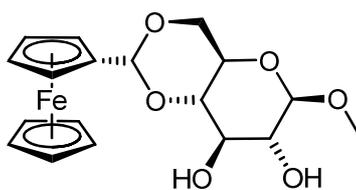
22



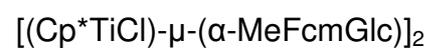
24



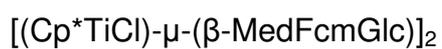
25



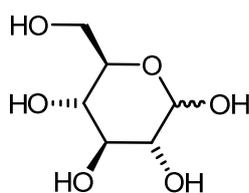
26



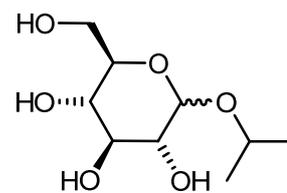
27



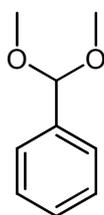
28



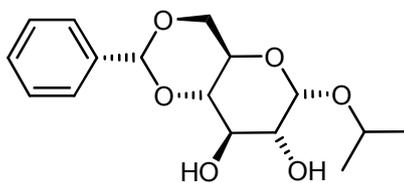
29



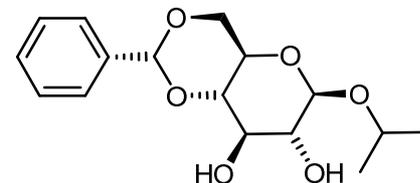
30



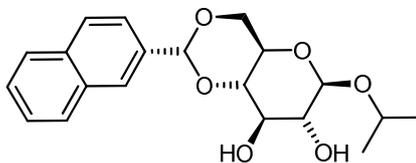
31



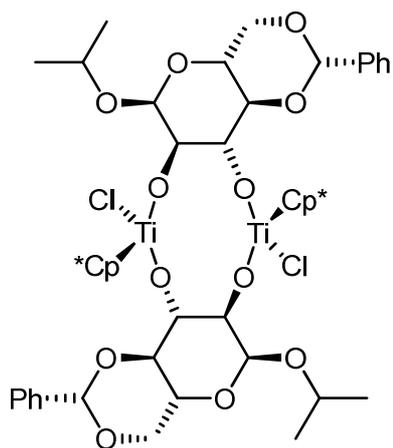
32



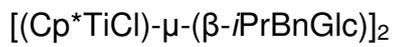
33



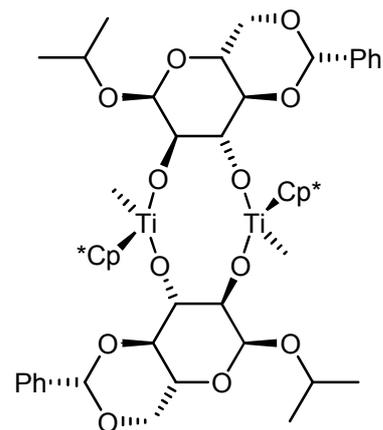
33a



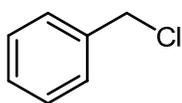
34



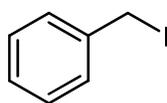
35



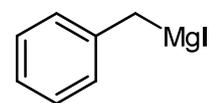
36



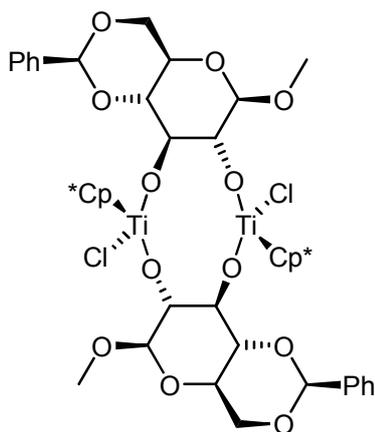
37



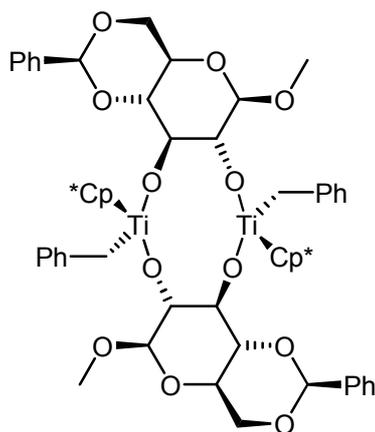
38



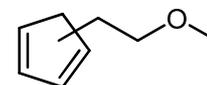
39



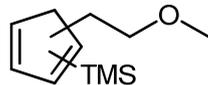
40



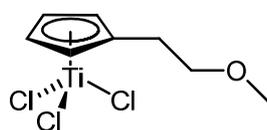
41



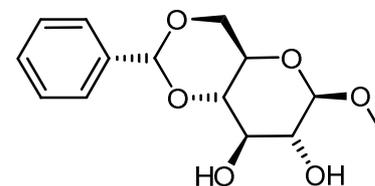
42



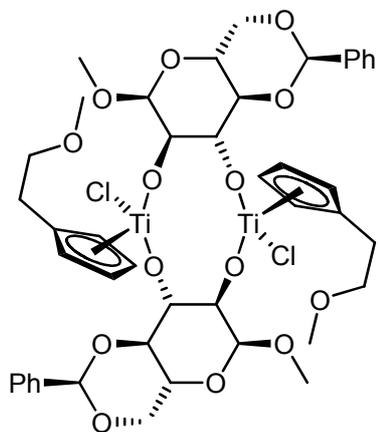
43



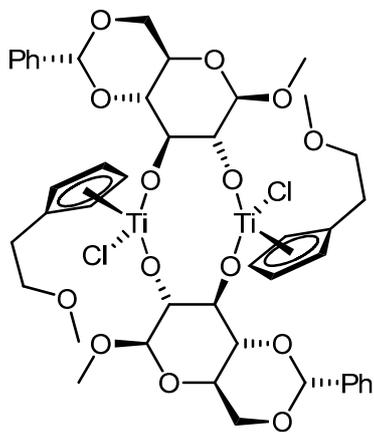
44



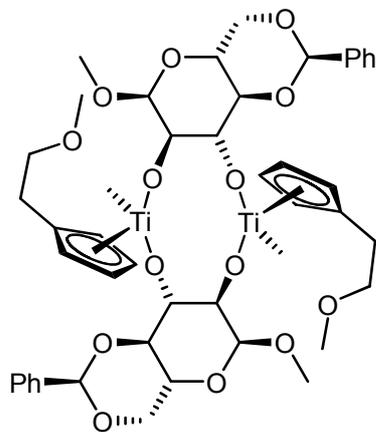
45



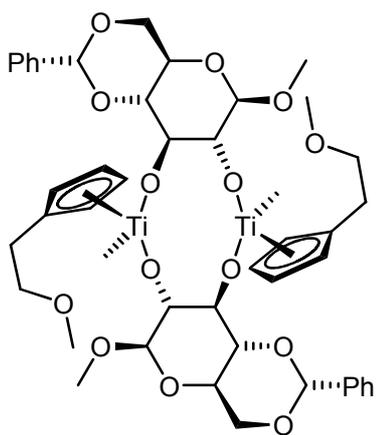
46



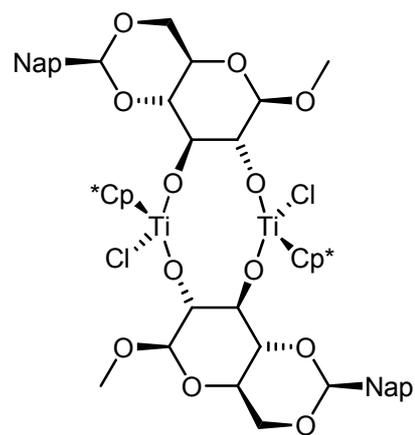
47



48



49



50

1 Einleitung

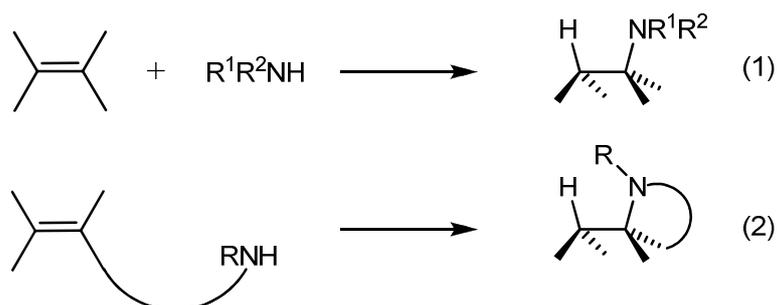
„Katalyse ist eine Schlüsseltechnologie der Chemie – ohne katalytische Prozesse sind viele Verfahren und Produkte der modernen Welt undenkbar.“¹ Jährlich werden weltweit durch katalytische Reaktionen und Prozesse Chemikalien im Wert von etwa drei Billionen USD produziert. Katalysatoren trugen im Jahr 2008 zur Schaffung von 20% aller Handelsgüter bei. Im Wesentlichen dienen sie zur effizienteren Energienutzung. Der Marktumfang für Katalysatoren wird jährlich auf 13 Milliarden USD geschätzt.²

Ein weiterer Ansatz zur Verbesserung der Nachhaltigkeit von Katalysatoren ist die Verwendung von Naturstoffen (*chiral pool*) zu ihrer Herstellung und Funktionalisierung. Kohlenhydrate als massenmäßig größter Vertreter der Naturstoffe³ weisen eine Vielzahl von Funktionalitäten auf, die für gezielte Veränderung und Optimierung von Katalysatoren nicht nur von akademischem Interesse sind. Motivation hierfür ist unter anderem die sinnvolle Verwertung von Überschüssen aus der Zuckerproduktion in der Bundesrepublik Deutschland. Ein Beispiel ist die aus Holz gewonnene Cellulose, welche in hydrolysierte Form in Glucosemoleküle aufgespalten wird, um dann einer industriellen, chemischen Verwertung zugeführt zu werden.⁴ Die Nutzung der Glucose aus Saccharoseüberschüssen oder aus nativer Stärke spielt hier noch eine untergeordnete Rolle, da diese überwiegend noch nicht zur Herstellung von chemischen Produkten verwendet wird.⁵

Trotz wachsender Forschungsaktivitäten in den vergangenen 20 Jahren sind Kohlenhydrate in Komplexen noch weitgehend unerforscht und somit ist ihr Potenzial noch nicht ansatzweise ausgeschöpft.⁶ Ein mögliches, hier untersuchtes Anwendungsfeld für Organo-Metall-Verbindungen der Gruppe 4 mit Monosaccharidliganden ist die intramolekulare Hydroaminierung.⁷

1.1. Hydroaminierung

Die katalytische Hydroaminierung zur Herstellung von Aminoalkylderivaten bietet Vorteile gegenüber den klassischen Methoden wie Aminoalkylierung, Reduktion von stickstoffhaltigen Funktionalitäten, nucleophile Substitution von Halogenen durch Ammoniak oder Amine sowie die reduktive Aminierung von Carbonylverbindungen.⁸ Bei diesen Methoden werden nicht selten Salze als Nebenprodukte gebildet, die sich bei folgenden, im Rahmen einer Naturstoffsynthese erforderlichen, Reaktionsschritten störend auswirken können. Daher sowie aus Selektivitätsgründen kommt der Entwicklung von Katalysatorsystemen für inter- und intramolekulare Hydroaminierungsreaktionen in den letzten zwanzig Jahren eine sehr große, wachsende Bedeutung zu.⁹ Formal betrachtet handelt es sich um die Addition einer N–H-Einheit eines Amins an eine C–C-Mehrfachbindung (Schema 1.1)

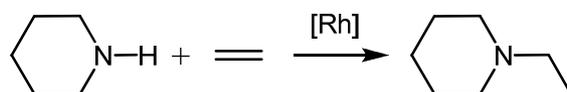


Schema 1.1: Intermolekulare (1) sowie intramolekulare (2) Hydroaminierungsreaktion.

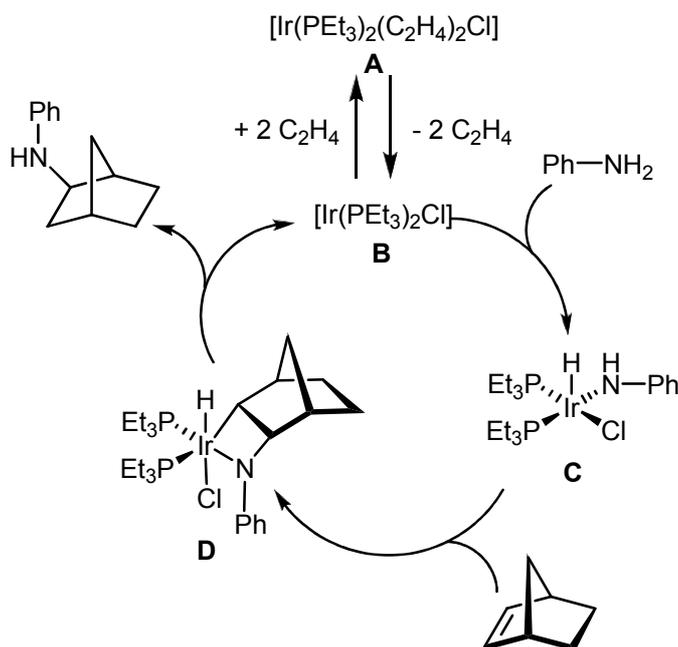
Das Produkt einer hypothetischen direkten Addition von Ammoniak an Ethen ist zwar thermodynamisch möglich^{10,11}, aber das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms und die elektronenreiche π -Doppelbindung des Olefins stoßen sich elektrostatisch ab und sorgen damit für eine hohe Aktivierungsbarriere. Die Aktivierungsenergie ist nicht durch die Erhöhung der Reaktionstemperatur aufzubringen, da aufgrund der negativen Reaktionsenthalpie das chemische Gleichgewicht der Hydroaminierung mit steigender Temperatur auf die Seite der Edukte verschoben wird. Daraus folgt, dass eine Aktivierung der Alkene durch Elektronen ziehende Substituenten oder durch die Verwendung von Katalysatoren zur Verringerung der Aktivierungsenergie erforderlich ist.^{11,12}

Die Anwendung von Übergangsmetallkomplexen als Katalysatoren für die Hydroaminierung generell begann für eine intermolekulare Hydroaminierung mit

einem Rhodium-Präkatalysator 1971, welche durch *D. R. Coulson* mit geringem Erfolg durchgeführt (Schema 1.2) wurde.¹¹ *D. Milstein* beschäftigte sich 1988 mit der Iridium-katalysierten intermolekularen Hydroaminierung von Norbornen mit Anilin (Schema 1.3).¹¹



Schema 1.2: Durch *D. R. Coulson* durchgeführte Hydroaminierung.¹¹



Schema 1.3: Hydroaminierung von Norbornen mit Anilin nach *D. Milstein*.¹¹

Vergleicht man die inter- mit der intramolekularen Hydroaminierung (Schema 1.1), fällt auf, dass bei der zweiten Variante in jedem Fall ein chirales zyklisches Amin entsteht, wohingegen bei der ersten Möglichkeit ein chirales Zentrum erzeugt werden kann, falls das Edukt prochiral ist. Ferner liegt der Fokus der Hydroaminierung auf der erhaltenen Regioselektivität der Produktbildung. Daher befasst sich diese Arbeit, nicht zuletzt wegen der reizvollen Optionen bei der für Naturstoffsynthesen erforderlichen Bildung von chiralen zyklischen Aminen¹³, mit der intramolekularen Hydroaminierung.

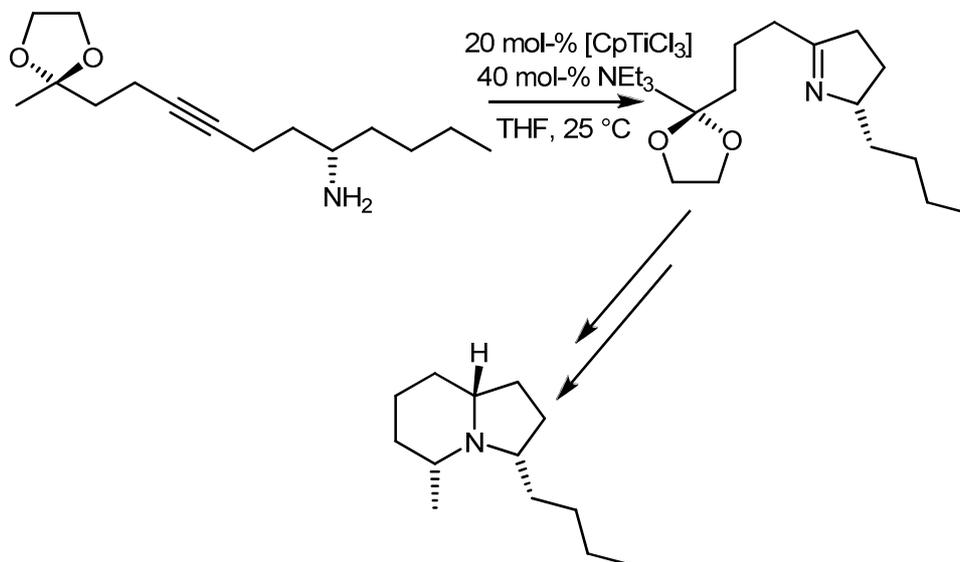
1.1.1 Intermolekulare Hydroaminierung mit Metallen der Gruppe 4

Nicht unerwähnt soll an dieser Stelle bleiben, dass Metallkomplexe der Gruppe 4 auch in der intermolekularen Hydroaminierung verwendet werden. Bereits 1992 wurde durch *Bergmann* ein Zirconiumkomplex als Präkatalysator für die intermolekulare Hydroaminierung von 2,6-Dimethylanilin an Alkinen und Allenen vorgestellt. Die durch $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{NHAr})_2]$ katalysierte Reaktion verläuft zwar mit guten Ausbeuten, erfordert allerdings eine lange Reaktionsdauer sowie hohe Temperaturen. Nachteilig für diese Reaktion ist ferner, dass räumlich weniger substituierte Amine nicht umgesetzt werden können, da es in diesem Fall zur Bildung katalytisch inaktiver Zirconium-Imido-Dimeren kommt.¹⁴ *Doye et al.* verwendeten für ihre Additionen von Aryl-, tertiären Alkyl- und sekundären Alkylaminen an Alkinen, wie Diphenylacetylen, $[\text{Cp}_2\text{TiMe}_2]$ als Katalysatorvorstufe. Die Katalysen verliefen mit großen Ausbeuten. Sterisch weniger gehinderte Amine wie Benzylamin oder *n*-Hexylamin addieren erheblich langsamer, so dass nur geringe Produktmengen erhalten werden konnten.¹⁵ Die zwei Jahre darauf folgende Arbeit aus der gleichen Arbeitsgruppe beschäftigt sich mit kinetischen Untersuchungen zur Addition von 1-Phenylpropin und 4-Methylanilin. In dieser Veröffentlichung wird vorgeschlagen, dass die, ausgehend von $[\text{Cp}_2\text{TiMe}_2]$ gebildete, katalytisch aktive Spezies $[\text{Cp}_2\text{Ti}=\text{NR}]$ in einem reversiblen Gleichgewicht mit dem entsprechenden Dimer vorliegt und daher die Reaktionsgeschwindigkeit nicht proportional mit Erhöhung der Konzentration an Präkatalysator ansteigt. Die Gleichgewichtslage ist abhängig vom sterischen Anspruch der verwendeten Amine.¹⁶ Unter Verwendung des räumlich anspruchsvolleren Cp^* -Liganden in dem Katalysatorvorläuferkomplex ist die Hydroaminierung von weniger raumgreifenden Aminen (siehe oben) möglich.¹⁷ Wird statt einer konventionellen Heizquelle die Katalyse in einem Mikrowellenreaktor durchgeführt, ist eine signifikante Verkürzung der Reaktionszeit zu beobachten.¹⁸

1.1.2 Intramolekulare Hydroaminierung mit Metallen der Gruppe 4

In den frühen 1990er Jahren begann *T. J. Marks* mit der intramolekularen Hydroaminierung katalysiert durch Lanthanoidkomplexe, die sehr gute Erfolge im Bezug auf Selektivität und Reaktivität erzielten.¹⁹ Nachteilig ist die hohe Toxizität der

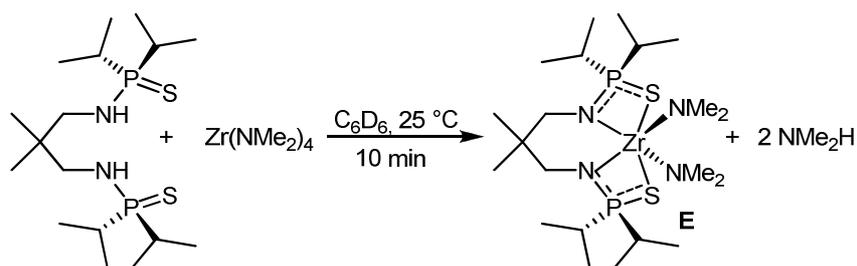
Lanthanoide, der Preis und die Verfügbarkeit sowie die hohe Luftempfindlichkeit von Seltenerdmetallverbindungen. Da Metalle der Gruppe 4 vermeindlich ungiftiger sowie stabiler sind, rückten Titan- und Zirconkomplexe als Präkatalysatoren stärker in den vergangenen 10 Jahren in den Fokus aktueller Studien der Hydroaminierungsforschung. Zusätzliche positive Eigenschaften gegenüber den Lanthanoidkomplexen sind die kommerzielle Verfügbarkeit sowie die damit verbundenen günstigen Kosten der Gruppe 4 Präkatalysatorkomplexe. Die einfachsten Beispiele der verwendeten Präkatalysatoren der Gruppe 4 Metalle für die Hydroaminierung sind $[\text{CpTiMe}_3]$, $[\text{Cp}^*\text{TiMe}_3]$ und $[\text{Cp}_2\text{TiMe}_2]$.^{15,20,21} Diese Präkatalysatoren sind achiral und erzeugen bei der Katalyse racemische Produktgemische. Daher ist es nach wie vor^{22,23} wichtig die Synthese chiraler Organotitan- und Organozirconverbindungen im Hinblick auf die Optimierung ihrer Eigenschaften als Hydroaminierungskatalysatoren voranzutreiben. Frühe Beispiele für die Verwendung achiraler Komplexe aus der Gruppe 4 als Präkatalysatoren für die intramolekulare Hydroaminierung wurden 1992 von *T. Livinghouse* veröffentlicht.^{13,24} Die Reaktion erfolgte ausgehend von primären Aminoalkinen zu cyclischen Iminen. Die so entstandenen prochirale Verbindungen mußten erst noch durch regio- und stereoselektive Reduktion in ein chirales Produkt umgewandelt werden (Schema 1.4).¹³



Schema 1.4: Darstellung von (-)-Monomorin unter Nutzung der intramolekularen Hydroaminierung.¹³

1.1.3 Gruppe 4 Komplexe mit NMe₂-Liganden als Präkatalysatoren in der intramolekularen Hydroaminierung

Ein möglicher Komplextyp für die Hydroaminierung mit Metallen der Gruppe 4 basiert auf Amidoliganden. Derartige Komplexe wurden bereits in den frühen 1990er Jahren durch *R. G. Bergman* für die intermolekulare Hydroaminierung publiziert.¹⁴ Angelehnt an diese Ergebnisse publizierten *T. Livinghouse et al.* unter der Verwendung des Präkatalysators **E** (Schema 1.5) in der intramolekularen Hydroaminierung (Tabelle 1.1).

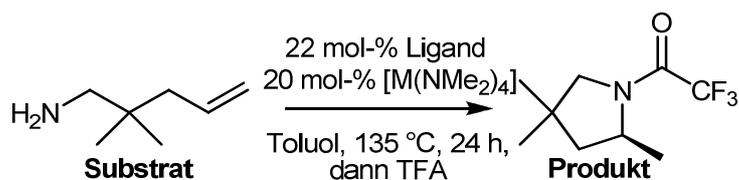


Schema 1.5: Darstellung eines sterisch abgeschirmten Präkatalysators **E** nach *T. Livinghouse*.²⁵

Tabelle 1.1: Katalyseergebnisse unter Verwendung von **E**.²⁵

Nr	Edukt	Produkt	T / °C	Zeit/h	Umsatz/%
1			120	12	94
			150	2.5	98
2			120	172	98
			150	22	96
3			120	41	89
			150	10	91
4			120	120	93
			150	39	91
5			120	9	99
			150	1	99
6			120	104	92
			150	45	94
7			150	18	0

Hierbei wurden primäre Aminoalkene cyclisiert. Der Versuch auch sekundäre Amine umzusetzen, scheiterte. Die Katalysen verliefen nicht enantioselektiv. Allerdings zeigte sich, dass die Katalysen bei $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Toluol- d_8 erheblich schneller erfolgten als in Benzol- d_6 bei $T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$.²⁵ Ein Jahr darauf folgte eine Arbeit von *R. G. Bergman* und Mitarbeitern, in welcher dieser Ansatz weiterverfolgt und optimiert wurde. Die Hydroaminierung (Schema 1.6) wurde mit einer Vielzahl von Metallkomplexen der Gruppe 4 (Liganden siehe Abbildung 1.1) katalysiert.



Schema 1.6: Hydroaminierung nach *R. G. Bergman* mit den Liganden aus Abbildung 1.1.²⁶

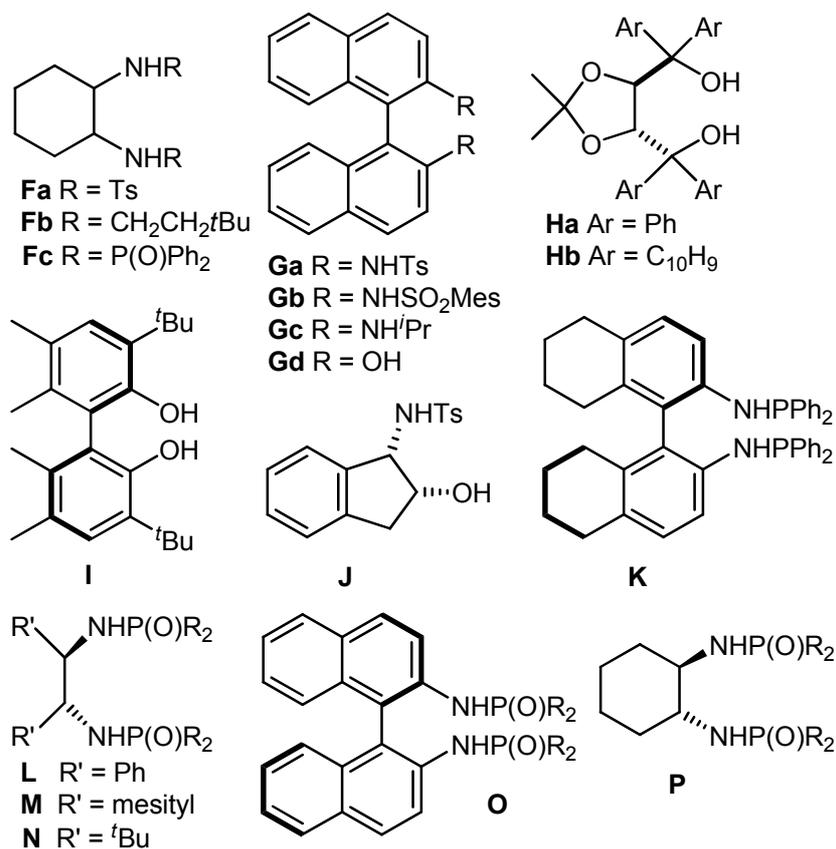


Abbildung 1.1: Durch *R. G. Bergman* verwendete Liganden zur Darstellung von Präkatalysatoren für die intramolekulare Hydroaminierung.²⁶

Ein Vergleich der Ergebnisse zwischen den Metallkomplexen mit Ti, Zr und Hf als Zentralatom (Tabelle 1.2) zeigte, dass im Gegensatz zu den Ergebnissen mit den Precursorkomplexen, bei denen $[\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4]$ am aktivsten war, die Zirconiumkomplexe

Tabelle 1.2: Aufstellung der Katalyseergebnisse der Präkatalysator-Komplexe mit den bezeichneten Liganden (Abbildung 1.1) als Titan-, Zirconium- und Hafniumhomologes.²⁶

Nr	Ligand	[M(NMe ₂) ₄], Umsatz/%, (ee/%)		
		Ti	Zr	Hf
1	-	97(0)	80(0)	88(0)
2	<i>R,R</i> -Fa	<5(n/a)	92(21)	94(13)
3	<i>R</i> -Ga	<5(n/a)	89(18)	59(30)
4	<i>R</i> -Gb	<5(n/a)	90(23)	24(26)
5	<i>S,S</i> -Fb	97(9)	94(20)	94(13)
6	<i>R</i> -Gc	88(<5)	87(<5)	87(<5)
7	<i>S</i> -Gd	<5(n/a)	97(<5)	63(19)
8	Ha	59(13)	97(24)	98(9)
9	Hb	52(6)	98(27)	99(12)
10	I	84(26)	96(<5)	98(7)
11	J	<5(0)	<5(0)	<5(0)
12	K	95(15)	99(34)	73(18)
13	<i>R,R</i> -Fc	8(<5)	96(67)	76(58)

Tabelle 1.3: Auflistung der Katalyseergebnisse nur unter Verwendung der Zr-Komplexe.²⁶

Nr	Ligand	R	Umsatz/%	ee/%
1	Fc	Ph	98	67
2	L	Ph	96	50
3	M	Ph	95	55
4	N	Ph	<1	0
5	O	Ph	46	16
6	Pa	<i>o</i> -Tol	<1	0
7	Pb	3,5-C ₆ H ₃ (CF ₃) ₂	Zers.	0
8	Pc	3,5-C ₆ H ₃ F ₂	92	63
9	Pd	3,5-C ₆ H ₃ (OMe) ₂	99	68
10	Pe	<i>p</i> -C ₆ H ₄ (OMe)	99	70
11	Pf	<i>o</i> -C ₆ H ₄ (OMe)	95	76
12	Pg	3,5-C ₆ H ₃ Me ₂	99	75
13	Ph	3,5-C ₆ H ₃ (^t Bu) ₂	98	62

am aktivsten und selektivsten in der intramolekularen Hydroaminierung cyclisierten. Daraufhin wurde eine separate Versuchsreihe (Tabelle 1.3) mit weiteren Komplexen

Tabelle 1.4: Katalyseergebnisse der intramolekularen Hydroaminierung mit $[\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4]$.²⁷

Nr	Substrat	Produkt	Zeit /h	Umsatz/%
1			24	92 ^a
2			24	80 ^a
3			24	32 ^b
			96	52 ^b
			120	43 ^c
4			168	26 ^c
5			96	38 ^b
6			24	52 ^{c,d}
7			24	–
8			96	–
9			96	67

^a isolierte Ausbeute; ^b Ausbeute bestimmt durch ¹H-NMR-Spektroskopie; ^c isolierte Ausbeute mit nachfolgender Umsetzung mit Benzoylchlorid; ^d Verhältnis bestimmt per GC-MS-Analyse

durchgeführt wurde. Hierbei wurden nicht nur beachtliche Ergebnisse in Bezug auf Aktivität sondern Enantiomerenüberschüsse bis zu 76% erzielt.²⁶

Parallel zu diesen Studien veröffentlichten *L. L. Schafer* und Mitarbeiter eine Arbeit bezüglich der katalytischen Eigenschaften des Titankomplexes $[\text{Ti}(\text{N}(\text{Me}_2)_4)_2]$ an verschiedenen Substraten (Tabelle 1.4), welche die Ergebnisse von *Bergman* bestätigte. Auffällig war hier, dass die Cyclisierung von zum Stickstoffatom in β -Position disubstituierten Substraten kinetisch erheblich begünstigt zu sein scheint.²⁷ *Schafer et al.* veröffentlichten 2007 die Zirconiumkomplexe **Qa–c** und untersuchten deren katalytische Eigenschaften für die Cyclisierung primärer und sekundärer Aminoalkene. Es wurden lediglich die primären Amine, diese allerdings

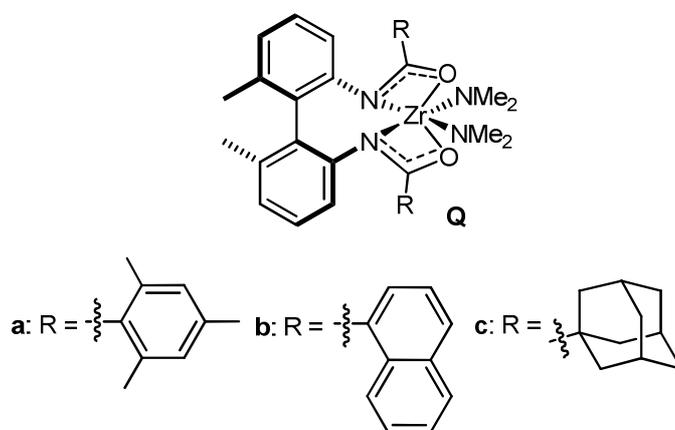


Abbildung 1.2: Zirconiumbisamidatokomplexe als Präkatalysatoren.²⁸

durch **Qa** mit einem Enantiomerenüberschuß von bis zu 93% cyclisiert. Dieses Ergebnis wurde mit dem Substrat aus Tabelle 1.4, Eintrag 3 erzielt.²⁸ In einer Publikation der gleichen Arbeitsgruppe wurde 2009 der Komplex **R** vorgestellt.

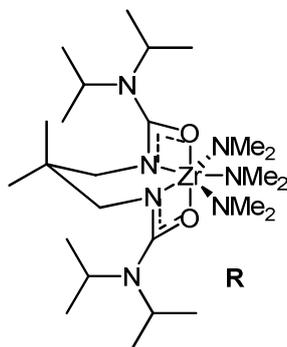


Abbildung 1.3: Zirconiumtrisamidatokomplex.²⁹

Dieser Präkatalysator kann sowohl in der intermolekularen als auch in der intramolekularen Hydroaminierung eingesetzt werden und ist in der Lage primäre sowie sekundäre Aminoalkene zu fünf bis siebengliedrigen Stickstoffheterocyclen zu

schließen.²⁹ Im Jahr 2008 stellten *H. Song, G. Zi* und Mitarbeiter eine Reihe von Zirconium- und Titankomplexen (Abbildung 1.4) vor, welche als Katalysatorvorstufen in der intramolekularen Hydroaminierung untersucht wurden. Hierbei zeigten die

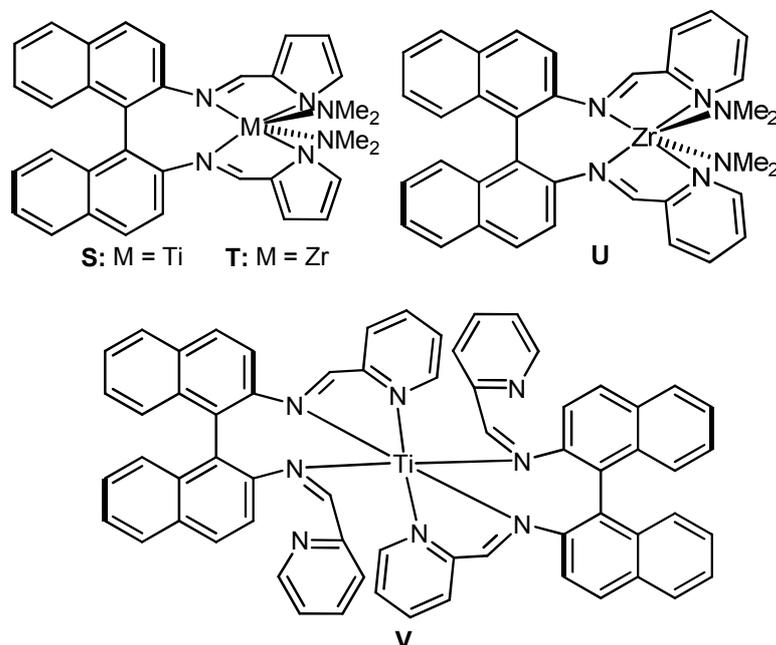


Abbildung 1.4: Präkatalysatoren nach *L. Xiang, H. Song, G. Zi*.³⁰

Titan-Präkatalysatoren keinerlei Aktivität. Die homologen Zirconiumkomplexe zeigten nicht nur katalytische Aktivität, sondern erzielten Enantioselektivitäten bis zu 59%

Tabelle 1.5: Katalyseergebnisse der intramolekularen Hydroaminierung mit den Komplexen aus Abbildung 1.4.³⁰

Prä-Kat.	Substrat	Produkt	Zeit/h	Umsatz/% ^b	ee/% ^c
1	S		160	–	–
2	T		80	87	59
3	V		160	–	–
4	U		80	96	14
5	T		80	100	18
6	U		80	100	21
7	T		80	80	21
8	U		80	85	49

^a Reaktionsbedingungen: C₆D₆ (0.70 mL), Aminoalken (0.16 mmol), 10 mol-% Präkatalysator, T = 120 °C; ^b bestimmt durch ¹H-NMR Spektroskopie gegen TMS; ^c bestimmt durch ¹H-NMR Spektroskopie gegen TMS nach Umsetzung zum Diastereomerengemisch mit (*S*)-(+)-*O*-Acetylmandelsäure

(Tabelle 1.5).³⁰ Diese Ergebnisse wurden mit leicht modifizierten Liganden in darauffolgenden Veröffentlichungen publiziert.^{31,32} *K.C. Hultsch* und *J. Okuda* versuchten, das Motiv bisheriger Präkatalysatoren in den Komplexen **W**, **X**, **Y** und **AA** durch Einführen einer C_1 -Symmetrie abzuwandeln. Für den Kontrollkomplex **Z** und

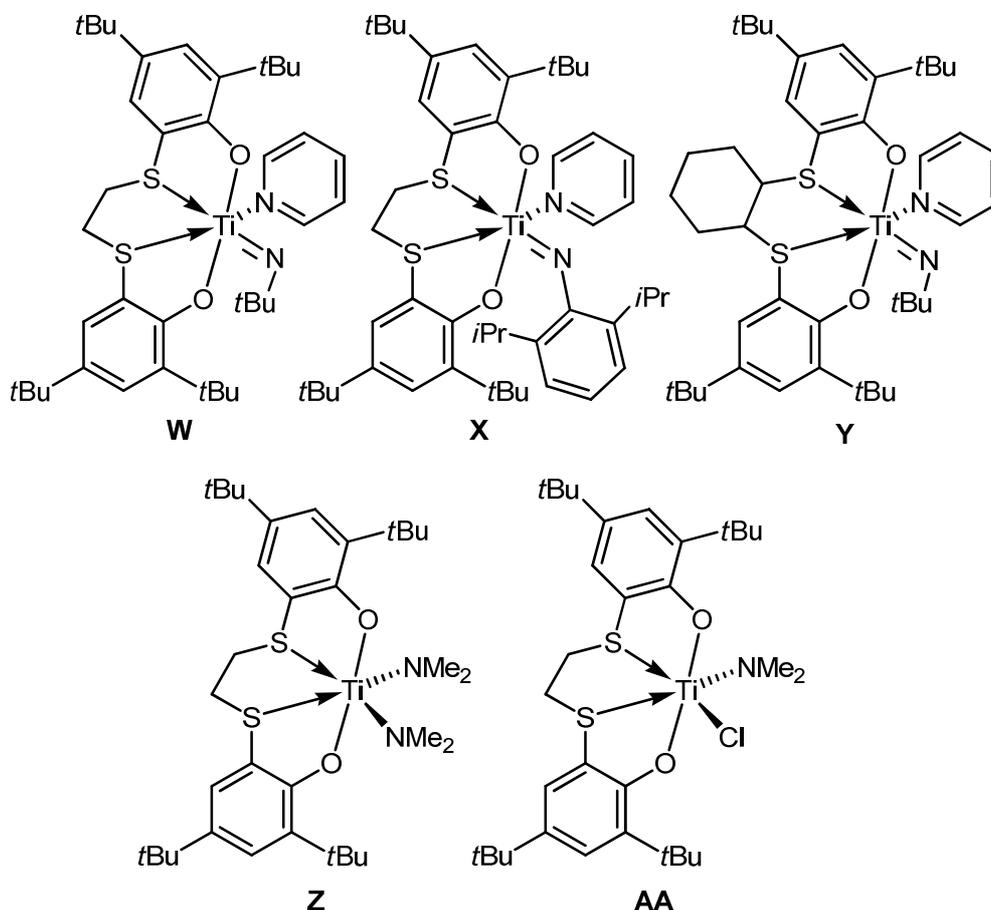
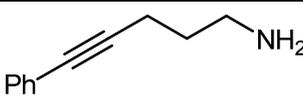
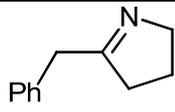
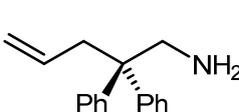
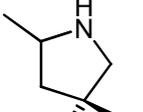
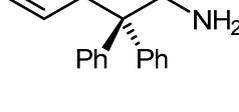
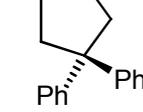
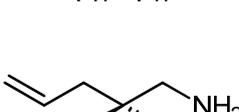
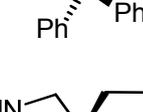
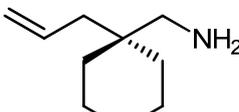
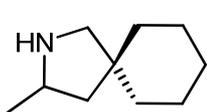
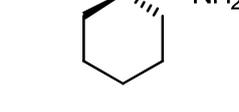
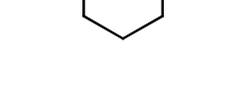
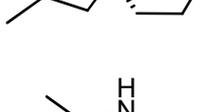
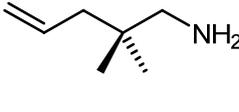
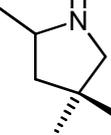


Abbildung 1.5: Präkatalysatoren nach *K. C. Hultsch* und *J. Okuda*.³³

Komplex **AA** wurden allerdings keine Katalyseergebnisse veröffentlicht. Die Ergebnisse der anderen Komplexe sind in Tabelle 1.6 zusammengefasst. Diese Imido- und Amidokomplexe zeigten eine mäßige Aktivität als Katalysatorvorstufen und keinerlei Enantioselektivität. Als Ursache für die lange Dauer der Katalysen werden eine zu starke sterische Abschirmung der Metallzentren sowie die starke Koordination der Pyridinliganden angenommen.³³ *Doye et al.* erzielten mit $[\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4]$ bei der Cyclisierung von Pyrrolidinderivaten die größte Aktivität. Bei Piperidinderivaten zeigten allerdings Metallkomplexe der Gruppe 4 mit Alkylgruppen die größte Aktivität.^{34,35} Aufgrund des achiralen Charakters der verwendeten Komplexe wurde selbstverständlich keine Enantioselektivität erzielt.^{34,35,36,37} Mit *ansa*-verbrückten Präkatalysatoren erzielten *Doye* und Mitarbeiter allerdings konträre Aktivitäten bei der Cyclisierung von Pyrrolidinderivaten. In diesem Falle

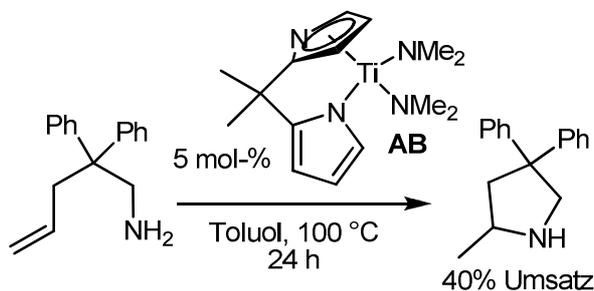
zeigten die Amido-Titan-Komplexe eine erheblich geringere Aktivität als die Methyl-Titanvariante.³⁶

Tabelle 1.6: Katalyseergebnisse der Komplexe **W**, **X** und **Y** als Präkatalysatoren in der intramolekularen Hydroaminierung primärer Amine nach *K. C. Hultsch* und *J. Okuda*.³⁷

Nr	Substrat	Produkt	Präkat.	Zeit/d	Umsatz/% ^c
1			W	23 h	91 ^b
2			W	29	61
3			X	23	78
4			Y	12	85
5			W	16	92
6			X	20 h	< 1
7			Y	22	94
8			W	21 h	< 1

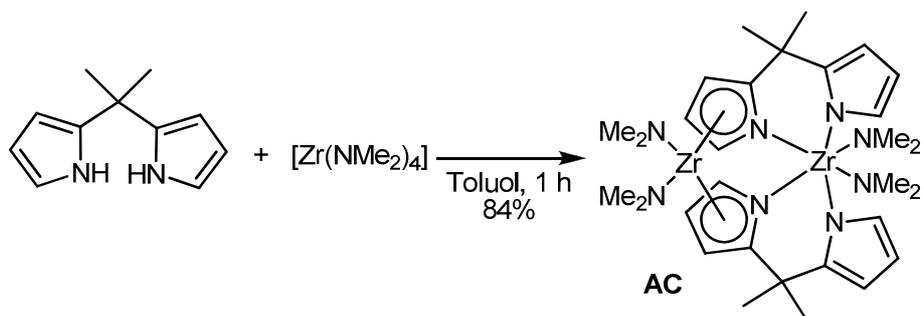
^a Reaktionsbedingungen: Toluol-d₈ (0.50 mL), Substrat (0.2 mmol), 10 mol-% Präkatalysator, T = 150 °C; ^b 5 mol-% Präkatalysator, T = 25 °C; ^c bestimmt durch ¹H-NMR Spektroskopie

Ein ähnliches *ansa*-verbrücktes Strukturmotiv wurde für Metallkatalysatorvorläuferkomplexe der Gruppe 4 von *S. Majumder* und *A. L. Odom* für die intramolekulare Hydroaminierung primärer Aminioalkene verwendet. Im Fall des Titankomplexes **AB** (Schema 1.7) zeigte sich eine mittelmäßige Aktivität des Präka-

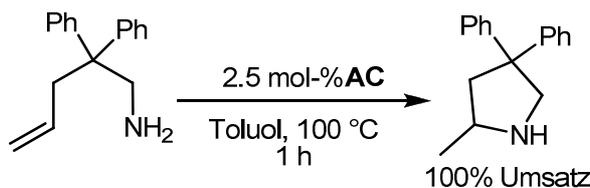


Schema 1.7: Verwendung des Ti-Präkatalysators **AB** in der intramolekularen Hydroaminierung.³⁸

talsators. Der mit dem gleichen Ligand hergestellte zweikernige Zirkoniumkomplex **AC** (Darstellung s. Schema 1.8) erwies sich als erheblich reaktiver als der Komplex **AB** (Schema 1.9). Der Zirkonium Präkatalysator **AC** wurde auch an einem sekundär-

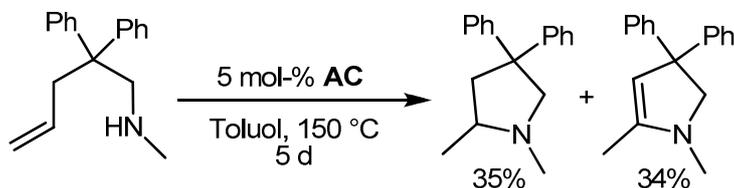


Schema 1.8: Darstellung des Zirconiumpräkatalysators **AC**.³⁸



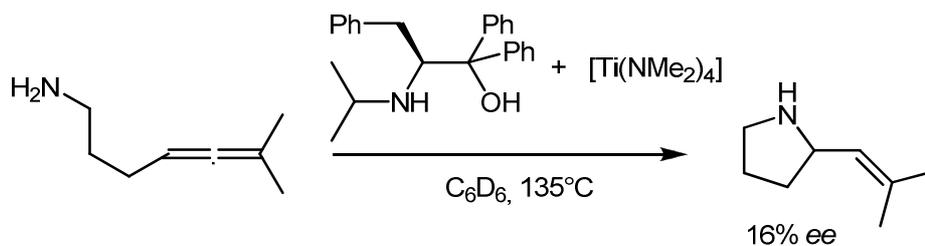
Schema 1.9: Verwendung des Komplexes **AC** als Präkatalysator für die Cyclisierung primärer Amine.³⁸

en Amin getestet und zeigte schwache katalytische Aktivität sowie Selektivität bei der Cyclisierung des Substrates (Schema 1.10). Sämtliche Katalysen, die mit **AB** und **AC** katalysiert wurden, verliefen allerdings nicht stereoselektiv.³⁸ In einer Veröffentlichung von *A. R. Johnson* aus dem Jahr **2009** wurde über eine Cyclisierung



Schema 1.10: Verwendung des Komplexes **AC** als Präkatalysator für die Cyclisierung sekundärer Amine.³⁸

eines Allens mit einem Enantiomerenüberschuß von 16% berichtet. Allerdings wurde der Katalysator *in situ* erzeugt (Schema 1.11) und der Enantiomerenüberschuß ist sehr gering.³⁹



Schema 1.11: Verwendung eines Ti-Präkatalysators mit einem NO-Liganden in der intramolekularen Hydroaminierung.³⁹

1.1.4 Gruppe 4 Komplexe mit Alkyl­liganden als Präkatalysatoren in der intramolekularen Hydroaminierungsreaktion

Wie teils unter 1.1.3 beschrieben, zeigte sich, dass Gruppe 4 Komplexe mit Alkyl­liganden eine erhöhte Aktivität in einigen Beispielen der inter- und intramolekularen Hydroaminierung aufweisen^{34–37}. S. Doye und Mitarbeiter veröffentlichten in den Jahren 1999 und 2001 die Verwendung von $[\text{Cp}_2\text{TiMe}_2]$ als Katalysatorvorstufe für die intermolekulare Hydroaminierung.^{40,41} In einer Publikation aus dem Jahre 2004 setzten sich D. V. Gribkov und K. C. Hultsch mit der Verwendung alkylierter Zirkonium und Titan-Komplexe als Präkatalysatoren für die Cyclisierung sekundärer Aminoalkene auseinander. Hierbei wurden Aktivitäten verschiedener Organometallkomplexe und der Einfluss verschiedenster Aktivatoren ($\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und $[\text{PhNMe}_2\text{H}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$) untersucht (Tab. 1.7). Es zeigte sich in dieser Studie, dass die Verwendung von $[\text{PhNMe}_2\text{H}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ als Aktivator für die Um-

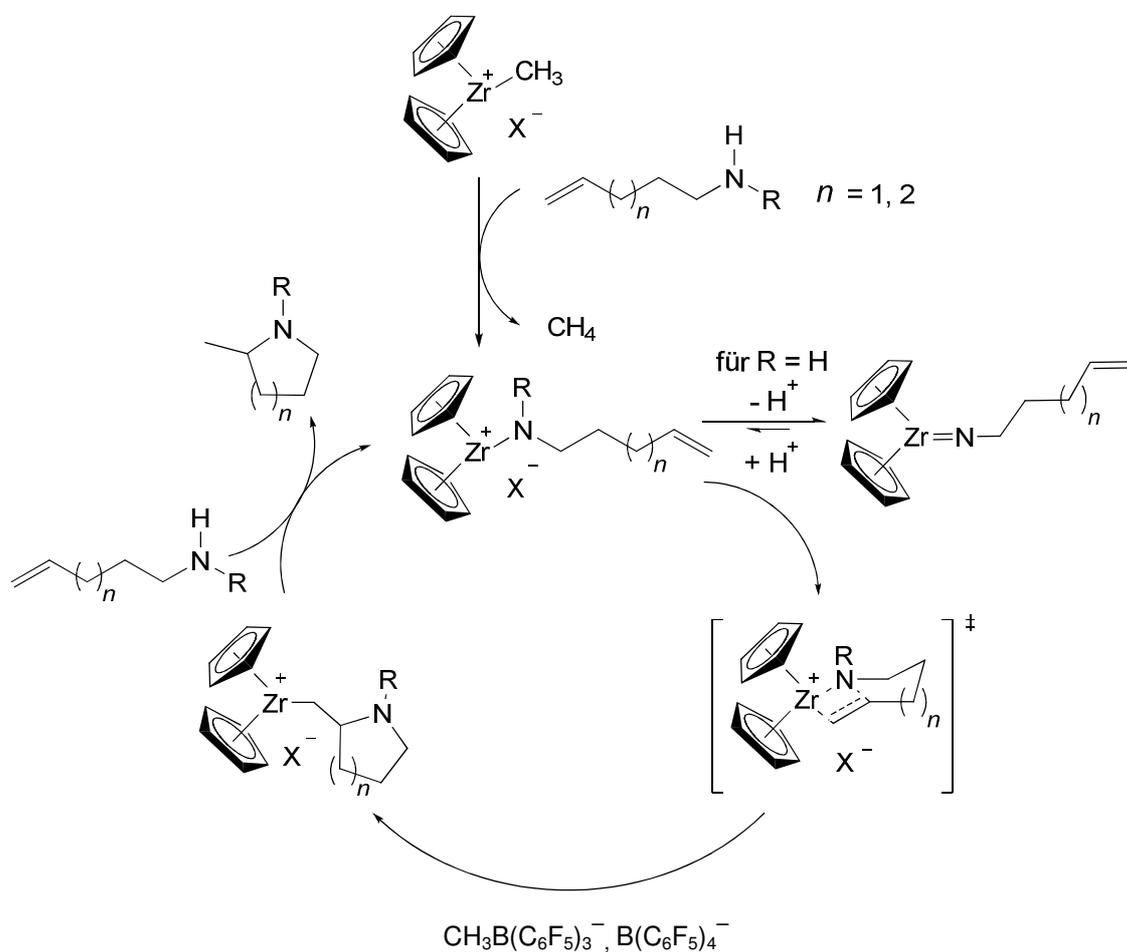
Tabelle 1.7: Katalyseergebnisse aus den intramolekularen Hydroaminierung mit alkylierten Präkatalysatoren und zwei unterschiedlichen Aktivatoren.⁴²

Nr	Präkat.	Aktivator	$c_{\text{Präkat.}}/\text{mol-}\%$	$T/^\circ\text{C}$	t/h	Umsatz/ $\%$ ^h
1	$[\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2]$	$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	2	80	7	98
2	$[\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2]^b$	$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	2	80	10	97
3	$[\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2]$	$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	2	100	1	97
4	$[\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2]^c$	$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	1	100	17 ^d	>99
5	$[\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2]$	$[\text{PhNMe}_2\text{H}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$	2	80	5	91
6	$[\text{Cp}^*_2\text{ZrMe}_2]$	$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	10	100	74	<10
7	$[\text{Cp}^*_2\text{ZrMe}_2]$	$[\text{PhNMe}_2\text{H}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$	10	100	74	11
8	$[\text{Cp}_2\text{TiBn}_2]$	$[\text{PhNMe}_2\text{H}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$	2	100	218	76
9	$[\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2]^e$	–	10	100	168	– ^f
10	$[\text{Cp}_2\text{TiBn}_2]^e$	–	10	100	20	– ^g
11	$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	–	10	100	24	– ^f

^a Substrat: *N*-Methyl-4-pentenylamin, Produkt: *N*-Methyl-4-methylpyrrolidin, Lösungsmittel: Brombenzol- d_5 ; ^b Lösungsmittel Benzol- d_6 ; ^c Lösungsmittel: Toluol, ^d Reaktionsbedingungen noch nicht optimiert; ^e Lösungsmittel: Toluol- d_8 ; ^f kein Reaktionsumsatz beobachtet; ^g Komplette Isomerisierung der Doppelbindung im Substrat; ^h bestimmt durch ¹H-NMR Spektroskopie.

wandlung vom Präkatalysator zur katalytisch aktiven Spezies etwas bessere Reaktionszeiten als bei Verwendung von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ zur Folge hatte. Ferner wurde

deutlich, dass durch die Erhöhung der Reaktionstemperatur um 20 °C eine mehr als sechsfach schnellere Reaktion zur Folge hatte. Der so genannte Aktivator hat die Funktion, die Alkyl-Liganden ab zu trennen. Dadurch wird eine Koordinationsstelle am Metallzentrum frei, um die Katalyse (Schema 1.12) zu initiieren.⁴² Der postulierte Mechanismus sieht die Koordination des Aminoolefins mit dem Stickstoffatom am Metallzentrum vor. Es folgt die Insertion der C–C-Doppelbindung in die Metall-Amidobindung, der sich eine Protonierung der C-Metall-Bindung unter Rückbildung einer Amido-Metall-Spezies durch erneute Substratkoordination anschließt. Dieser postulierte Mechanismus ist ähnlich dem mit Seltenerdkomplexen katalysierten Reaktionen.^{19b} Aktuellere Untersuchungen von *S. Doye et al.* konnten diesen Vorschlag weder bestätigen oder entkräften.³⁵



Schema 1.12: Vorgeschlagener Mechanismus für die Alkyl-Zirconocen-katalysierte Hydroaminierung von Aminoalkenen.⁴²

Da achirale Komplexe als Präkatalysatoren eingesetzt wurden, erfolgten die Cyclisierungen nicht enantioselektiv. Mit dieser Herausforderung beschäftigte sich

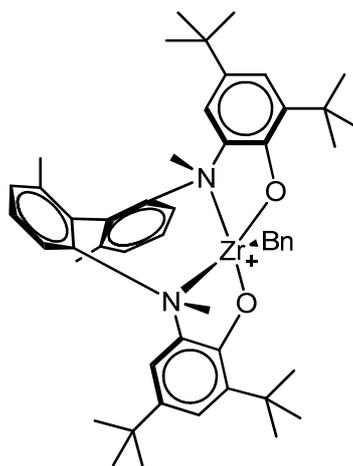
eine Publikation aus dem gleichen Jahr von *P. Scott* und Mitarbeitern. Der dargestellte Zirconium-Komplex **AD** (Abbildung 1.6) setzte unsubstituierte sekundäre Aminoalkene vollständig innerhalb kürzester Reaktionszeit mit beachtlichen Enantiomerenüberschüssen von 64% bis 82% um (Tabelle 1.8). Die Bildung des Piperidinderivates aus *N*-Methyl-5-hexenyl-2,2-dimethylamin war gegenüber dem Ringschluss des entsprechenden Pyrrolidinäquivalentes aus *N*-Methyl-4-pentenyl-2,2-dimethylamin kinetisch bevorzugt (Tabelle 1.8, Eintrag zwei und drei).⁴³

Tabelle 1.8: Durch Verwendung von **AD** katalysierte Hydroaminierungsreaktionen^{a,43}

Nr	Substrat	Produkt	Zeit/h ^c	ee/% ^d
1			4	64
2 ^[b]			48	14
3			3	82
4			192	–
5			3	20

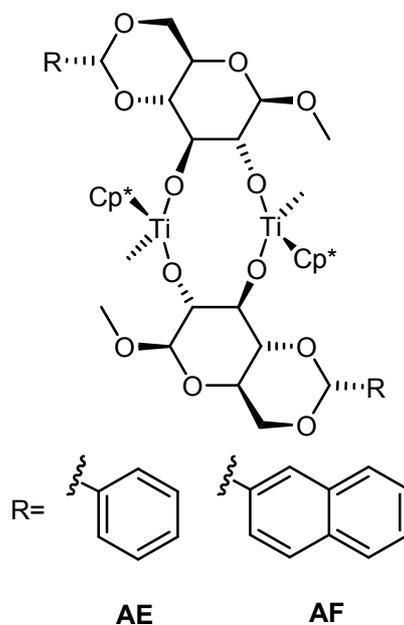
^a C₆D₅Br, T = 100 °C, ca. 10 mol-% Katalysator; ^b T = 70 °C, 5 mol-%, 30% Alkenisomerisierung; ^c Zeit für 100% Umsetzung des Substrates; ^d ¹H-NMR Spektroskopisch bestimmt nach Umsetzung des Katalyseproduktes zum (*R*)-(+)-Mosherat

In der Arbeitsgruppe *Heck* wurde dieser Ansatz einer Gruppe 4 Organometallkomplexes als Präkatalysator für die intramolekulare Hydroaminierung aufgegriffen (Abbildung 1.7).^{7,22,23} Die für die Cyclisierung verwendeten Präkatalysatoren sind zweikernige Organotitankomplexe mit Monosaccharidliganden. Diese dimeren Titankomplexe tragen nicht nur chirale Liganden sondern weisen auch chirale Titankerne auf.^{23,44}



AD

Abbildung 1.6: Katalytisch aktiver Teil des von *Scott et al.* beschriebenen Zirconiumkomplexes



AE

AF

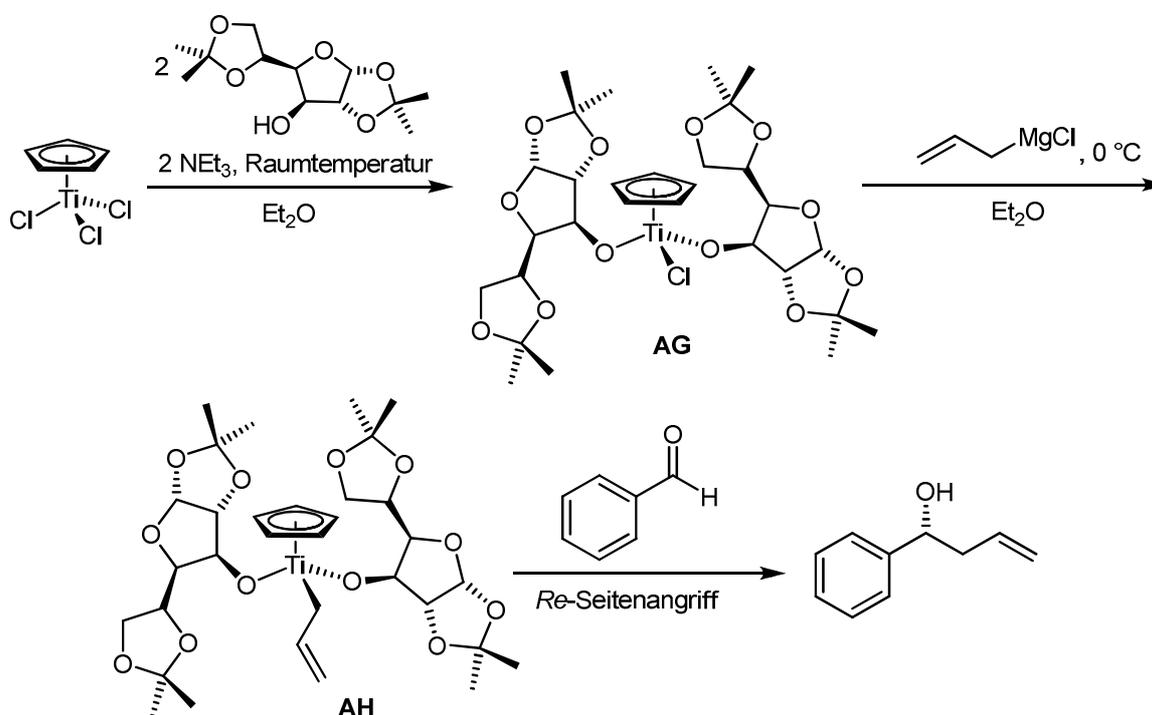
Abbildung 1.7: Präkatalysatoren von *Heck et al.* für die intramolekulare

Hydroaminierungsreaktion.^{7,22,23}

Die in den Präkatalysatoren enthaltene Information über die Stereochemie übertrug sich aber im Rahmen der untersuchten Katalyse leider nicht auf das Produkt. Grund hierfür ist vermutlich der Verlust dieser stereochemischen Information im Zuge der Aktivierung des Präkatalysators durch Abspaltung der Methylgruppen als Methan. Allerdings verlaufen die Katalysen in relativ kurzer Reaktionszeit quantitativ.^{7,22,23}

1.2 Organometallkomplexe der Gruppe 4 mit Monosaccharidliganden

Wie bereits erwähnt^{6,7}, ist die Verwendung von Kohlenhydraten als Liganden in der Organometallchemie ein noch über weite Bereiche nicht bearbeitetes Forschungsgebiet. *Alekseev et al.* beschrieben diese Facette der Organometall- und Koordinationschemie als „...riesiges Gemälde, welches nur mit groben Pinselstrichen skizziert...“ ist.⁴⁵ Diese Fülle an Möglichkeiten begründet sich in der Tatsache, dass Kohlenhydrate die größte Naturstoffklasse repräsentieren. Dies legt die Erforschung der Komplexierungseigenschaften, sowie die Anwendung der resultierenden Komplexe in der Katalyse nahe, zumal es sich um eine nachwachsende und leicht verfügbare Ressource handelt. Kohlenhydrate bieten eine Vielzahl funktioneller Gruppen, sowie verhältnismäßig viele stereogene Zentren pro Molekül. Daher besteht hier, in Abhängigkeit des verwendeten Metalls und des Monosaccharids, die Möglichkeit, gezielt die Natur der resultierenden Komplexe zu beeinflussen.^{3,46} Erste Beispiele für entsprechende Komplexe mit Metallen der Gruppe 4 wurden Ende der 1980er Jahre von *Riediker* und *Duthaler* publiziert.⁴⁷



Schema 1.13: Verwendung einer chiralen Organotitanverbindung mit Monosaccharidliganden zur enantioselektiven Darstellung eines sekundären Allylalkoholes.⁴⁷

Der Komplex **AG** wird aus zwei Äquivalenten 1,2:5,6-Di-O-isopropyliden- α -D-glucopyranosid mit einem Äquivalent $[\text{CpTiCl}_3]$ in Gegenwart von Triethylamin

dargestellt. **AG** wurde mit Allylmagnesiumbromid zu **AH** umgesetzt, welcher *in situ* auf Benzaldehyd über einen *Re*-Seitenangriff seine Allylfunktion übertragen hat. Der resultierende sekundäre ungesättigte Alkohol wurde mit einer Ausbeute von 85% und in einem Enantiomerenüberschuss von 90% erhalten. Nachteilig bei dieser Reaktion ist allerdings, dass **AG** in stöchiometrischen Mengen als chirales Reagenz eingesetzt werden muß.

Bei dem Versuch von *L. Jessen* [CpZrCl_3] mit Methyl-4,6-*O*-benzyliden- β -D-glucopyranosid in Gegenwart von Triethylamin zu komplexieren, resultierte der anionischer Chelatkomplex **AI** mit zwei Zirconiumatomen, die durch einen Chloridoliganden verbrückt sind, und zwei Glucopyranosidatoliganden (Abbildung 1.8). Das Gegenion war das Triethylammoniumkation, das in der vom Komplex geformten Kavität eingelagert ist und eine Wasserstoffbrückenbindung mit einem der beiden terminalen Chloridoliganden eingeht.^{48,49} Die Neigung ein Ammoniumion in einer Kavität, vergleichbar mit einer enzymatischen Tasche, einzulagern, wurde von *P. Kitaev* und *A. Sachs* untersucht und eröffnete im Bereich der supramolekularen Chemie die Möglichkeit von Austauschexperimenten mit anderen Ammoniumionen.

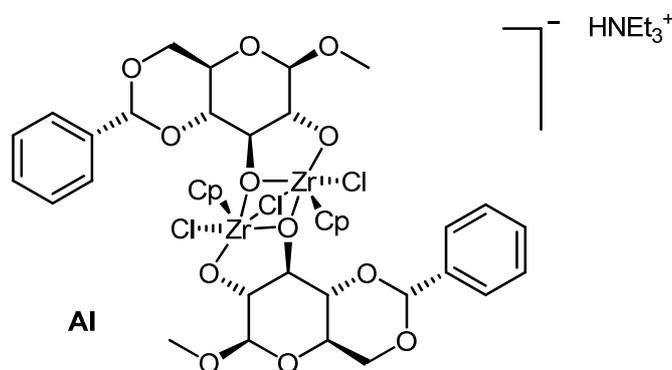
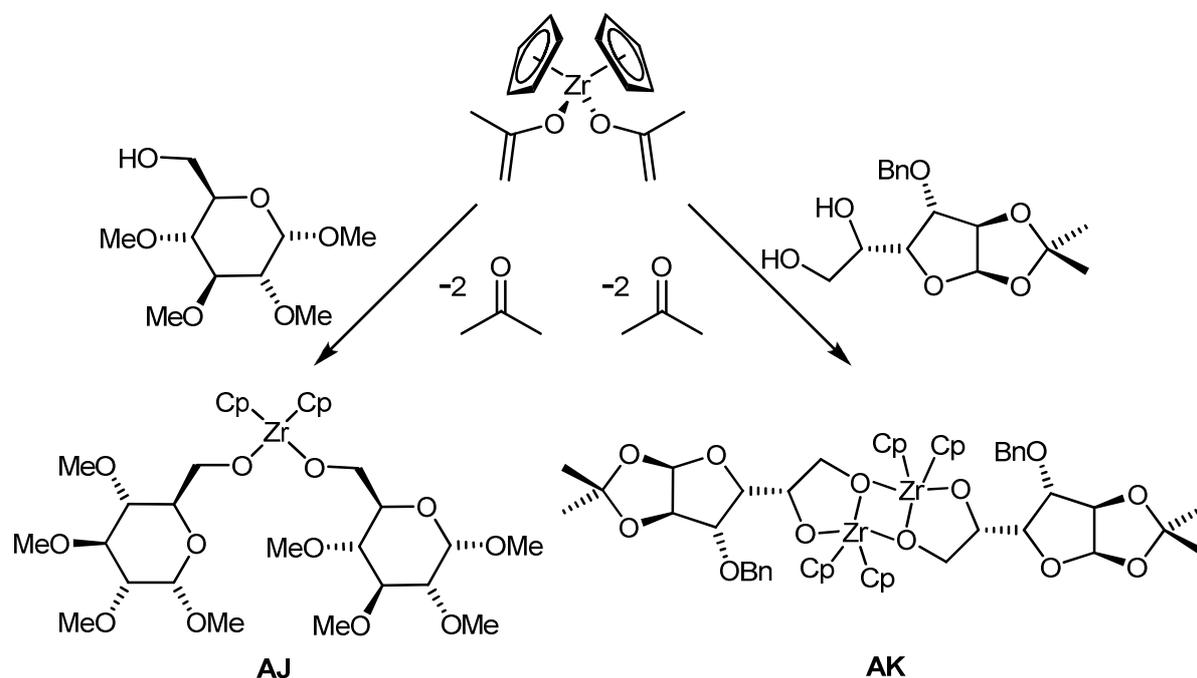


Abbildung 1.8: Zirconiumkomplex mit Glucopyranosidatoliganden.^{48,49}

Durch die chirale Umgebung im Bereich der Kavität wird die Einlagerung eines Enantiomers aus dem eingesetzten racemischen Amingemisch begünstigt, so dass auf diesem Weg eine Enantiomerentrennung in respektablen Umfang möglich ist.^{50,51}

G. Erker und Mitarbeiter publizierten 2006 zwei Zirconocenkomplexe mit Monosaccharidliganden (**AJ** und **AK**), deren Einsatz in der Krebstherapie geplant war. Die Synthese (Schema 1.14) ging von Bis(propenolato)zirconocen aus. Die Reaktion wurde mit zwei Äquivalenten 1,2,3,4-*O*-Tetramethyl- α -D-glucopyranosid durchgeführt, wodurch der Komplex **AJ** dargestellt werden konnte. Bei Verwendung

des geminalen Diols 1,2-*O*-Isopropyliden-3-*O*-benzyl- α -D-glucopyranosid resultierte der dimere Komplex **AK**, der mit **AI** eine gewisse strukturelle Ähnlichkeit aufweist.⁵²



Schema 1.14: Reaktionswege zur Darstellung der Zirconocen-Monosaccharidkomplexe **AJ** und **AK**.⁵²

Bei der Reaktion von $[\text{CpTiCl}_3]$ mit dem *cis*-ständigen Diol Methyl-4,6-*O*-benzyliden- α -D-allopyranosid resultierte keine Chelatisierung durch den Kohlenhydratlignanden, sondern der Komplex **AL** (Abbildung 1.9) mit einem Monosaccharidliganden und zwei Titankernen.^{22,53}

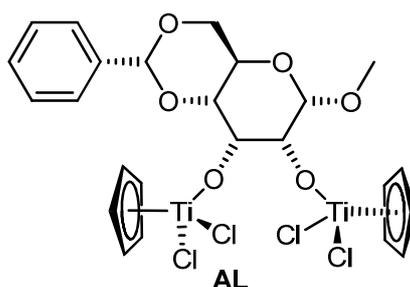


Abbildung 1.9: Allopyranosidatokomplex mit zwei CpTiCl_2 -Funktionen.^{22,53}

Mit *trans*-ständigen Diolen wie Methyl-4,6-*O*-benzyliden- β -D-glucopyranosid werden strukturell vergleichbare Komplexe erhalten.²² Wird anstelle von $[\text{CpTiCl}_3]$ der Precursorkomplex $[\text{Cp}^*\text{TiCl}_3]$ zur Komplexierung von Monosacchariden verwendet, resultiert ein dimerer Komplex mit zwei Titanatomen welche durch zwei Monosaccharide über die Hydroxyfunktionen an Position 2 und 3 in einem

verbrückenden Koordinationsmodus komplexiert sind. Bei der Verwendung von β -D-Glucopyranosiden resultieren die Komplexe **AM** und **AN** (Abbildung 1.10), welche die Vorläuferkomplexe zu den Katalysatorvorstufen aus Abbildung 1.7 sind.^{22,23,44,48,54} Diese Komplexe bilden einen Ditantazehring und tragen sowohl einen Cp*- als auch einen Chloridoliganden. Wenn der Ditantazehring als Ebene angenommen wird, befinden sich die Chloridoliganden auf einer Seite und die Cp*-Liganden auf der anderen Seite dieser gedachten Ebene.

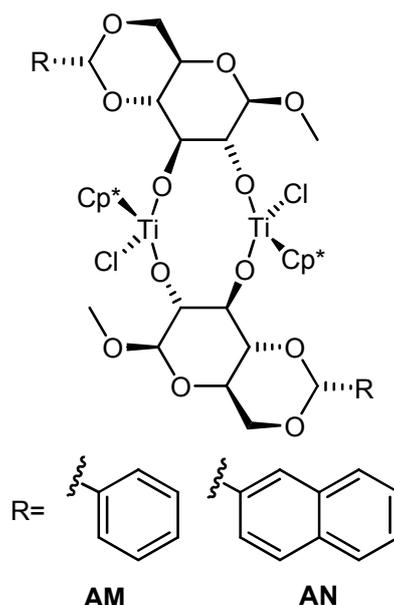


Abbildung 1.10: Vorläuferkomplexe für Präkatalysatoren nach Heck *et al.*^{22,23}

In diesen Komplexen sind nicht nur die Monosacharidliganden sondern die Titanatome selbst chiral. Bei Verwendung des β -D-Glucopyranosids als Ligandvorstufe erhalten die Titanatome die Konfiguration *T*-4-*S*.^{23,44} Diese Konfiguration der Titanatome bleibt strukturell auch nach Herstellung der Folgekomplexe **AE** und **AF** (s. Abbildung 1.7) durch Methylierung erhalten. Es erfolgt hier lediglich formell eine Konfigurationsumkehr, da sich die Priorisierung der Liganden gemäß der *Cahn-Ingold-Prelog*-Regeln (*CIP*) ändert. Das macht diese Komplexe prinzipiell sehr interessant für Katalysen, in denen eine chirale Induktion, zum Beispiel durch die katalytisch aktiven chiralen Titanatome, erwünscht ist.

1.3 Fazit zu Kapitel 1

In den letzten zwanzig Jahren wurden enorme Anstrengungen auf dem Gebiet der durch Metallkomplexe der Gruppe 4 katalysierten Hydroaminierungsreaktionen unternommen, nicht nur bei der intermolekularen, sondern in besonderem Maße auch im Hinblick auf die intramolekulare Hydroaminierung. Gerade bei bestimmten Zirconiumkomplexen können beachtliche Erfolge in Bezug auf Reaktivität und Enantioselektivität erzielt werden.^{28,30,31,32,47} Bei der Titan-katalysierten intramolekularen Hydroaminierung blieb bis auf wenige schwach enantioselektive Ausnahmen der große Durchbruch bei der enantioselektiven intramolekularen Hydroaminierung aus, so dass sich die Forschungsaktivitäten auf Komplexe anderer Metalle verlagerten.^{26,39} Erfolgreiche Beispiele sind Komplexe mit Cu-(I) sowie Cu(II),⁵⁵ Ca-Zr,⁵⁶ Y und Yb,⁵⁷ Ir,⁵⁸ Au,⁵⁹ Pt,⁶⁰ den Erdalkalimetallen Mg, Ca, Sr, Ba und Zn und Al⁶¹⁻⁶³, die zum Teil sehr enantioselektiv verschiedene Hydroaminierungen katalysieren. Ferner gibt es auch schon Bestrebungen heterogene Katalysatoren auf Y, La und Nd-Basis zu entwickeln.⁶⁴ Allen genannten Beispielen für Präkatalysatoren mit Hauptgruppenmetallen, frühen sowie späten Übergangsmetallen fehlt die Chiralität am Metallatom. Häufig sind die Liganden nicht chiral. Daher soll diese Arbeit eine der interessantesten Facetten dieses Teilgebietes näher aufklären.^{22,23,44,48,54,65}

2 Motivation

Die Beispiele der intramolekularen Hydroaminierung, die in der Vergangenheit enantioselektiv verliefen, wurden durch C_2 -symmetrische Präkatalysatoren induziert. Beispiele sind von *R. G. Bergmann*²⁶, *P. Scott*⁴³ (s. Abbildung 2.1) sowie *L. Xiang, H. Song, G. Zi*³⁰⁻³² (s. Abbildung 1.4).

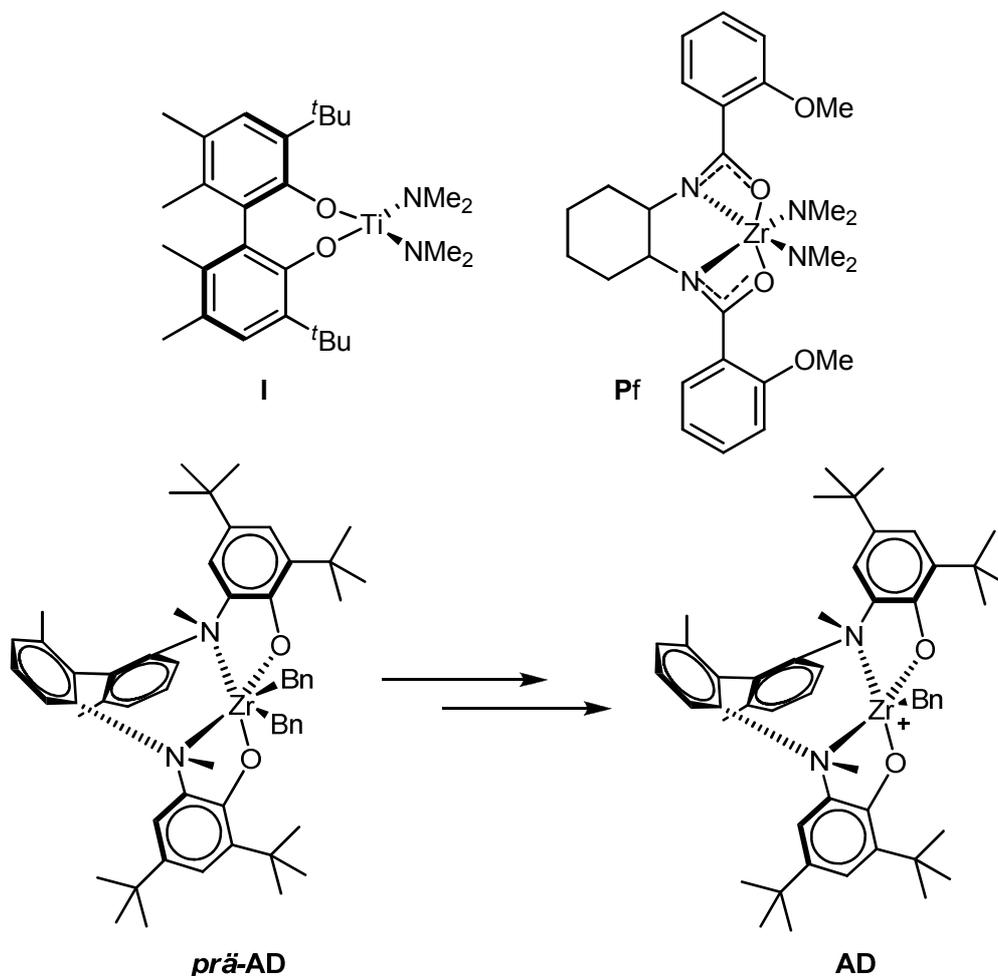


Abbildung 2.1: Beispiele für C_2 -symmetrische Präkatalysatoren für enantioselektive Hydroaminierungsreaktionen.^{26,43}

I und **Pf** cyclisierten allerdings nur primäre Aminoalkene und **AD** hingegen nur sekundäre. Das heißt durch Ti-Komplexe konnten bis heute noch keine sekundären Aminoalkene enantioselektiv cyclisiert werden. Ein Ansatz zur Bewältigung dieser Herausforderung könnte die Verwendung des zweikernigen C_2 -symmetrischen Titan-Präkatalysatorsystems nach *Heck et al.* (s. Abbildung 1.10 und 2.2) sein. Allerdings bedarf es einiger Modifikationen, um dieses hoch aktive aber leider nicht enantioselektive System zu optimieren. Im Gegensatz zu **AD** fällt auf, dass die Koordinationszahl im Präkatalysator lediglich 4 statt 6 beträgt. Ferner ist **AD** stark durch den verwendeten Liganden abgeschirmt.

Ziel dieser Arbeit ist es daher, die von *D. Zeysing* etablierten zweikernigen Titankomplexe (Abbildung 2.2) in allen möglichen Funktionalitäten zu variieren und die Auswirkungen der vorgenommenen Variationen auf die intramolekulare Hydroaminierung (Schema 2.1) zu untersuchen.^{7,22,23,44,54}

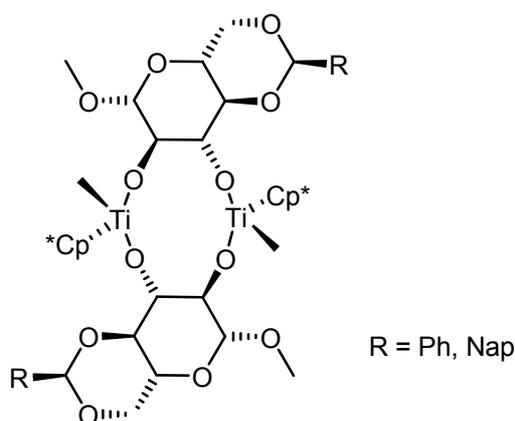
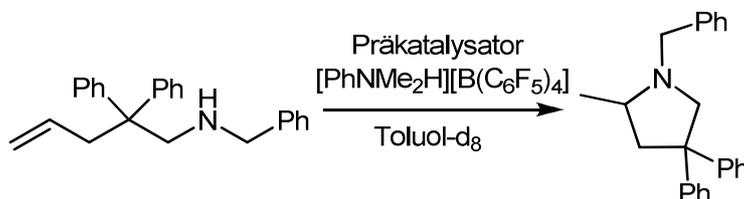


Abbildung 2.2: Katalysatorvorstufen für die intramolekulare Hydroaminierung.^{7,22,23,44,55}

Die Variationsmöglichkeiten sind bei den Alkyl- sowie Cyclopentadienyl- und in erster Linie bei den Glucopyranosidatoliganden zu suchen. Mit den resultierenden Komplexen sind katalytische Reaktionen vorzunehmen, um die Auswirkungen dieser Änderungen auf den Verlauf der intramolekularen Hydroaminierung zu überprüfen.



Schema 2.1: Modellreaktion für die intramolekulare Hydroaminierung.^{7,22,23}

Der stereogene Einfluss bestimmter geänderter Funktionen der Komplexe soll in der intramolekularen Hydroaminierung überprüft werden.

3 Ergebnisse und Diskussion

Zur Optimierung der Eigenschaften der in Abbildung 2.2 gezeigten Präkatalysatoren ist es erforderlich, sich die variablen Positionen innerhalb des Präkatalysatorsystems zu vergegenwärtigen. In den vorliegenden Organotitankomplexen mit Monosaccharidliganden gibt es drei Ligandgruppen. Das sind die Glucopyranosidatoliganden, die Alkyliganden und die Cyclopentadienylliganden (siehe Abbildung 3.1).

Für die Monosaccharidliganden ergeben sich breite Funktionalisierungsmöglichkeiten, die in erster Linie auf eine Erhöhung des sterischen Anspruches der Substituenten an Position 1 sowie an Position 4 und 6 hinauslaufen. Für die funktionelle Gruppe an Position 1 kommen neben der schon etablierten Methylgruppe eine *iso*-Propylgruppe und eine *tert*-Butylgruppe in Frage. Die acetalische Gruppe an Position 4 und 6 kann theoretisch durch alle Substituenten mit einer Carbonylfunktion ersetzt werden. Bei den Alkyliganden ist, aufgrund der Neigung zur β -Hydrideliminierung, jeder Alkyligand mit einem quartären Kohlenstoffatom in β -Position geeignet. Die Cp-Liganden bergen, wie auch die Zuckerliganden, viele Variationsmöglichkeiten. So sind neben den bereits erfolgreich verwendeten Pentamethyl-Cp-Liganden auch solche mit anderen Substituenten, eventuell sogar mit einer π -Donatorfunktion verwendbar.

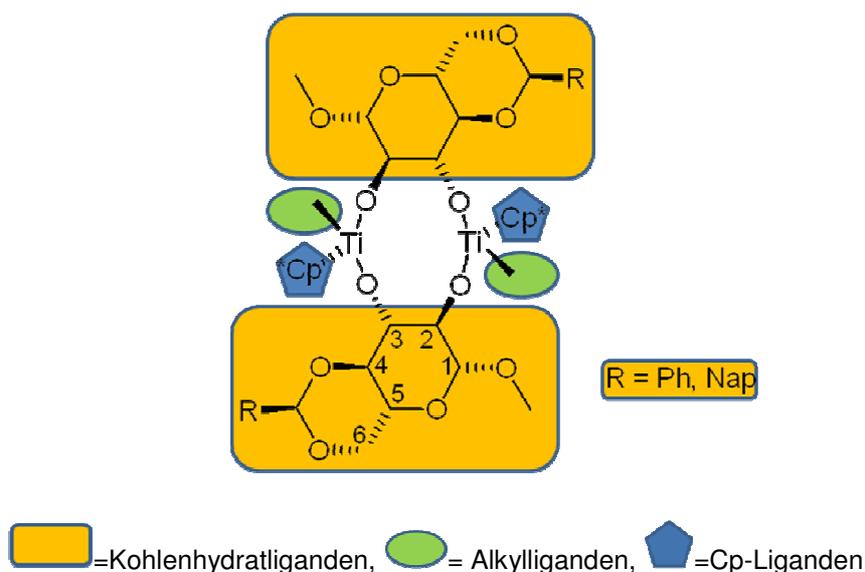


Abbildung 3.1: Mögliche Variablen im Präkatalysator.

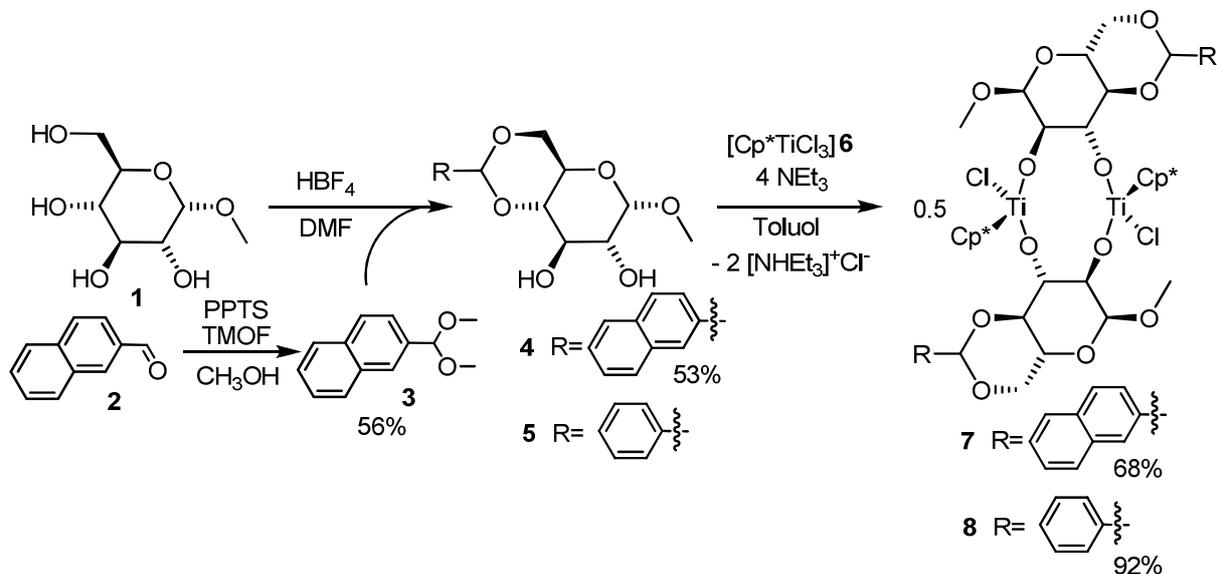
Schwierig abzuschätzen ist hierbei ihr Einfluss auf die Komplexierungseigenschaften der modifizierten Precursorkomplexe, da mit Veränderung der Cp-Liganden eine leichte, aber unter Umständen entscheidende Veränderung des Cl-Ti-Cl Bindungswinkes resultieren könnte.

3.1 Komplexsynthesen und deren Charakterisierung

3.1.1 Komplexe mit dem α -Anomer des Glucopyranosids

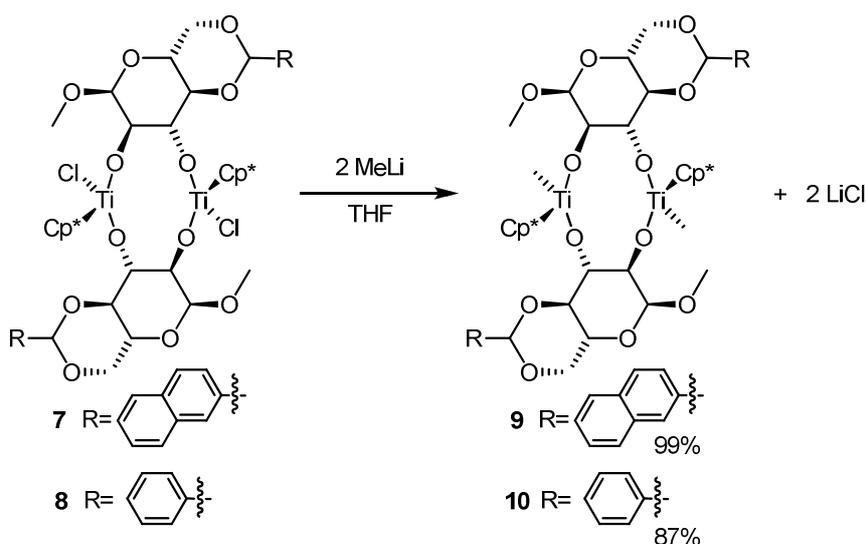
Als Ligandvorstufe für das α -D-Glucopyranosid wurde Methyl-4,6-O-(naphthyl-2'-methyliden)- α -D-glucopyranosid (**4**) unter Verwendung des aus Naphthalin-2-carbaldehyd (**2**), in 56%iger Ausbeute, hergestellten 2-Naphthaldehyddimethylacetal (**3**) in 53%iger Ausbeute synthetisiert (Schema 3.1). Methyl-4,6-O-benzyliden- α -D-glucopyranosid (**5**) war kommerziell verfügbar. Bezugnehmend zum vergleichbaren Komplex mit dem β -Anomer wurde hier lediglich die Modifikation an Position 4 und 6 der Glucose und nicht am Aglykon an Position 1 vorgenommen, um zunächst den Einfluss durch den Wechsel des Anomers auf das Titanzentrum zu untersuchen. **4** und **5** wurden in getrennten Reaktionsansätzen äquimolar mit $[\text{Cp}^*\text{TiCl}_3]$ (**6**) sowie fünf Äquivalenten NEt_3 in Toluol unter Rückfluss nach 16 Stunden Reaktionszeit weiter zu den folgenden Chloridokomplexen umgesetzt. Das überschüssig eingesetzte NEt_3 fing bei dieser Reaktion entstandenes HCl als $[\text{NEt}_3\text{H}]^+\text{Cl}^-$ ab, welches mittels Filtration der eingeeengten Reaktionslösungen von den jeweiligen Reaktionsansätzen abgetrennt wurde. **4** reagierte mit **6** zu $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\alpha\text{-MeNapGlc})]_2$ (**7**) mit einer Ausbeute von 68%. **5** reagierte mit **6** mit 92%iger Ausbeute zu $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\alpha\text{-MeNapGlc})]_2$ (**8**). Beide Komplexe wurden mittels NMR-Spektroskopie und Elementaranalytik charakterisiert. Von **7** konnten Einkristalle erhalten werden, welche für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Das Ergebnis zeigte, dass die Ligandvorstufen **4** und **5** in der entgegengesetzten Konfiguration an den Titanatomen komplexierten als bisher bekannt. In Abhängigkeit vom verwendeten Anomer liegt also eine unterschiedliche Chiralität an den Titanatomen vor. Bei Verwendung von β -D-Glucose-Ligandvorstufen resultiert die Konfiguration *T-4-S* an den Titanatomen. Im Gegensatz dazu liegt bei der Verwendung von α -D-Glucose die Konfiguration *T-4-R* vor. Diese geänderte Chiralität konnte für diese Beispiele ferner mittels NMR-Spektroskopie, über die chemische

Verschiebung der Signale der Protonen an Position 2 und 3 sowie durch Verwendung des Circular dichroismus nachgewiesen werden.^{23,44}



Schema 3.1: Syntheseroute zur Darstellung der Komplexe **7** ($[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\alpha\text{-MeNapGlc})]_2$) und **8** ($[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\alpha\text{-MeBnGlc})]_2$).^{23,44}

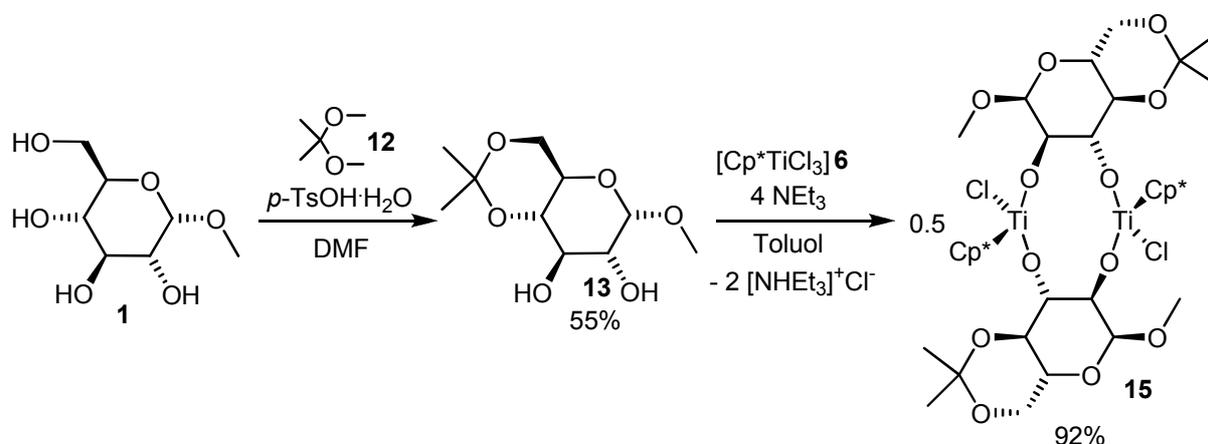
Die Katalysatorvorstufen für die intramolekulare Hydroaminierung wurden aus **7** und **8** bei -78 bis 20 °C in THF unter Zugabe von zwei Äquivalenten MeLi in 99%iger Ausbeute ($[(\text{Cp}^*\text{TiMe})-\mu-(\alpha\text{-MeNapGlc})]_2$, **9**) und in 87%iger Ausbeute ($[(\text{Cp}^*\text{TiMe})-\mu-(\alpha\text{-MeBnGlc})]_2$, **10**) erhalten (Schema 3.2).²³



Schema 3.2: Darstellung der Präkatalysatoren **9** ($[(\text{Cp}^*\text{TiMe})-\mu-(\alpha\text{-MeNapGlc})]_2$) und **10** ($[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\alpha\text{-MeBnGlc})]_2$).²³

3.1.2 Modifikation der funktionellen Gruppe an Position 4 und 6 des Glucopyranosids

Eine Steigerung des sterischen Anspruchs im D-Glucopyranosid wurde zunächst über die Acetalbildung der OH-Gruppen an Position 4 und 6 mit einer Dimethylmethyliden-, einer Diphenylmethyliden- und einer Ferrocenylmethylidengruppe versucht. Da die beiden erstgenannten Funktionalitäten jeweils den gleichen Substituenten zweimal tragen, wird einer in die axiale Position am Kohlenstoffatom 7 des resultierenden Sechsrings gezwungen. Hierdurch wird ein sterischer, axial orientierter Anspruch bei der Komplexbildung eingebracht, um die Geometrie der resultierenden Komplexe zu beeinflussen. Die dritte Modifikationsmöglichkeit trägt mit der Ferrocenyleinheit eine dreidimensional räumlich anspruchsvolle funktionelle Gruppe, die zwar äquatorial angeordnet ist, aber durch die Drehbarkeit entlang der Bindung zwischen Ferrocen und dem Kohlenstoffatom in Position 7 einen Einfluss in axialer Richtung auf den Koordinationsraum der resultierenden Komplexe ausüben kann.



Schema 3.3: Syntheseroute zur Darstellung des Komplexes **15** ($[(Cp^*TiCl)_2-\mu-(\alpha-Me/PrGlc)]_2$) aus der Ligandvorstufe **13**. Die Darstellung von **16** ($[(Cp^*TiCl)_2-\mu-(\beta-Me/PrGlc)]_2$, Isomerengemisch) aus **14** verläuft analog.

Die erste funktionelle Gruppe von beiden genannten wurde an Position 4 und 6 des Methyl- α -D-glucopyranosids (**1**) und des Methyl- β -D-glucopyranosids (**11**) selektiv mit 2,2-Dimethoxypropan (**12**) in DMF, durch katalytische Mengen p -Toluolsulfonsäuremonohydrat, jeweils auf dem gleichen Wege (Schema 3.3) funktionalisiert.⁶⁶ Die Produkte dieser Reaktion waren, entsprechend der eingesetzten Edukte (**1** oder **11**), die Ligandvorstufen Methyl-4,6-O-dimethylmethyliden- α -D-glucopyranosid (**13**) in 55%iger Ausbeute und Methyl-4,6-O-

dimethylmethyliden- β -D-glucopyranosid (**14**) in 51%iger Ausbeute. Diese wurden separat voneinander äquimolar mit $[\text{Cp}^*\text{TiCl}_3]$ (**6**) sowie fünf Äquivalenten NEt_3 in Toluol unter Rückfluss nach 16 bis 22 Stunden Reaktionszeit weiter zu den folgenden Chloridokomplexen umgesetzt.^{22,23,65} Das überschüssig eingesetzte NEt_3 fing bei dieser Reaktion entstandenes HCl als $[\text{NEt}_3\text{H}]^+\text{Cl}^-$ ab, das mittels Filtration der eingedampften Reaktionslösungen von den löslichen Reaktionsprodukten abgetrennt wurde. **13** reagierte mit **6** zu $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\alpha\text{-Me/PrGlc})]_2$ (**15**) mit einer Ausbeute von 92% und wurde mittels NMR-Spektroskopie (Abbildung 3.2) und Elementaranalytik charakterisiert. Beim Vergleich der ^1H -NMR Spektren von **13** und **15** fällt auf, dass im Spektrum von **15** das Signal des Protons 2 eine stärkere Verschiebung zu höherer Frequenz erfährt und dabei in einer geänderten Reihenfolge in Resonanz tritt als das Signal des Protons drei, welches bei niedrigerer Frequenz erscheint. Dieses NMR-Spektroskopische Verhalten von **15** weist auf das Vorliegen der Konfiguration *T-4-R* an den Ti-Atomen hin.^{23,44} Bei Reaktion des anderen Anomers (**14**) als Ligandvorstufe mit **6** zu **16** unter oben genannten Bedingungen, erfolgte keine selektive Komplexbildung. Verbindung **16** lag nach Abbruch der Reaktion als Gemisch mehrerer isomerer Komplexe (siehe ^1H -NMR Spektren Abbildung 3.3) gleicher Summenformel vor. Dies wurde auch durch die Elementaranalyse bestätigt. Grund hierfür ist vermutlich der axiale Substituent an der funktionellen Gruppe an Position 4 und 6, der eine Komplexbildung des β -D-Glucopyranosids in der Konfiguration *T-4-S* an den Titanatomen behindert.⁴⁴ Dieser axiale Substituent gerät vermutlich mit den sterischen Ansprüchen des Cp^* -Liganden des Komplexprecursors in Konflikt, was statt des ausschließlich erwarteten „S“-förmigen Komplexes **16** auch „C“-förmige Komplexisomere (s. Abbildung 3.3) zur Folge hat. Es wurde versucht dieses Komplexbgemisch durch selektive Kristallisation in die einzelnen Isomere zu separieren, was allerdings bislang erfolglos blieb.

Daher stand lediglich **15** für die Folgereaktion zum Methylkomplex $[(\text{Cp}^*\text{TiMe})-\mu-(\alpha\text{-Me/PrGlc})]_2$ (**17**) zur Verfügung, der eine Katalysatorvorstufe für die intramolekulare Hydroaminierung ist. Diese Synthese wurde bei -78 bis 20 °C in THF unter Zugabe von zwei Äquivalenten MeLi durchgeführt. **17** wurde in einer Ausbeute von 98% erhalten (Schema 3.4).

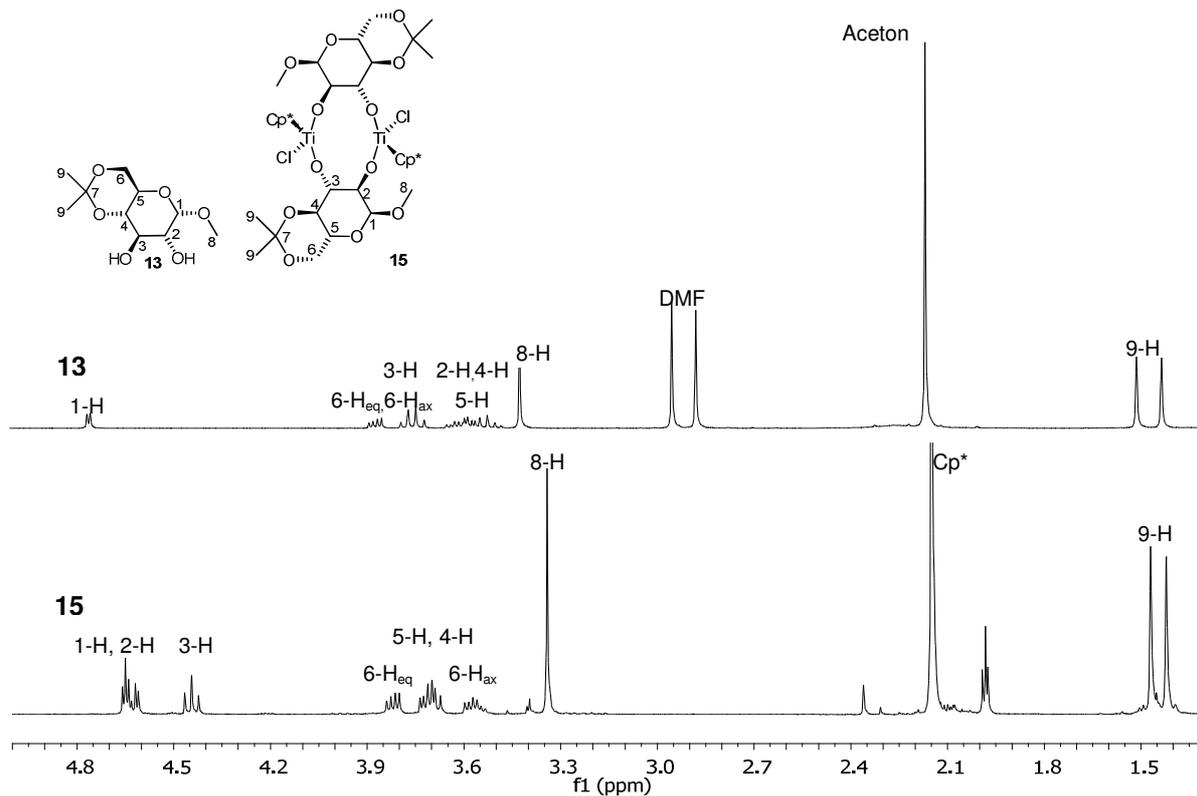


Abbildung 3.2: ^1H -NMR-Spektren in CDCl_3 der Ligandvorstufe **13** ($\alpha\text{-Me/PrGlcH}_2$) und dem Chloridokomplex **15** ($[(\text{Cp}^*\text{TiCl})\text{-}\mu\text{-(}\alpha\text{-Me/PrGlc)}]_2$) im Vergleich.

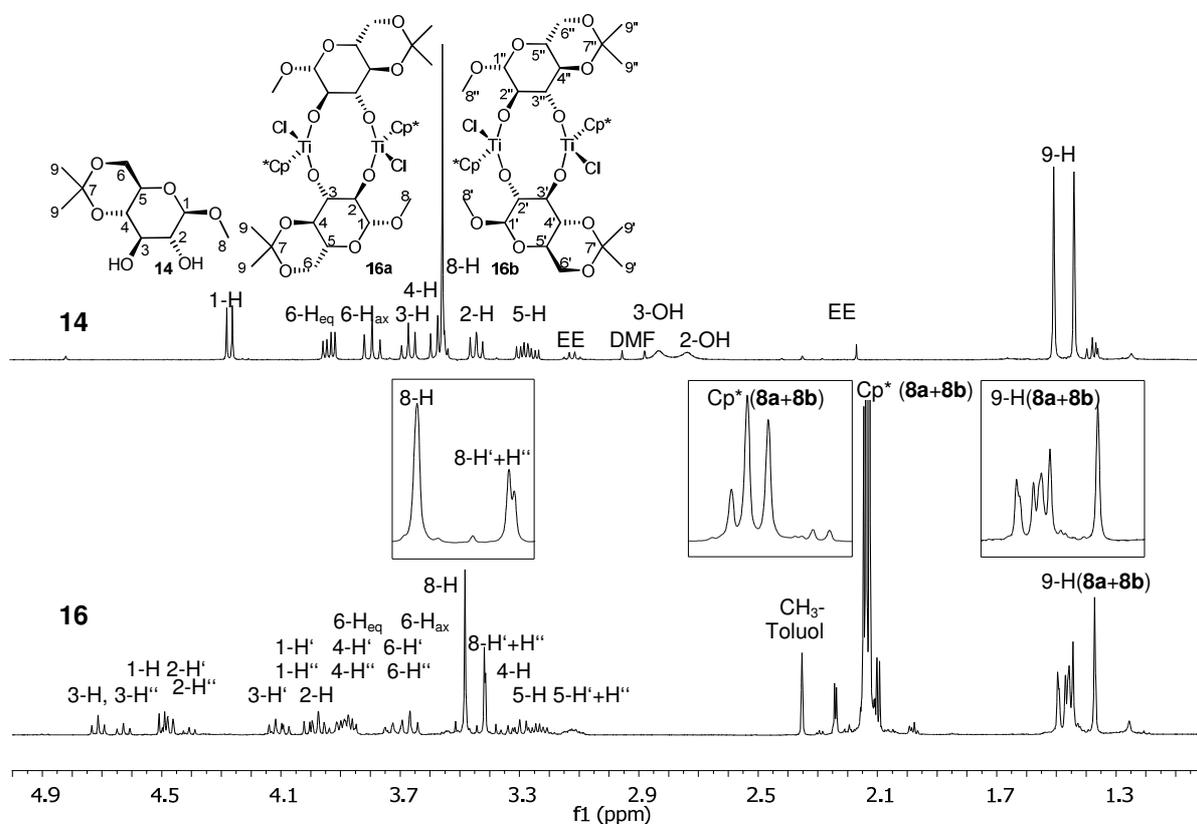
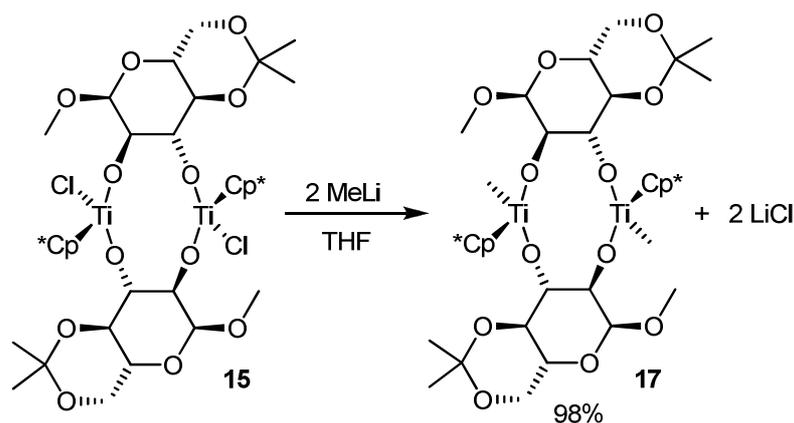


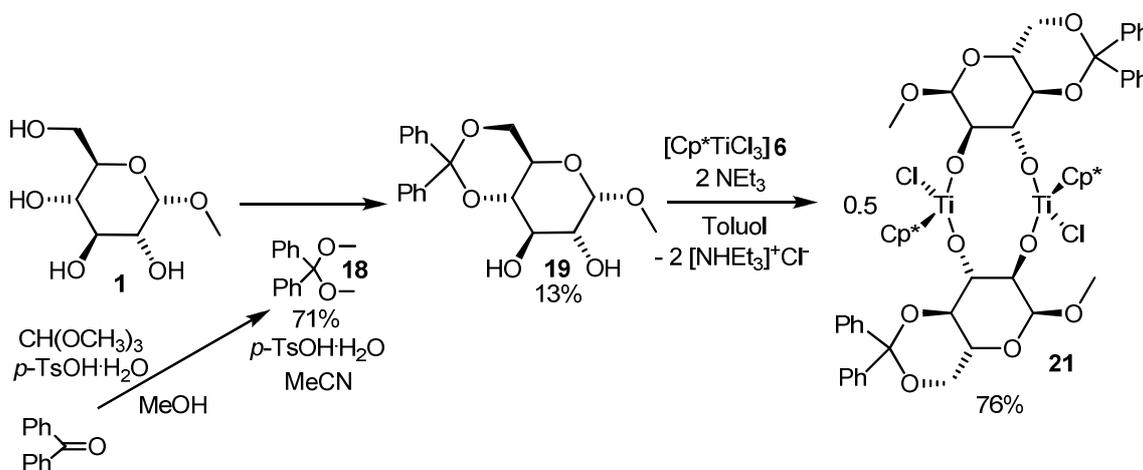
Abbildung 3.3: ^1H -NMR-Spektren in CDCl_3 der Ligandvorstufe **14** ($\beta\text{-Me/PrGlcH}_2$) und dem resultierenden Isomerengemisch **16** ($[(\text{Cp}^*\text{TiCl})\text{-}\mu\text{-(}\beta\text{-Me/PrGlc)}]_2$, **16b** ist ein Strukturvorschlag) im Vergleich.



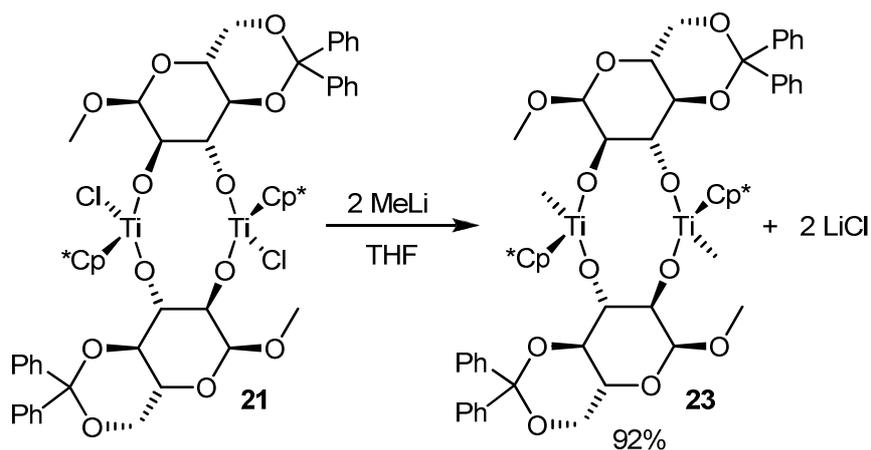
Schema 3.4: Darstellung des Präkatalysators **17** ($[(\text{Cp}^*\text{TiMe})\text{-}\mu\text{-(}\alpha\text{-Me/PrGlc)}]_2$) aus Komplex **15** ($[(\text{Cp}^*\text{TiCl})\text{-}\mu\text{-(}\alpha\text{-Me/PrGlc)}]_2$).

Zur Herstellung der Pendants mit zwei Phenylgruppen war es zunächst notwendig aus Benzophenon das entsprechende Benzophenondimethylacetal (**18**) zu synthetisieren. Dies wurde in Methanol mit Trimethylorthoformiat unter Zugabe katalytischer Mengen *p*-Toluolsulfonsäuremonohydrat erfolgreich mit 71%iger Ausbeute erreicht.⁶⁷ **18** wurde anschließend mit **1** und separat mit **11** in MeCN katalysiert durch *p*-Toluolsulfonsäuremonohydrat zu den Ligandvorstufen Methyl-4,6-*O*-diphenylmethyliden- α -D-glucopyranosid (**19**) und Methyl-4,6-*O*-diphenylmethyliden- β -D-glucopyranosid (**20**) umgesetzt. Hierbei wurden **19** in einer Ausbeute von 13% und **20** in 39% Ausbeute erhalten (Schema 3.5).⁶⁸ Diese Ligandvorstufen wurden, wie bereits für die Synthese von **15** und **16** beschrieben, mit einem Äquivalent **6** und fünf Äquivalenten NEt_3 in Toluol unter Rückflußbedingungen zu den zweikernigen Titanchloridokomplexen umgesetzt.^{22,23,65} $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})\text{-}\mu\text{-(}\alpha\text{-MedPhmGlc)}]_2$ (**21**) wurde in einer Ausbeute von 76% erhalten und durch ^1H - sowie ^{13}C -NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse und Einkristallstrukturanalyse charakterisiert. Die Einkristalle wurden durch Überschichten einer toluolischen Lösung von **21** mit dem äquivalenten Volumen *n*-Pentan erhalten. Bei Betrachtung der ^1H -NMR-Spektren (s. Abbildung 3.4) der Ligandvorstufe **19** und des Komplexes **21** fällt auf, dass auch im Spektrum von **21** das Signal des Protons an Position 3 bei höherer Frequenz in Resonanz tritt als das Signal des Protons an Position 2. Dies lässt vermuten, dass hier die Konfiguration *T*-4-*S* der Ti-Atome vorliegt.^{23,44} Allerdings zeigte das Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse, dass hier entgegen der NMR-spektroskopischen Ergebnisse die Konfiguration *T*-4-*R* an den Titanatomen auftritt. Das heißt im Vergleich zu **15** erzeugen die zusätzlich eingeführten Aromaten

an Position 7 starke anisotrope Effekte, die zur Verschiebung des Signals vom Proton am Kohlenstoffatom 3 zu höherer Frequenz führen. Bei dem Versuch der Herstellung von **22** war zu erwarten, dass der bei dem Syntheseversuch von **16** beobachtete Effekt stärker in Erscheinung tritt, da die Ligandvorstufe **20** anstelle von Methylgruppen, wie für **14**, an Position 7 Phenylgruppen als Substituenten trägt. Nach entsprechender Umsetzung mit der gleichen Stoffmenge **6** in Gegenwart von fünf Äquivalenten NEt_3 in siedendem Toluol wurde kein isomerenreines Produkt **22**, sondern ein Isomerengemisch erhalten (siehe $^1\text{H-NMR}$ -Spektren Abbildung 3.5). Auch in diesem Fall blieb der Versuch der Isolierung durch Kristallisation erfolglos. Ferner wurde versucht durch Variation der Reaktionsbedingungen die bevorzugte Bildung eines Isomers bei der Reaktion zum Produkt **16** und **22** zu erreichen. Als Lösungsmittel wurde Dichlormethan verwendet. Die Ligandvorstufen **14** und **20** wurden durch äquimolare Reaktion mit NaH an den Hydroxyfunktionen deprotoniert. Die resultierenden abgewandelten Ligandvorstufen $\beta\text{-Me/PrGlcNa}_2$ (**14b**) und $\beta\text{-MedPhmGlcNa}_2$ (**20b**) wurden anschließend mit einem Äquivalent $[\text{Cp}^*\text{TiCl}_3]$ über 17 bis 46 Stunden sowohl bei -78 bis 20 °C als auch bei 0 bis 20 °C umgesetzt. Dies erfolgte mit den gleichen Resultaten, wie sie bei den ursprünglichen Synthesen zu den Chloridokomplexen **16** und **22** aufgetreten sind. Daher konnte auch hier nur der Chloridokomplex mit dem $\alpha\text{-D-Glucopyranosidatoliganden}$ (**21**) zum Präkatalysatorkomplex nach der für **17** beschriebenen Synthese^{22,23} umgesetzt werden (Schema 3.4). $[(\text{Cp}^*\text{TiMe})\text{-}\mu\text{-(}\alpha\text{-MedPhmGlc)}]_2$ (**23**) wurde mit einer Ausbeute von 92% erhalten.



Schema 3.5: Syntheseroute zur Darstellung der Komplexe **21** ($[(\text{Cp}^*\text{TiCl})\text{-}\mu\text{-(}\alpha\text{-MedPhmGlc)}]_2$) aus der Ligandvorstufe **19**. Die Darstellung von **22** ($[(\text{Cp}^*\text{TiCl})\text{-}\mu\text{-(}\beta\text{-MedPhmGlc)}]_2$, Isomerengemisch) aus **20** verläuft analog.



Schema 3.6: Darstellung des Präkatalysators **23** $[(\text{Cp}^*\text{TiMe})\text{-}\mu\text{-}(\alpha\text{-MedPhmGlc})_2]$ aus Komplex **21** $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})\text{-}\mu\text{-}(\alpha\text{-MedPhmGlc})_2]$.

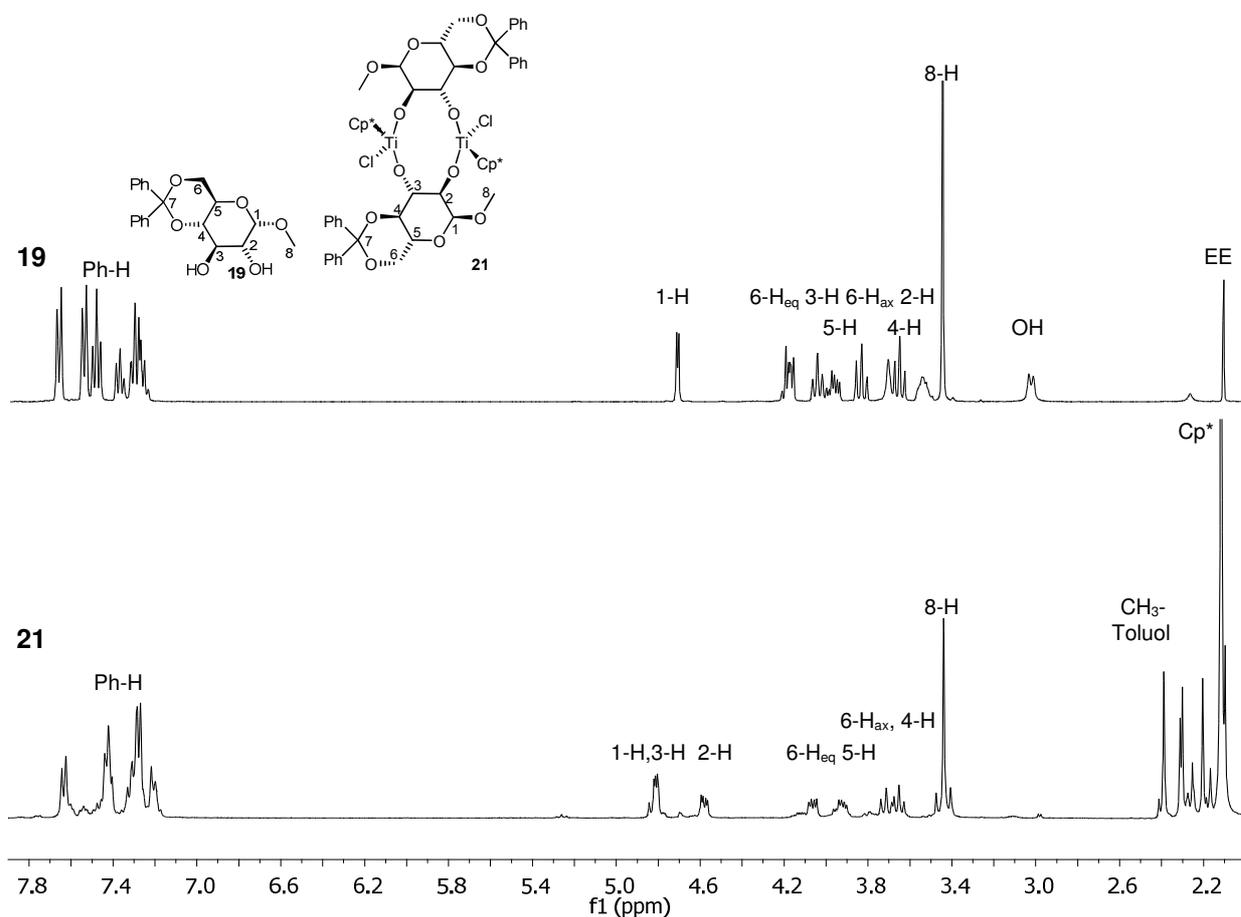


Abbildung 3.4: Die ^1H -NMR-Spektren in CDCl_3 der Ligandvorstufe **19** ($\alpha\text{-MedPhmGlcH}_2$) und dem Chloridkomplex **21** $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})\text{-}\mu\text{-}(\alpha\text{-MedPhmGlc})_2]$ im Vergleich.

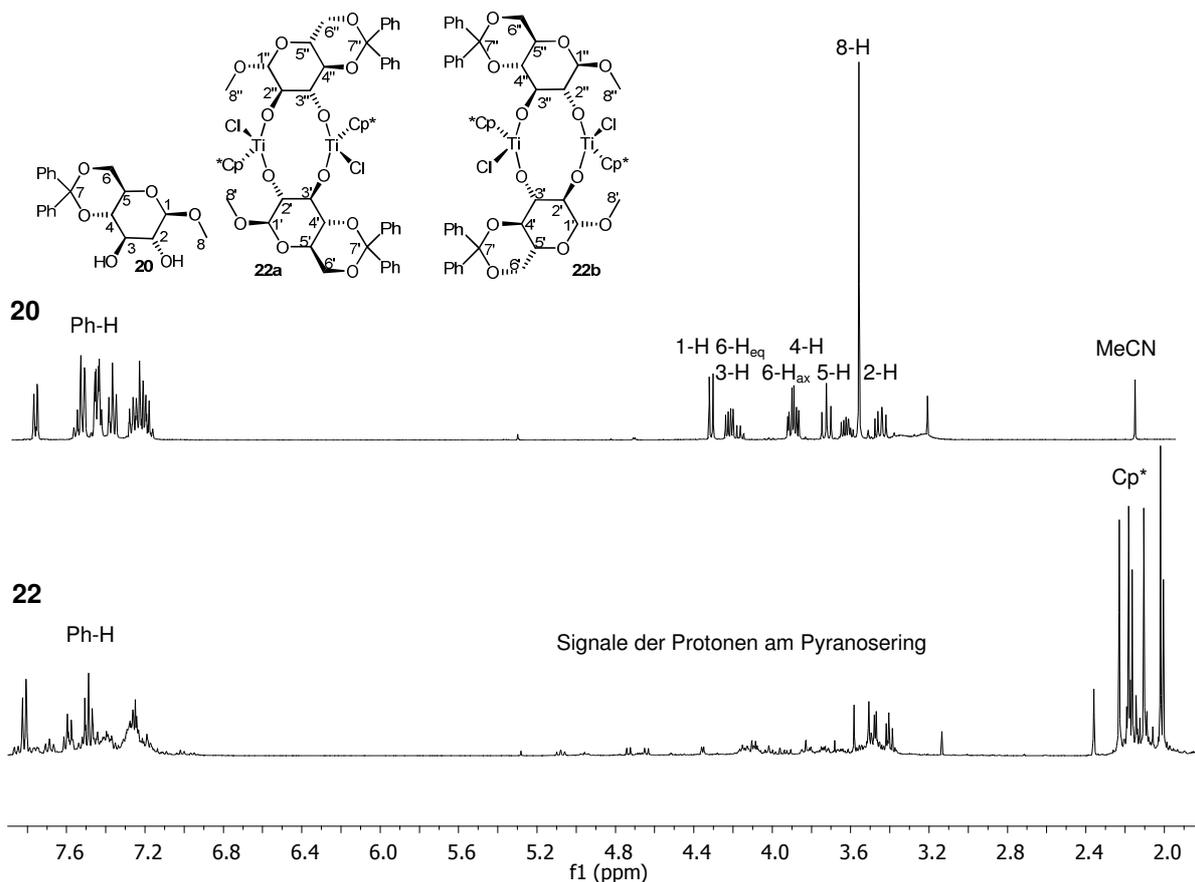
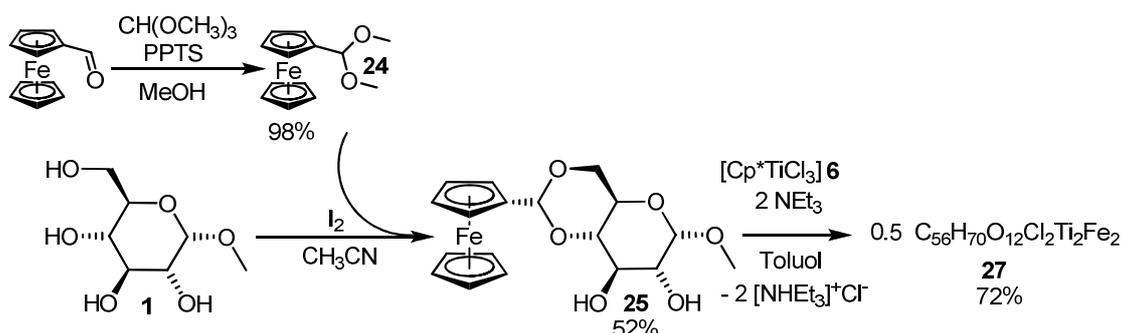


Abbildung 3.5: ^1H -NMR-Spektren der Ligandvorstufe **20** (β -MedPhmGlcH₂) und dem resultierenden Isomerengemisch **22** ($[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\beta\text{-MedPhmGlc})]_2$, zwei Strukturvorschläge von theoretisch acht möglichen gezeigt) in CDCl_3 im Vergleich.

Die dritte Modifikation der funktionellen Gruppe an Position 7 in den Ligandvorstufen ist die Ferrocenylgruppe. Ausgehend vom Ferrocenmonocarbaldehyd wurde nach quantitativer Umsetzung mit katalytischen Mengen Pyridinium-*para*-toluolsulfonat und einem Überschuss Trimethylorthoformiat in Methanol unter Erhitzen bis zum Rückfluß Ferrocenmonocarbaldehyddimethylacetal (**24**) erhalten. Die Umsetzung mit sowohl **1** als auch **11** verliefen nach der Variante mit HBF_4 als Reagenz in DMF,⁶⁹ katalysiert mit *p*-Toluolsulfonsäuremonohydrat in DMF^{66,70} sowie mit dem gleichen Katalysator in MeCN⁶⁸ nicht erfolgreich. Katalysiert mit I_2 in abs. MeCN verliefen diese Synthesen bei Raumtemperatur und über 16 bis 20 Stunden erfolgreich (Schema 3.5).⁷¹ Die Ligandvorstufe Methyl-4,6-*O*-ferrocenylmethyliden- α -D-glucopyranosid (**25**) wurde in einer Ausbeute von 52% und das zweite Anomer Methyl-4,6-*O*-ferrocenylmethyliden- β -D-glucopyranosid (**26**) in 71%iger Ausbeute erhalten und ^1H - sowie ^{13}C -NMR-spektroskopisch, elementaranalytisch sowie einkristallstrukturanalytisch charakterisiert. Die weitergehende Synthese zu den Titanchloridokomplexen mit jeweils einem Äquivalent $[\text{Cp}^*\text{TiCl}_3]$ in Gegenwart von

fünf Äquivalenten NEt_3 in siedendem Toluol^{22,23,65} mündete für beide Anomere der Ligandvorstufe in Isomerengemischen, die nicht durch Kristallisation separierbar waren. Daher konnte weder $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\alpha\text{-MeFcmGlc})]_2$ **27** noch $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\beta\text{-MedFcmGlc})]_2$ **28** isoliert werden. Der Grund hierfür ist offensichtlich der gleiche wie der für die Entstehung der Isomerengemische **16** und **22** angenommene. Da der Ferrocenylsubstituent wahrscheinlich räumlich eine selektive Komplexbildung zu **27** und **28** verhindert, kommt dieser Substituent als funktionelle Gruppe Glucopyranosidatoliganden in optimierten Präkatalysatoren leider nicht in Frage.



Schema 3.7: Syntheseroute zur Darstellung der Komplexe **27** ($[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\alpha\text{-MeFcmGlc})]_2$, Isomerengemisch) aus der Ligandvorstufe **25**. Die Darstellung von **28** ($[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\beta\text{-MedFcmGlc})]_2$, Isomerengemisch) aus **26** verläuft analog.

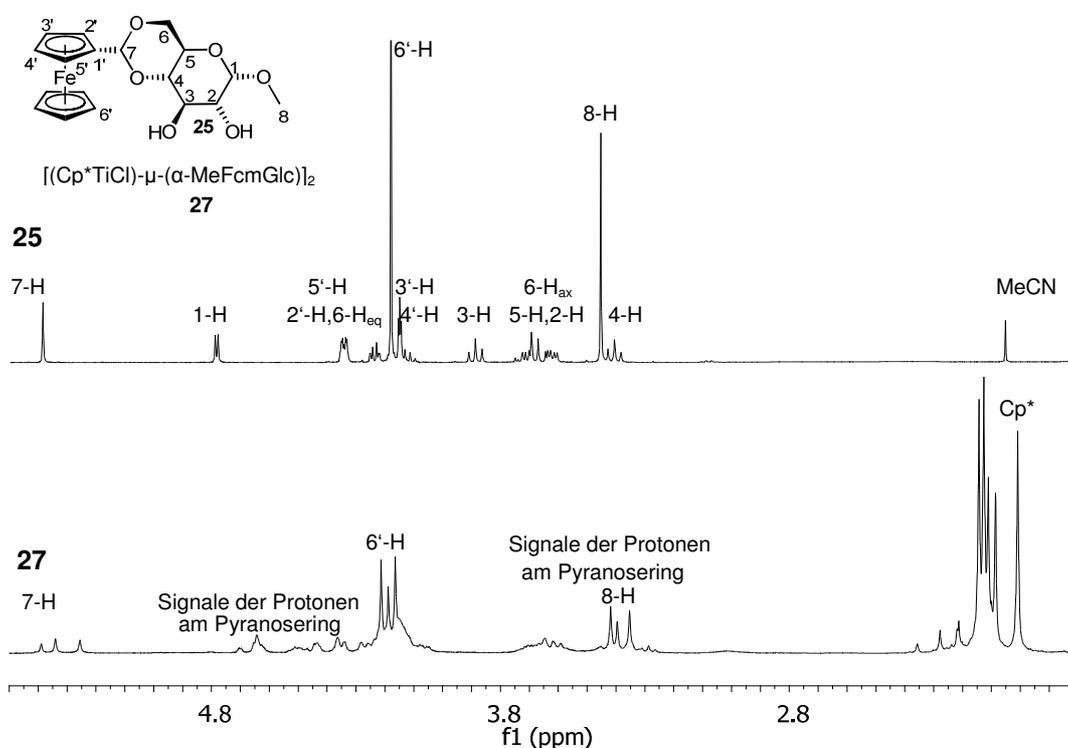


Abbildung 3.6: ^1H -NMR-Spektren der Ligandvorstufe **25** ($\alpha\text{-MeFcmGlcH}_2$) und dem resultierenden Isomerengemisch **27** ($[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\alpha\text{-MeFcmGlc})]_2$) in CDCl_3 im Vergleich.

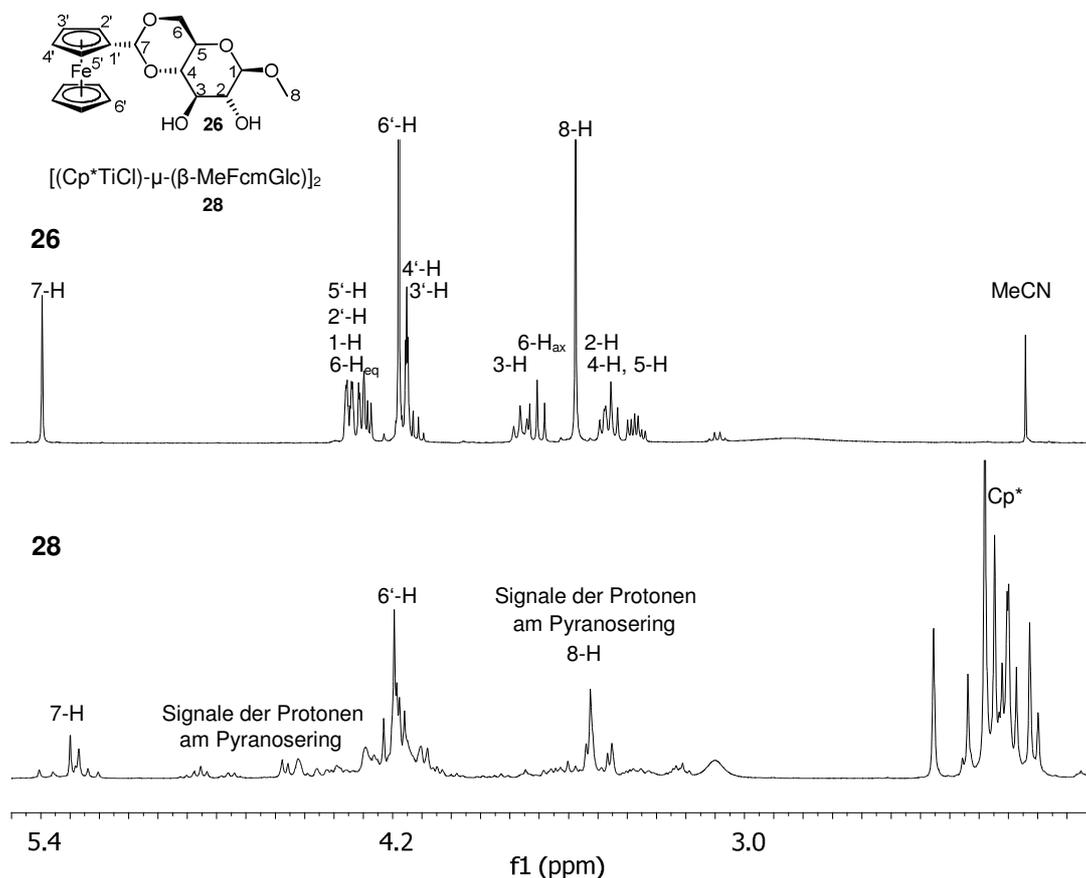


Abbildung 3.7: 1H -NMR-Spektren der Ligandvorstufe **26** (β -MeFcmGlcH₂) und dem resultierenden Isomerengemisch **28** ($[(Cp^*TiCl)-\mu-(\beta-MeFcmGlc)]_2$) in CDCl₃ im Vergleich.

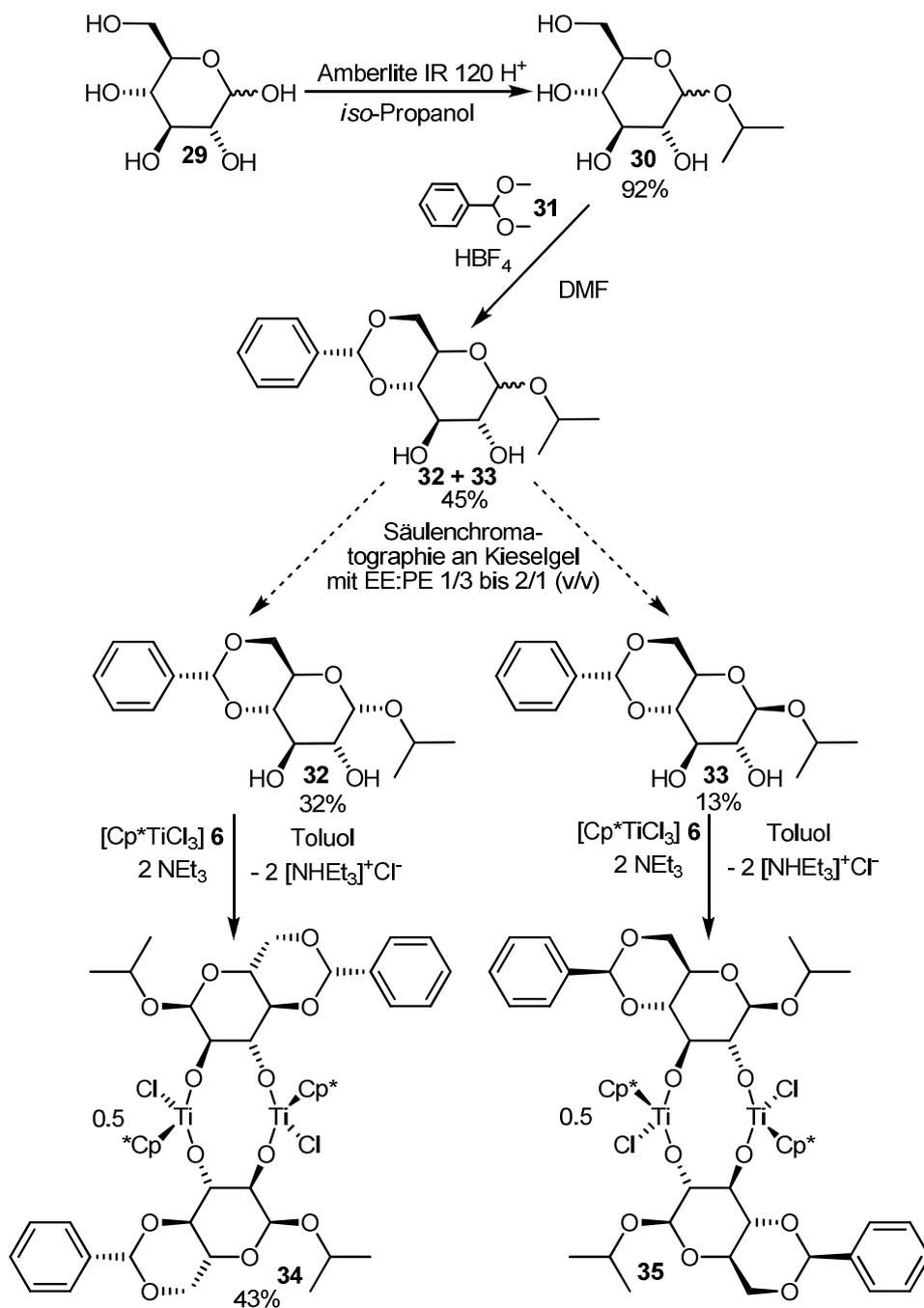
3.1.3 Modifikation der funktionellen Gruppe an Position 1 des Glucospyranosids

Die Veränderung der Monosaccharidliganden an Position 1, also dem anomeren Zentrum, war nach der Methode von *E. Fischer* nur durch Glykolisierung mit nicht zu stark verzweigten Alkoholen möglich.^{72,73} Um einen möglichst großen Einfluß auf die Eigenschaften der resultierenden Komplexe zu nehmen, sollte der Punkt der Abwandlung möglichst nah am Sauerstoffatom des Aglykons sein. Daher wurde versucht, eine *iso*-Propylgruppe als Aglycon in das Glucopyranosidgerüst einzuführen.

Am Anfang wurde D-Glucose (**29**) mit Amberlite IR-120-H⁺ in 2-Propanol über 22 Stunden unter Rückfluß erhitzt und das Produkt *iso*-Propyl-D-glucopyranosid (**30**) in einer Ausbeute von 92% erhalten.⁷⁴ **30** wurde mit Benzaldehyddimethylacetal (**31**) in DMF und einer katalytischen Menge *p*-Toluolsulfonsäuremonohydrat zu einem

Gemisch aus *iso*-Propyl-4,6-*O*-benzyliden- α -D-glucopyranosid (**32**) in einer Ausbeute von 32% und *iso*-Propyl-4,6-*O*-benzyliden- β -D-glucopyranosid (**33**) in einer Ausbeute von 13% Ausbeute erhalten. Nach chromatographischer Trennung an Kieselgel mit Petrolether und Ethylacetat wurden die gereinigten Komponenten **32** und **33** jeweils separat mit einem Äquivalent $[\text{Cp}^*\text{TiCl}_3]$ (**6**) in Gegenwart von fünf Stoffmengenanteilen NEt_3 in siedendem Toluol über 16 bis 20 Stunden umgesetzt.^{22,23,65} Sowohl bei der Reaktion von **32** zum gewünschten Produkt $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\alpha\text{-}i\text{PrBnGlc})]_2$ (**34**) als auch von **33** zum Zielkomplex $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\beta\text{-}i\text{PrBnGlc})]_2$ (**35**) resultierten Gemische von Komplexisomeren (Abbildungen 3.6 und 3.7), ähnlich wie bei den unter 3.1.1 beschriebenen Versuchen β -D-Glucopyranosidatokomplexe darzustellen. Ein vergleichbares Phänomen wurde bereits durch *L. Jessen* und *D. Küntzer*^{48,75} für den Versuch beschrieben, $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\beta\text{-MeBnGlc})]_2$ (**40**) herzustellen. Die Komplexsynthesen wurden in diesem Fall in Et_2O und bei anderen Versuchen in DCM durchgeführt. Hier resultierte neben dem C_2 -symmetrischen Produkt auch mindestens ein asymmetrisches.

Die Reaktion verlief allerdings unter Verwendung von Toluol als Lösungsmittel bezüglich der Entstehung des C_2 -symmetrischen Komplexes selektiv.^{22,23,65} Als Ursache hierfür ist auch bei dieser Modifikation der Glucopyranosidatoliganden ein sterischer Konflikt der Cp^* -Liganden mit der abgewandelten funktionellen Gruppe an Position 1 der Glucose anzunehmen (siehe auch Kapitel 3.2). Zur Isolierung eines Isomers aus den Ansätzen zu **34** und **35** wurden beide aus *n*-Hexan mehrfach umkristallisiert, was im Falle von **34** gelang (Abbildung 3.6) und bei **35** erfolglos blieb (Abbildung 3.7). Hierzu wurden Temperschritte unternommen und Kristallisationsversuche mit abgewandelten Lösungsmittelkombinationen durchgeführt. Die Umsetzung von **34** zum Folgekomplex $[(\text{Cp}^*\text{TiMe})-\mu-(\alpha\text{-}i\text{PrBnGlc})]_2$ (**36**) scheiterte nach der erprobten Methode in THF unter Zugabe von zwei Äquivalenten MeLi im Temperaturbereich von -78 °C bis 20 °C. Ursache hierfür könnte sein, dass der sterische Anspruch des Aglycons die Ligandsubstitution beeinträchtigt. Selbst unter geänderten Reaktionsbedingungen konnte kein methyliertes Produkt nachgewiesen werden.



Schema 3.8: Versuch zur Darstellung der Komplexe **34** ($[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\alpha\text{-}i\text{PrBnGlc})_2]$) und **35** ($[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\beta\text{-}i\text{PrBnGlc})_2]$).

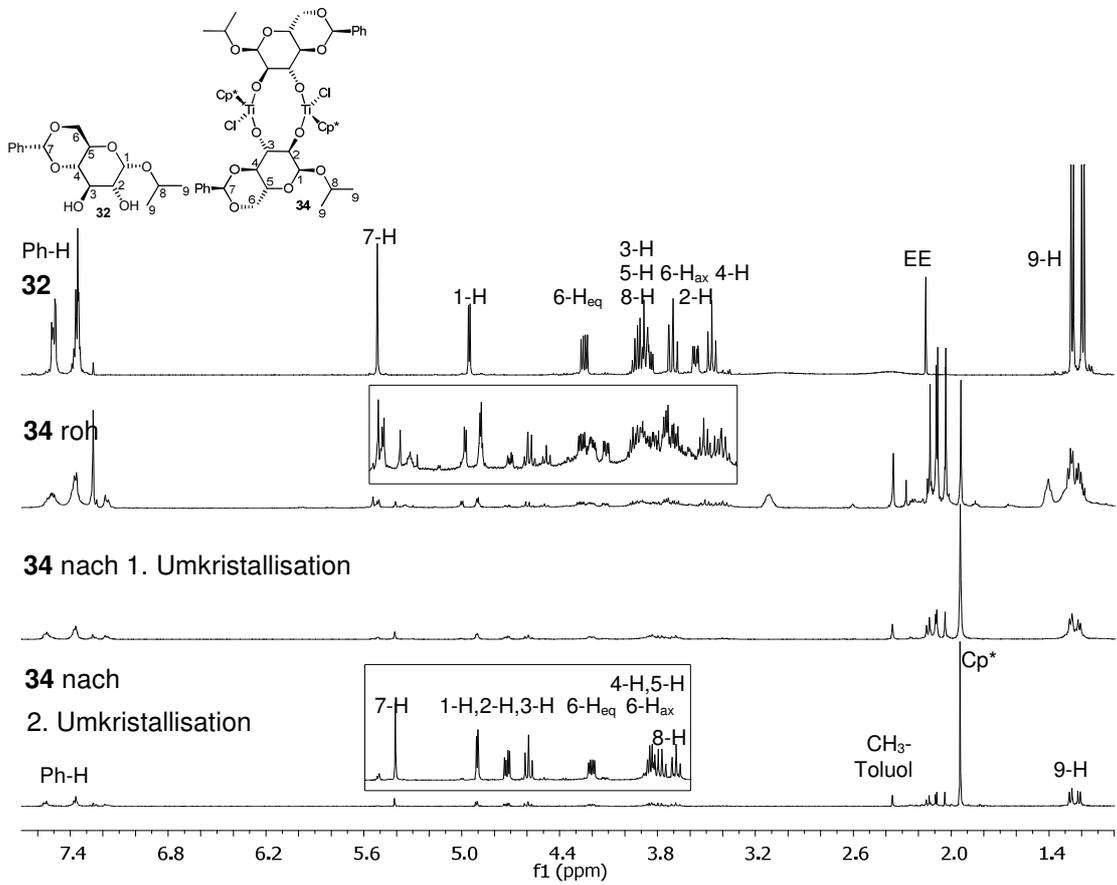


Abbildung 3.8: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Ligandvorstufe **32** (α -*i*-PrBnGlcH₂) und dem resultierenden Isomerengemisch sowie den Reinigungsversuchs-Fractionen von **34** ($[(\text{Cp}^*\text{TiCl})\text{-}\mu\text{-(}\alpha\text{-i-PrBnGlc)}]_2$) im

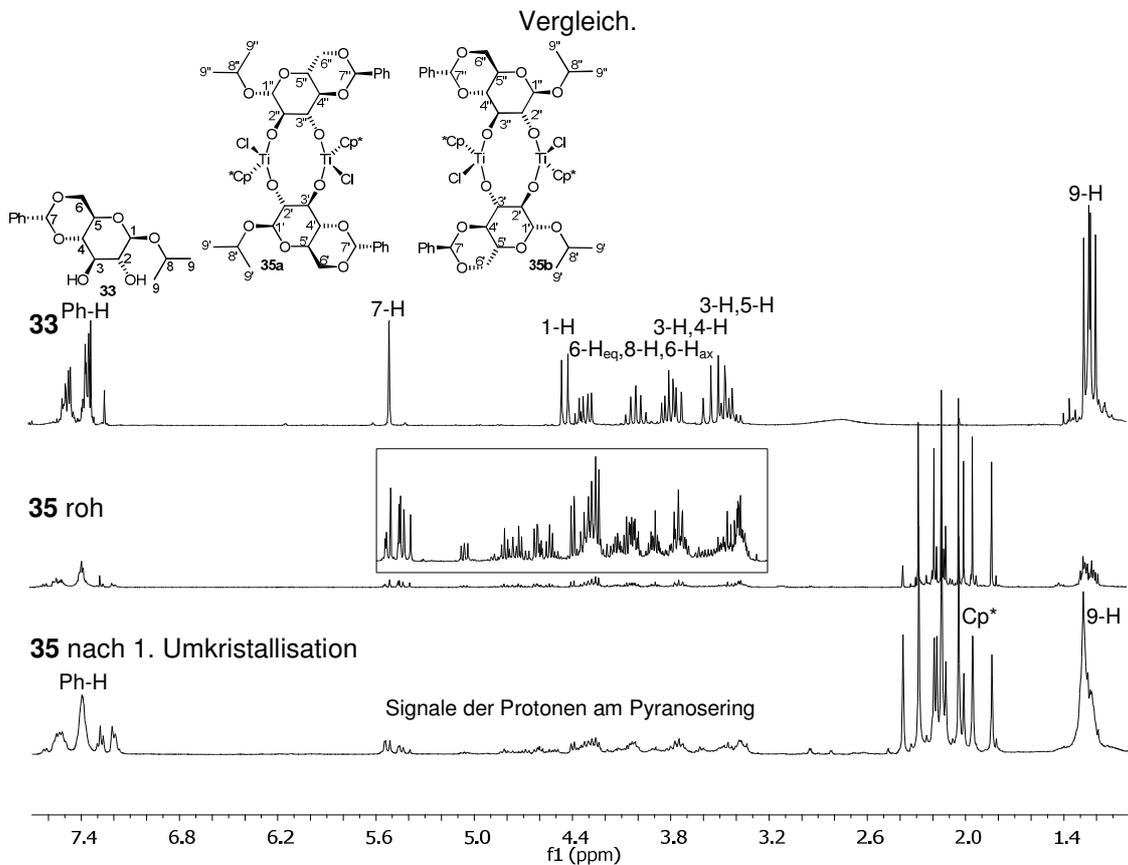
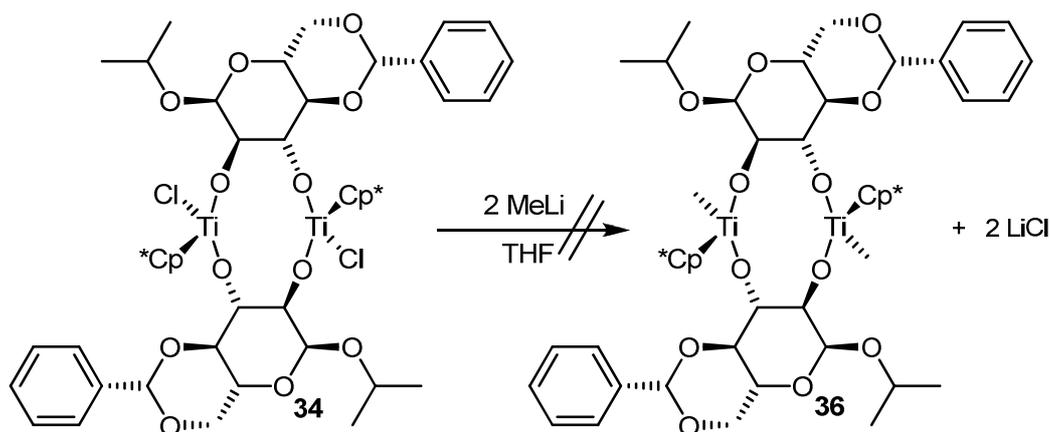


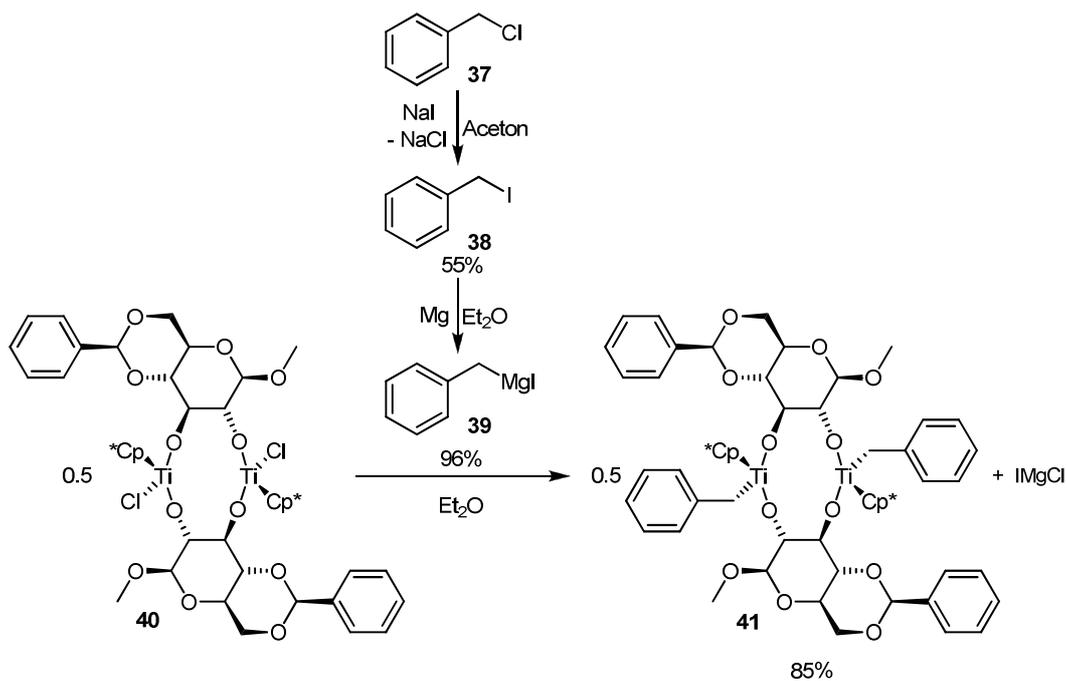
Abbildung 3.9: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Ligandvorstufe **33** (β -MedPhmGlcH₂) und dem resultierenden Isomerengemisch **35** ($[(\text{Cp}^*\text{TiCl})\text{-}\mu\text{-(}\beta\text{-MedPhmGlc)}]_2$) im Vergleich.



Schema 3.9: Versuch zur Darstellung des Präkatalysators **36** ($[(\text{Cp}^*\text{TiMe})\text{-}\mu\text{-(}\alpha\text{-}i\text{PrBnGlc)}]_2$) aus Komplex **34** ($[(\text{Cp}^*\text{TiCl})\text{-}\mu\text{-(}\alpha\text{-Me}i\text{PrBnGlc)}]_2$).

3.1.4 Modifikation des Hydrocarbylliganden

Die Modifikation der Hydrocarbylliganden stellt eine weitere Variationsmöglichkeit dar. Da tetravalente Titanverbindungen Lewisäuren sind, besteht bei der Einführung von Alkylgruppen mit Protonen in β -Stellung zum Metallzentrum die Gefahr einer β -Hydrideliminierung. Um diese zu Verhindern wurde als alternativer Hydrocarbylligand eine Benzylfunktion eingeführt. Der Syntheseweg für einen benzylierten Präkatalysator (Schema 3.10) geht von Benzylchlorid (**37**) aus, welches in einer Finkelsteinreaktion^{77,78} in Benzyljodid (**38**) mit einer Ausbeute von 55% umgewandelt wurde. **38** wurde mit Mg in Et₂O nach *Grignard* zu Benzylmagnesiumiodid (**39**) mit einer Ausbeute von 96% umgesetzt.^{78,79} Das Grignardreagenz **39** wurde mit einem halben Äquivalent $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})\text{-}\mu\text{-(}\beta\text{-MeBnGlc)}]_2$ (**40**) in Et₂O bei -78 °C bis 20 °C zu $[(\text{Cp}^*\text{TiBn})\text{-}\mu\text{-(}\beta\text{-MeBnGlc)}]_2$ (**41**) mit einer Ausbeute von 85% umgesetzt und NMR-spektroskopisch charakterisiert.



Schema 3.10: Darstellung des Präkatalysators **41** $[(Cp^*TiBn)_2(\mu-\beta-MeBnGlc)]_2$ aus Komplex **40** $[(Cp^*TiCl)_2(\mu-\beta-MeBnGlc)]_2$.

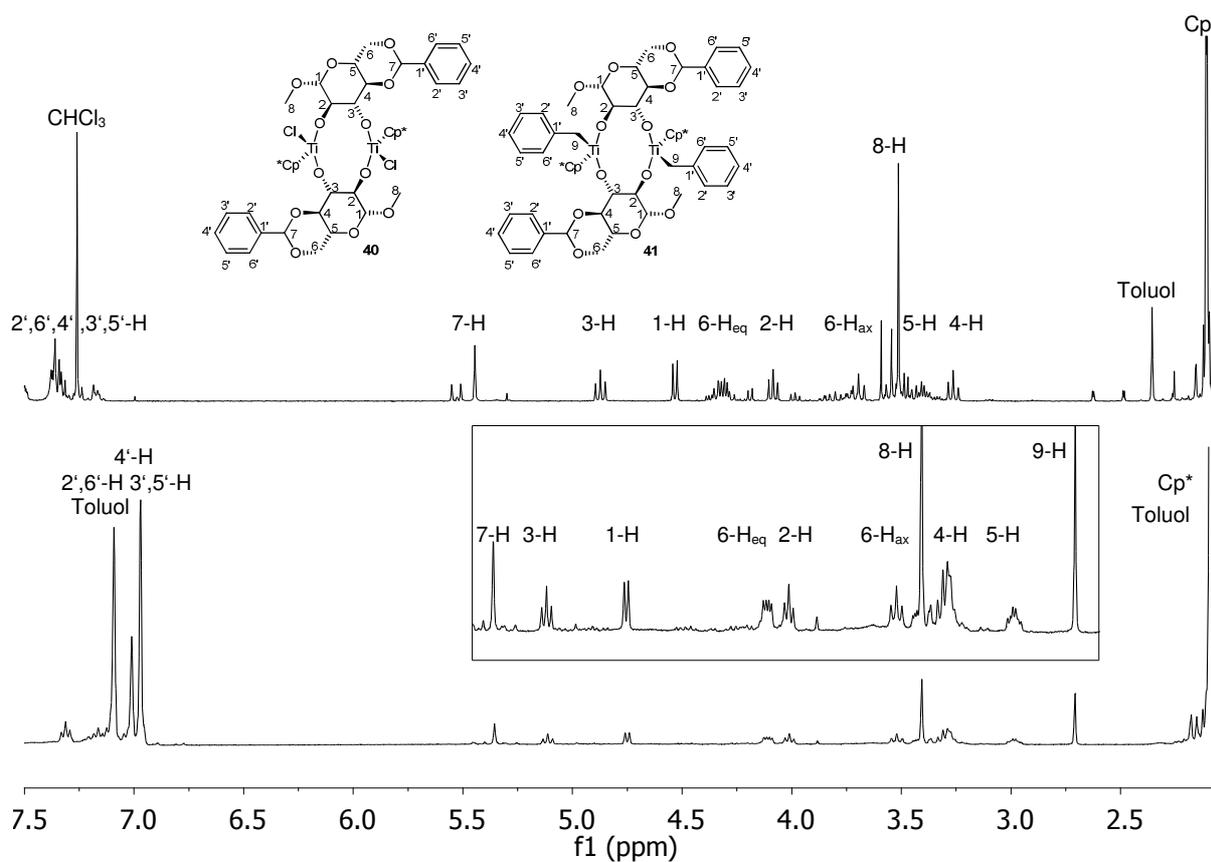
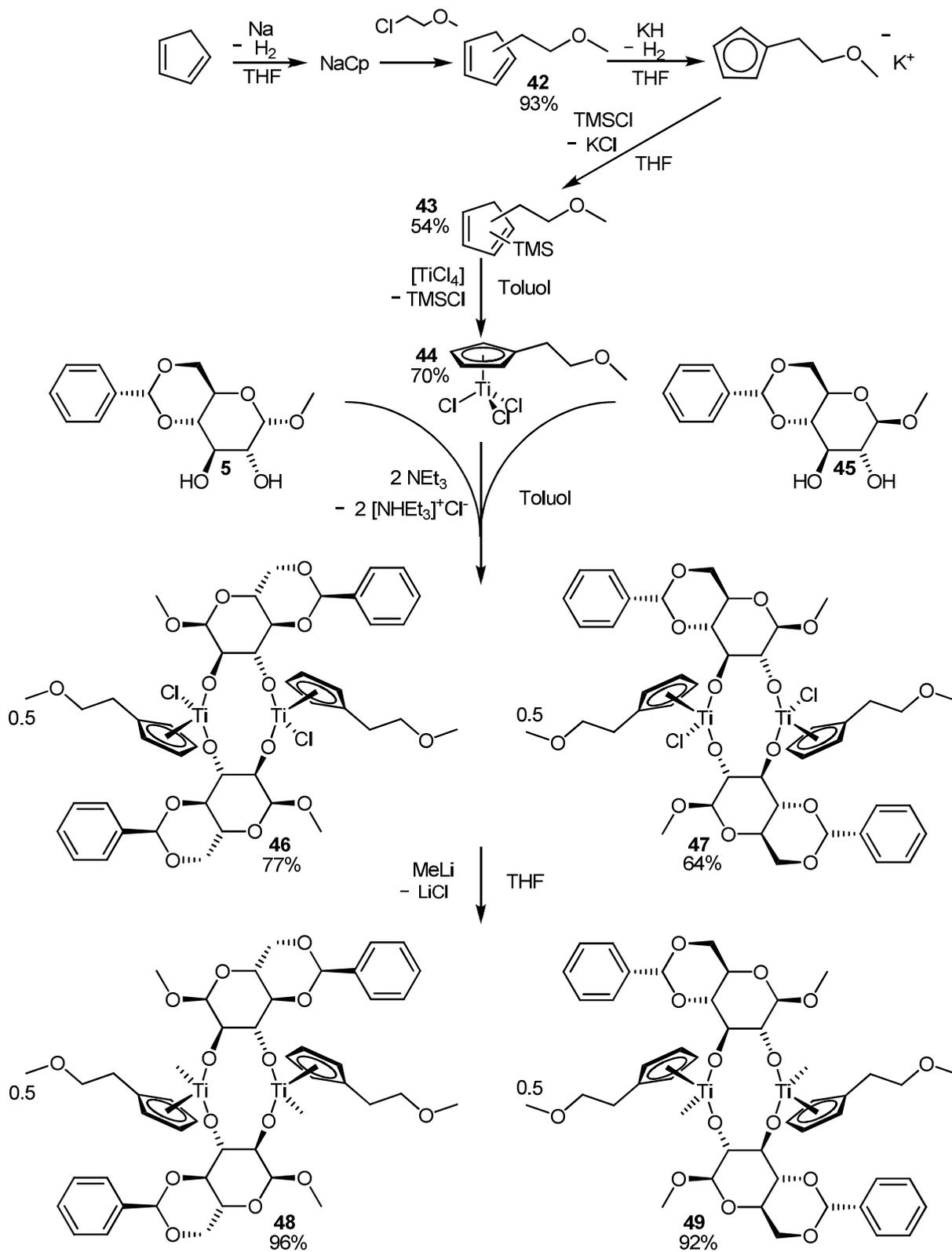


Abbildung 3.10: Die 1H -NMR-Spektren des Chloridkomplexes **40** $[(Cp^*TiCl)_2(\mu-\beta-MeBnGlc)]_2$ in $CDCl_3$ und dem Benzylkomplex **41** $[(Cp^*TiBn)_2(\mu-\beta-MeBnGlc)]_2$ in Toluol- d_8 im Vergleich.

3.1.5 Modifikation am Cyclopentadienylliganden

Die dritte Ligandklasse, die Variationsmöglichkeiten bietet, ist die der Cp-Liganden. Eine Veränderung an diesem Liganden kann allerdings ein vollkommen anderes Komplexierungsverhalten zur Folge haben. Wird statt des Cp*-Liganden der unsubstituierte Cp-Ligand verwendet, resultiert ein Komplex mit einem Monosaccharidato-Liganden, der zwei [CpTiCl₂]-Einheiten über die 2,3-Diolatofunktion verbrückt. Daher erscheinen als Modifikationen nur substituierte Cp-Liganden geeignet, die eine Komplexierung in dimerer Form zur Folge haben. Als mögliche Funktionalitäten kommen solche in Frage, die mit freien Elektronenpaaren an den Titanatomen koordinieren können. Wegen der reversiblen Komplexierung durch hemilabile Gruppen werden elektrophile Metallzentren stabilisiert. Dies kann wiederum auf den Verlauf katalytischer Prozesse einen starken Einfluß haben.⁸⁰ Auf diesem Wege könnte daher die Konfiguration an den Ti-Zentren im katalytisch aktiven Übergangszustand zusätzlich stabilisiert werden. Außerdem ist hierdurch ein erhöhter sterischer Einfluß auf eine selektivere Substratkoordination möglich. Allerdings ist die Anzahl der möglichen funktionellen Gruppen durch den Syntheseweg zum Präkatalysator eingeschränkt. Durch die Verwendung von MeLi als Methylgruppen-Einführungsreagenz scheiden Carbonyl- und Esterfunktionen aus. Aufgrund der notwendigen Aktivierung des Präkatalysators mit einer Protonenquelle sind wiederum stickstoff- und phosphorhaltige Funktionalitäten nicht verwertbar. Als geeignete Elektronendonatorfunktionen sind lediglich Ether-Funktionalitäten für das vorliegende Komplexsystem und die folgende Anwendung sinnvoll. Derartige Methoxyethylcyclopentadienylliganden wurden für Titankomplexe in den späten 1990iger Jahren erstmals publiziert⁸¹, in den folgenden Jahren abgewandelt und für Polymerisationsreaktionen modifiziert⁸² sowie im Jahre 2006 durch *Esteruelas* und Mitarbeiter in verschiedenen Variationen erfolgreich für die intermolekulare Hydroaminierung verwendet.⁸³



Schema 3.11: Syntheseroute zur Darstellung der Komplexe **46** ($[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\alpha\text{-MeBnGlc})]_2$) und **47** ($[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\beta\text{-MeBnGlc})]_2$) sowie der daraus resultierenden Präkatalysatoren **48** ($[(\text{Cp}^*\text{TiMe})-\mu-(\alpha\text{-MeBnGlc})]_2$) und **49** ($[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\beta\text{-MeBnGlc})]_2$).

Daher wurde Cyclopentadien mit Natrium in THF zu NaCp umgesetzt. Anschließend erfolgte unter Zugabe von 2-Methoxyethylchlorid die Reaktion zu Methoxyethylcyclopentadien (**42**) mit einer Ausbeute von 93%. Die darauffolgende Reaktion zum Trimethylsilylderivat **43** erfolgte durch Deprotonierung mit KH und anschließender Reaktion mit TMSCl.⁸⁴ Hierbei wurde eine Ausbeute von 54% erzielt. **43** wurde danach mit [TiCl₄] zu [Cp'TiCl₃] (**44**) in einer Ausbeute von 70% umgewandelt.⁸⁵ Diese Komplexvorstufe wurde mit α -MeBnGlc-*H*₂ (**5**) sowie β -MeBnGlc-*H*₂ (**45**) in Gegenwart von fünf Äquivalenten NEt₃ in die jeweiligen, vom verwendeten Monosaccharid abhängigen Folgekomplexe [(Cp'TiCl)- μ -(α -MeBnGlc)]₂ (**46**) mit einer Ausbeute von 77% und [(Cp'TiCl)- μ -(β -MeBnGlc)]₂ (**47**) mit einer Ausbeute von 64% umgesetzt.^{22,23,65} Anschließend wurden **46** und **47** in THF mit zwei Äquivalenten MeLi bei -78 °C bis 20 °C in die Präkatalysatorkomplexe [(Cp'TiMe)- μ -(α -MeBnGlc)]₂ (**48**) mit einer Ausbeute von 96% und [(Cp'TiCl)- μ -(β -MeBnGlc)]₂ (**49**) mit einer Ausbeute von 92% umgesetzt.^{22,23}

3.2 Diskussion der Molekülstrukturen

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit werden im Folgenden mit denen der vorangegangenen Dissertationen von *L. Jessen*⁴⁸ und *D. Zeysing*²² sowie mit der Diplomarbeit kristallographisch verglichen, die dieser Arbeit vorausgegangen war.²³ Dieses Unterkapitel verdeutlicht die unter 3.1 gezeigten Folgen auf das Komplexierungsverhalten, die aus den Veränderungen der Glucopyranosidatoliganden resultieren. Ferner werden hier die Molekülstrukturen von den Ligandkomplexen **25** und **26**, der Organotitankomplexe **7** und **21** sowie der Ligandvorstufe **33a** vorgestellt.

3.2.1 Molekülstrukturen der Ligandvorstufen **25**, **26**, **33a**

Die Molekülstruktur der in den Ausgangskomplexen dieser Arbeit verwendeten Ligandvorstufen **5** und **45** wurde mithilfe der Einkristallstrukturanalyse bereits von *L. Jessen* ermittelt.^{48,86} Hierbei kristallisierte Methyl-4,6-*O*-benzyliden- β -D-glucopyranosid (**45**) in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$. Die entsprechende anomere Verbindung Methyl-4,6-*O*-benzyliden- α -D-glucopyranosid (**5**) kristallisierte in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$. Die relevanten Daten dieser zwei alten und der strukturell neu charakterisierten Verbindungen sind zum Vergleich in Tabelle 3.1 aufgelistet.

Bei der Modifikation des Glucopyranosids an Position 1 von einer Methyl- zu einer *iso*-Propylgruppe gelang es, durch langsames Verdunsten einer konzentrierten Lösung von **33a** in $CDCl_3$, nadelförmige, farblose Kristalle zu erhalten, die für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. β -*i*PrNapGlcH₂ (**33a**, Abbildung 3.11) kristallisierte in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit.

Im Rahmen der Modifikation der Glucopyranoside wurden wie unter 3.1 beschrieben auch die funktionellen Gruppen an Position vier und sechs erfolgreich variiert. Es wurden von α -MeFcmGlcH₂ (**25**) gelbe Kristalle erhalten, die für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Dies gelang durch Aufnehmen in heißer, wässriger $NaHCO_3$ -Lösung ($c = 0.1$ mol/L) der gesammelten Mischfraktionen nach säulenchromatographischer Reinigung des Rohproduktes und sofortiger Filtration der

NaHCO₃-Lösung. Das Filtrat wurde anschließend über 16 h bei 5 °C gelagert. **25** (Abbildung 3.12) kristallisierte in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁ mit einem Molekül von **25** und einem Wassermolekül pro asymmetrischer Einheit.

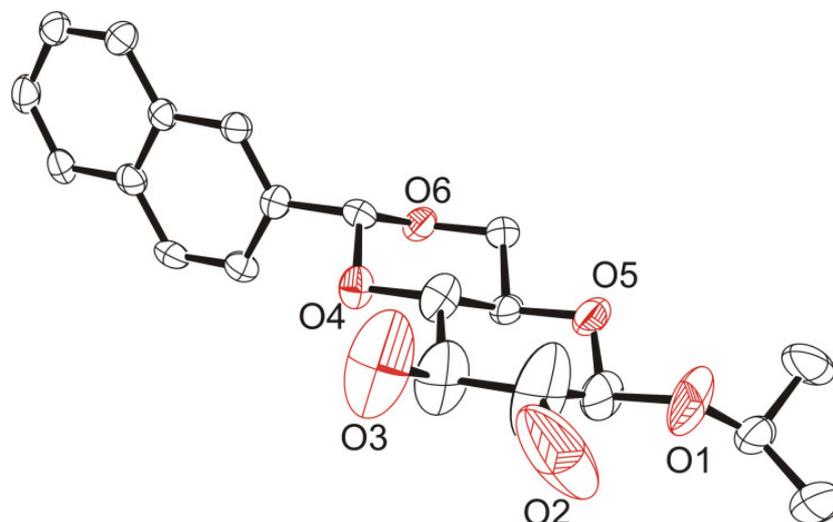


Abbildung 3.11: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von β -*i*PrNapGlcH₂ (**33a**), einem strukturellen Analogon von β -*i*PrBnGlcH₂ (**33**). Alle H-Atome werden aus dem Grund der Übersichtlichkeit weggelassen. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

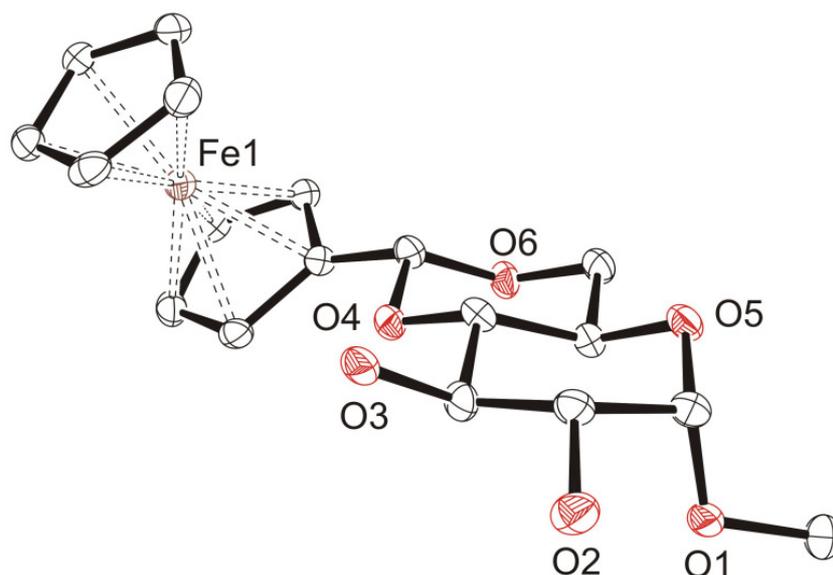


Abbildung 3.12: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von α -MeFcmGlcH₂ (**25**). Alle H-Atome werden aus dem Grund der Übersichtlichkeit weggelassen. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

In Anbetracht des gebundenen Kristallwassers bei dem Versuch der Reinigung von **25** erscheint die, bei der Darstellung von **45** bewährte Methode der Kristallisation aus einer wässrigen NaHCO₃-Lösung wenig geeignet, um für die Organometallchemie

taugliche Ligandvorstufen zu reinigen. Daher wurde für die Reinigung von **26** ein anderer Weg durch Umkristallisation gefunden. Durch Aufnahme der nach säulenchromatographischer Trennung von **26** verbliebenen Mischfraktionen in etwa 70 °C warmen Toluol konnten die Verunreinigungen abgetrennt werden und aus dem konzentrierten toluolischen Filtrat fielen nach Abkühlung auf Raumtemperatur

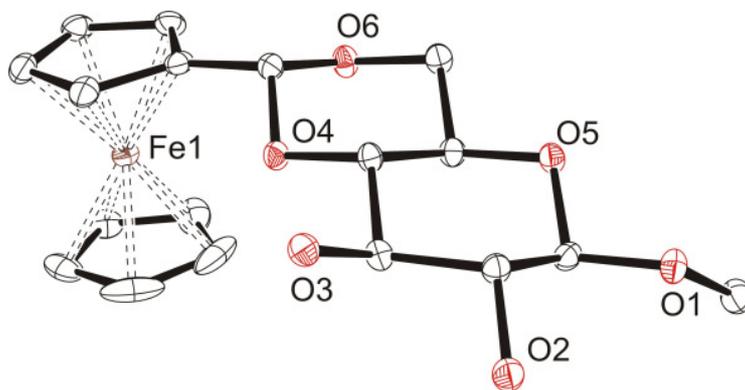


Abbildung 3.13: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von β -MeFcmGlcH₂ (**26**). Alle H-Atome wurden aus dem Grund der Übersichtlichkeit weggelassen. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

Kristalle aus. Diese gelben Kristalle von **26** (Molekülstruktur siehe Abbildung 3.13) waren für die Einkristallstrukturanalyse geeignet. β -MeFcmGlcH₂ (**26**) kristallisierte wie schon **33a** und **25** zuvor in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Hierbei wurde weder Wasser (das eingesetzte Toluol lag in dem üblichen azeotropen Gemisch mit Wasser vor) noch Toluol kokristallisiert.

Vergleicht man die Strukturen der Ligandvorstufen **5** und **25** sowie **45** und **26** miteinander, fällt auf, dass die Bindungslängen zwischen C2 und O2 sowie C3 und O3 in den mit einer Benzylidengruppe funktionalisierten Glucopyranosiden **5** und **45** nicht signifikant länger sind als bei den Glucopyranosiden **25** und **26** mit einer Ferrocenmethylidenfunktion. Bei **25** und **26** fallen die Bindungswinkel C1-C2-O2, C3-C2-O2, C2-C3-O3 und C4-C3-O3 jeweils um 1.5° bis 3.7° kleiner aus als bei den gleichen Bindungswinkeln in **37** und **38**. Dies spricht für einen größeren Diederwinkel O2-C2-C3-O3 bei den metallocenfunktionalisierten Ligandvorstufen im Vergleich zu den benzylidenfunktionalisierten Glucopyranosiden. Die Bindungen O6-C7 sowie O4-C7 sind bei **25** und **26** etwas länger als bei **5** und **45** (Tabelle 3.1a). Eventuell ist dies für die Bildung isomerer Komplexe bei Verwendung von **25** und **26** als Ligandvorstufe auch relevant.

Tabelle 3.1a: Ausgewählte Bindungslängen [Å] in **5** und **25** sowie, **45,26** und **33a**.

	5	25	45	26	33a
O6–C7	1.421(5)	1.426(4)	1.414(6)	1.4237(18)	1.411(6)
O6–C6	1.442(6)	1.432(3)	1.436(6)	1.4313(19)	1.422(7)
O3–C3	1.436(5)	1.427(4)	1.426(5)	1.4254(18)	1.419(11)
O4–C7	1.417(4)	1.421(3)	1.416(5)	1.4260(18)	1.420(6)
O4–C4	1.438(5)	1.415(3)	1.438(6)	1.4339(17)	1.441(16)
O2–C2	1.425(4)	1.416(4)	1.417(5)	1.4098(17)	1.254(13)
O1–C1	1.401(6)	1.402(4)	1.394(6)	1.3831(18)	1.380(7)
O1–C8	1.439(7)	1.432(4)	1.428(7)	1.4420(19)	1.415(10)
C7–CR	1.496(7)	1.499(4)	1.497(7)	1.492(2)	1.507(7)

Tabelle 3.1b: Ausgewählte Bindungswinkel [°] in **5** und **25** sowie **45, 26** und **33a**.

	5	25	45	26	33a
C7–O6–C6	111.5(4)	110.4(2)	111.7(4)	110.98(11)	112.1(4)
C7–O4–C4	110.2(3)	110.4(2)	110.1(3)	108.98(11)	108.9(4)
O2–C2–C3	112.5(4)	111.5(3)	109.6(4)	107.62(12)	118.3(12)
O2–C2–C1	109.3(4)	107.1(3)	110.3(4)	110.56(12)	115.0(11)
C1–O1–C8	112.2(4)	112.0(2)	113.9(5)	112.97(12)	117.8(6)
O3–C3–C4	111.6(4)	109.1(3)	112.2(4)	108.44(12)	109.2(8)
O3–C3–C2	110.0(3)	108.5(2)	111.8(4)	110.49(12)	111.7(7)
O4–C7–CR	108.7(4)	109.1(2)	108.3(4)	110.29(12)	109.2(4)
O6–C7–CR	109.1(4)	109.1(2)	109.9(4)	108.00(11)	108.8(4)

3.2.2 Molekülstrukturen der Organotitankomplexe **7** und **21**

Für die in dieser Arbeit dargestellten Organotitankomplexe wurden sowohl $[\text{Cp}^*\text{TiCl}_3]$ als auch $[\text{Cp}'\text{TiCl}_3]$ als Precursorkomplexe verwendet. Es gelang allerdings nur von Verbindung $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\alpha\text{-MeNapGlc})]_2$ (**7**) und $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\alpha\text{-MedPhmGlc})]_2$ (**21**) die Molekülstruktur mittels röntgenographischer Untersuchungen aufzuklären.

Die Verwendung des anderen Anomers im Vergleich zum Ausgangskomplex $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\beta\text{-MeNapGlc})]_2$, **AM**, **50**, Abbildung 3.14²² führte wie bereits beschrieben zu einer geänderten Konfiguration an den Titanatomen. Von Verbindung **7** wurden Einkristalle erhalten, wodurch die Aufklärung der Molekülstruktur mittels röntgenographischer Untersuchungen möglich war. **7** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $C2$ mit einem halben Molekül als asymmetrische Einheit. Die Naphthylgruppen an Position 4 und 6 des Glucopyranosidatoliganden weisen eine Fehlordnung auf, hiervon sind 23% der Moleküle im Kristall betroffen. Strukturell ähneln sich bis auf die geänderte Titankonfiguration **50** und **7**. Beide Komplexe sind durch die 2,3-Diolatofunktionen der Glucopyranosidato-Liganden verbrückt, so dass ein zentraler zehngliedriger Ring (Abbildung 3.15) gebildet wird. Je Titanatom ist ein Cp^* -Ligand koordiniert und terminal ein Chloridoligand gebunden. In dem dimeren Komplex **7** stehen, wie auch bei **50**, bezogen auf eine angenommene Ebene im Ditanazehring die Chlorido- und Cp^* -Liganden jeweils *syn-facial*. In Abbildung 3.15 ist Komplex **7** ferner entlang der Titan-Titanachse gezeigt.^{23,44}

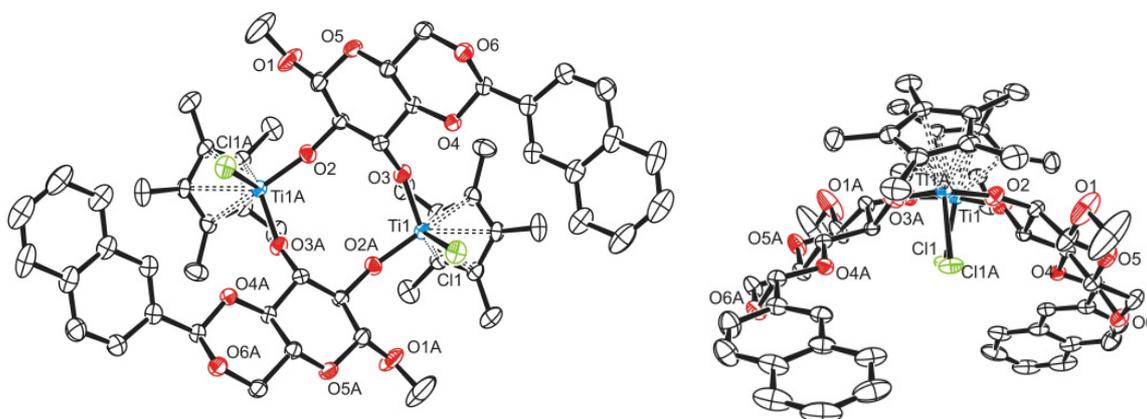


Abbildung 3.14: ORTEP-Darstellungen der Molekülstruktur von $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\beta\text{-MeNapGlc})]_2$ (**AM**, **50**). Alle H-Atome werden hier aus dem Grund der Übersichtlichkeit weggelassen. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.^{22,54}

Im Vergleich zwischen **50** und **7** fallen eine andere Koordination des Glucopyranosidatoliganden und damit die Konfigurationsänderung an den Titanatomen von *T-4-S* für das β -Anomer zu *T-4-R* bei der Verwendung des α -Anomers auf. Daraus ergibt sich eine geänderte Kavität.^{23,44}

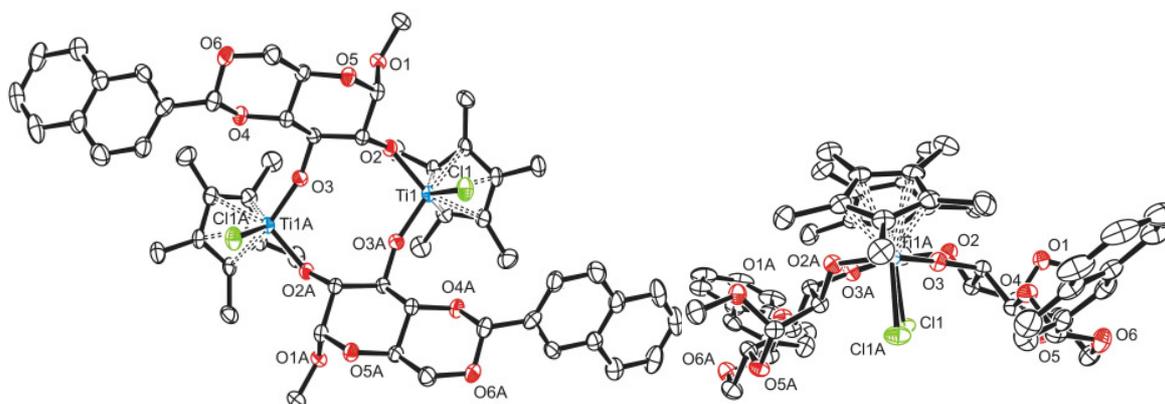


Abbildung 3.15: ORTEP-Darstellungen der Molekülstruktur von $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\alpha\text{-MeNapGlc})]_2$ (**7**). Alle H-Atome werden hier aus dem Grund der Übersichtlichkeit weggelassen. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.^{23,44}

Der Komplex (*T-4-R;T-4-R*)-(Methyl-4,6-*O*-diphenylmethyliden- α -D-glucopyranosidato- $1\kappa\text{O}^3:2\kappa\text{O}^2$)-(methyl-4,6-*O*-diphenylmethyliden- α -D-glucopyranosidato- $1\kappa\text{O}^2:2\kappa\text{O}^3$)-bis[chlorido(pentamethyl- η^5 -cyclopentadienyl)titan(IV)] ($[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\alpha\text{-MedPhmGlc})]_2$, **21**) kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit einem Molekül der Verbindung und einem *neo*-Pentan-Molekül als asymmetrische Einheit (Abbildung 3.16). Die beiden Titanatome des vorliegenden dimeren Komplexes sind verzerrt-tetraedrisch über die 2,3-Diolatofunktionen der Glucopyranosidatoliganden verbrückt koordiniert. Jeder Titankern trägt jeweils noch einen Cp^* -Liganden und einen Chloridoliganden. Die beiden Diolatofunktionen bilden mit den beiden Titanatomen einen Ditanazehring. Hierbei zeigen die Cp^* -Liganden auf eine Seite einer angenommenen, vom Ditanazehring aufgespannten Ebene. Die Chloridoliganden zeigen in die entgegengesetzte Seite dieser Ebene. Strukturell ähnelt der vorliegende Komplex den Zuckerkomplexen vorausgegangener Arbeiten.^{22,23} Die Molekülstruktur **21** weist im Festkörper eine leichte Verzerrung bezüglich einer C_2 -Symmetrie auf. Im gelösten Zustand dagegen kann man NMR-spektroskopisch auf eine C_2 -Symmetrie schließen. Hierfür müssen sich in Lösung die Phenylringe an den Glucopyranosidatoliganden entsprechend ausrichten. Der in Abbildung 3.16 ge-

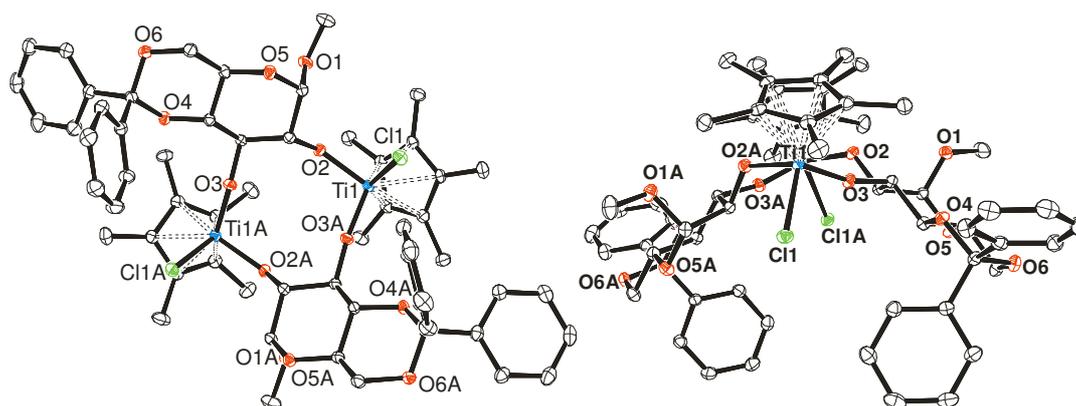


Abbildung 3.16: ORTEP-Darstellungen der Molekülstruktur von $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})\text{-}\mu\text{-(}\alpha\text{-MedPhmGlc)}]_2$ (**21**). Alle H-Atome werden hier aus dem Grund der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

zeigte Blick auf Kavität von **21** entlang der Titan-Titan-Achse zeigt, dass die durch die axialständigen Phenylgruppen der Diphenylmethylidenfunktion an Position 4 und 6 des Glucopyranosidatoliganden die Kavität verengen. Hieraus könnte ein Einfluß auf den Verlauf der intramolekularen Hydroaminierungsreaktion erfolgen, da diese axialen Phenylringe auch in der aus **21** hergestellten Katalysatorvorstufe vorhanden sind. Zum strukturellen Vergleich wird die Molekülstruktur des Komplexes **7** herangezogen, dessen Molekülstruktur bereits früher beschrieben wurde.^{23,44} Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von **7** und **21** sind in Tabelle 3.2 aufgeführt.

Tabelle 3.2a: Ausgewählte Bindungslängen [Å] in **7** und **21**.

	7	21
Ti1–Cl1	2.310(1)	2.2977(4)
Ti1–O3	1.780(2)	1.7829(10)
Ti1–O2	1.844(2)	1.8548(10)
O2–C2	1.413(3)	1.4168(16)
O3–C3	1.413(3)	1.4031(17)
O2...O2	2.913	2.919

Tabelle 3.2b: Ausgewählte Bindungswinkel [°] in **7** und **21**.

	7	21
O2–C2–C3–O3	66.59	67.55
Ti1–O3–C3	163.3(1)	168.91(9)
Ti1–O2–C2	127.0(2)	124.35(9)
O2A–Ti1–O3	105.8(1)	106.66(5)
Cl1–Ti1–O2A	101.2(1)	99.66(3)
Cl1–Ti1–O3	100.6(1)	102.82(4)

Beim Vergleich der Bindungslängen fallen keine besonderen Unterschiede auf. Auch die Bindungswinkel beider Verbindungen differieren lediglich marginal.

3.2.3 Auswirkungen der Modifikationen der Glucopyranoside

Die Diskussion der Molekülstrukturen hat gezeigt, dass die Modifikationen der Glucopyranoside an Position 1, 4 und 6 signifikante Auswirkungen auf das Komplexierungsverhalten zur Darstellung dimerer Organotitankomplexe haben. Zur Verdeutlichung des sterischen Anspruchs sind die Grundmotive eines Komplexes mit zwei [Cp*TiCl]-Einheiten und zwei jeweils an Position 2 und 3 verbrückenden β -Glucopyranosidatoliganden gezeigt (Abbildung 3.17). Das Pendant mit den entsprechenden anomeren α -Glucopyranosidatoliganden ist in Abbildung 3.18 gezeigt. Die neu in diesem Komplex typ einzuführenden funktionellen Gruppen sind mit deren Ausmaßen vergleichend gezeigt. Insgesamt ist dies eine Betrachtung auf jeweils eine fixierte Struktur im Kristallverband und es sind daher lediglich Plausibilitätsschlüsse möglich.

Die Strecke I (Abbildung 3.17) hat einen Abstand vom Kohlenstoffatom des Aglycons C8 bis zum nächsten Wasserstoffatom, einem H-Atom einer Methylgruppe am Cp*-Liganden, von 2.845 Å. An diesem Kohlenstoffatom ist bei einer *iso*-Propylfunktion

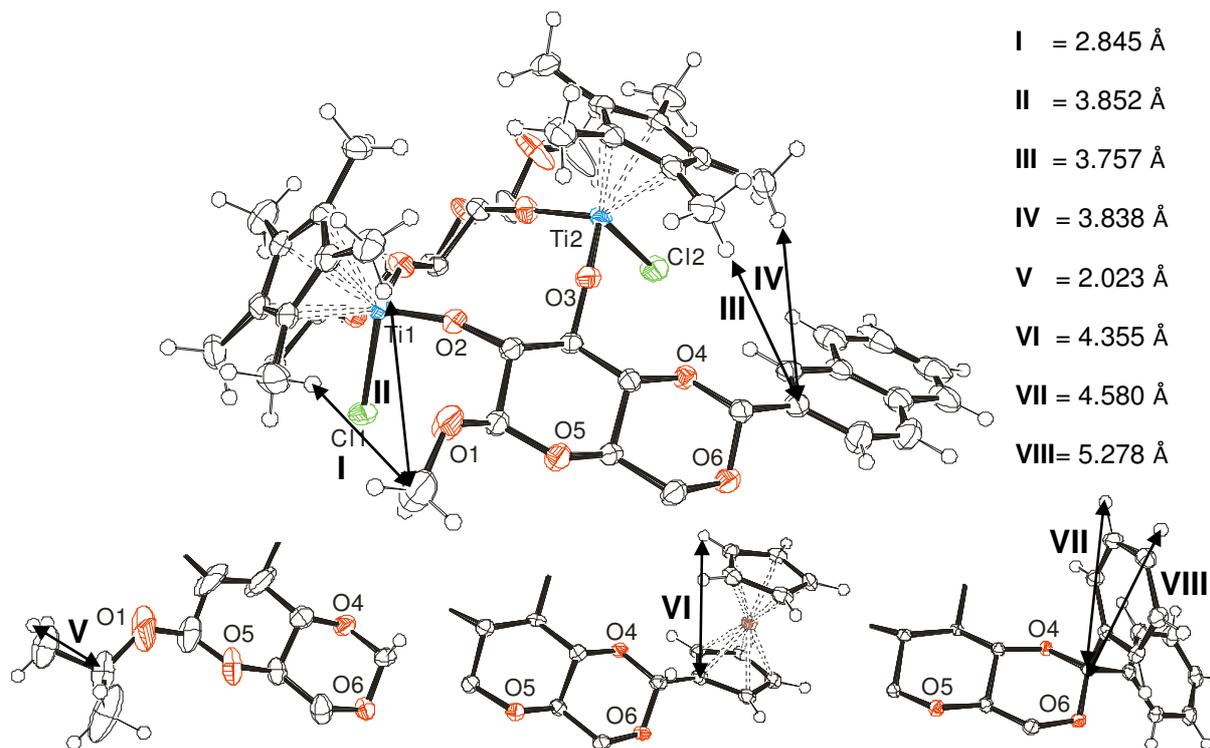
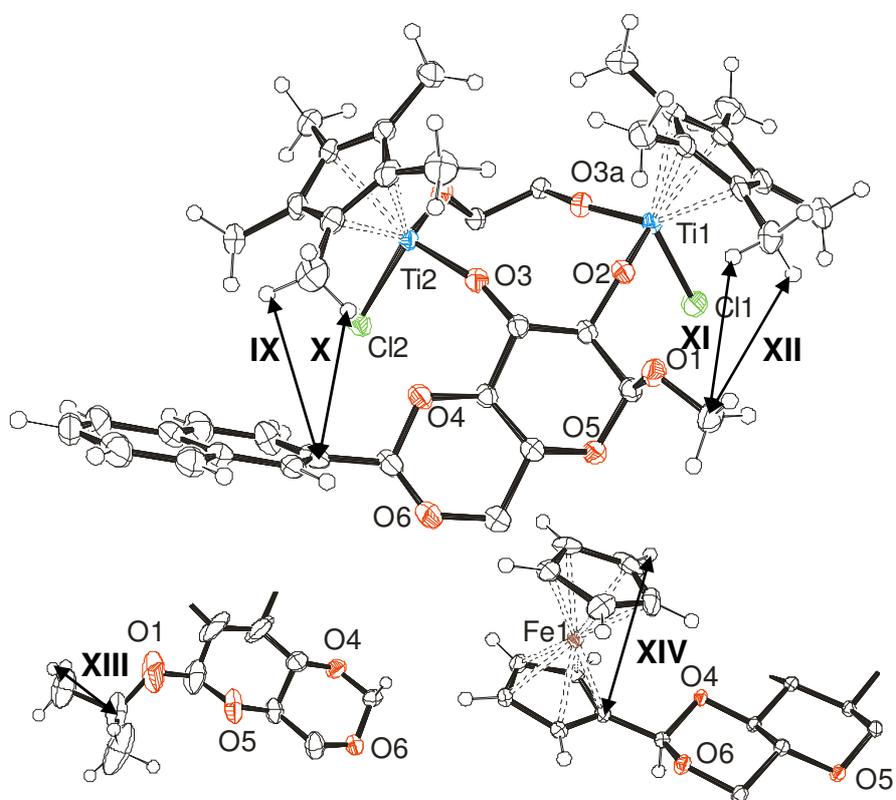


Abbildung 3.17: Ausschnitt aus dem Komplex **50** $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})\text{-}\mu\text{-(}\beta\text{-MeNapGlc)}]_2$ ²² mit den für die Modifikation am Glucopyranosidato-Liganden zur Verfügung stehenden Abmessungen. Im Vergleich dazu die erforderlichen Dimensionen der gewünschten Funktionalitäten. Die angegebenen Abstände beziehen sich auf die Entfernungen zwischen den Atomkernen ohne Berücksichtigung der Van-der-Waals-Radien der betroffenen H-Atome ($2 \cdot 1.4 \text{ \AA}$)⁸⁷.

eine Entfernung von 2.023 \AA notwendig. Es bleibt eine Restdistanz von 0.822 \AA übrig. Nach Berücksichtigung der Radien der zwei Wasserstoffatome von etwa 2.8 \AA wird deutlich, dass der Cp^* -Ligand mit der *iso*-Propylfunktion kollidiert. Deutlicher müssten die sterischen Wechselwirkungen bei dem Versuch der Komplexierung eines an Position 4 und 6 funktionalisiertem Glucopyranosidato-Liganden ausfallen. Zur Verfügung stehen hierbei **III** = 3.757 \AA . Diese Strecke wurde vom Kohlenstoffatom der funktionellen Gruppe, welche mit dem C-Atom an Position 7 verbunden ist und dem nächstgelegenen H-Atom einer Methylgruppe am zweiten Cp^* -Liganden ermittelt. Die durch eine Ferrocenylfunktion benötigte Distanz beträgt **VI** = 4.355 \AA und kollidiert bereits ohne Berücksichtigung der Wasserstoffradien mit den Cp^* -Liganden. Bei einer axial ständigen Phenylgruppe in dieser Position würde, aufgrund der bei β -Glucopyranosiden erfolgenden Komplexierung in der Konfiguration *T-4-S*, diese mit einer benötigten Distanz **VII** = 4.580 \AA einen erheblichen Teil des durch den Cp^* -Liganden belegten Raumes beanspruchen. Bei Betrachtung der Komplexstruktur mit α -D-Glucopyranosidatoliganden zeigt sich ein

vergleichbarer Trend (Abbildung 3.18). Der Abstand **XI** vom Kohlenstoffatom acht des Aglycons im Komplex **7**^{23,44} zum nächstgelegenen H-Atom des Cp*-Liganden beträgt 3.178 Å. Da die notwendige Distanz **XIII** für die *iso*-Propylfunktion 2.023 Å beträgt und unter Berücksichtigung der beiden Van-der-Waals-Radien der H-Atome⁸⁸ von insgesamt 2.8 Å eine Gesamtlänge von 4.823 Å für diese Funktionalität zustande kommt, ist eine Komplexierung der Ligandvorstufe **24** nicht ohne Bildung verschiedener isomerer Komplexe **26** möglich, wie unter 3.1.2 gezeigt. Bei den Strecken **IX** und **X** wird deutlich, dass eine Komplexierung im eigentlichen „S“-förmigen Typus mit einer räumlich derart (**XIV** = 4.266 Å) anspruchsvollen Ferrocenylfunktion nicht ohne sterische Wechselwirkungen (siehe 3.1.1) möglich ist.



IX = 3.282 Å, **X** = 2.939 Å, **XI** = 3.178 Å, **XII** = 3.614 Å, **XIII** = 2.023 Å, **XIV** = 4.266 Å

Abbildung 3.18: Ausschnitt aus dem Komplex **7** ($[(\text{Cp}^*\text{TiCl})\text{-}\mu\text{-(}\alpha\text{-MeNapGlc)}]_2$)^{23,44} mit den für die Modifikation am Glucopyranosidato-Liganden zur Verfügung stehenden Abmessungen. Im Vergleich dazu die erforderlichen Abstände der einzuführenden Funktionalitäten. Die angegebenen Abstände beziehen sich auf die Entfernungen zwischen den Atomkernen ohne Berücksichtigung der Van-der-Waals-Radien der betroffenen H-Atome ($2 \cdot 1.4 \text{ \AA}$)⁸⁷.

3.3 Konfigurationsermittlung an den Titanatomen durch CD

CD- und UV/Vis-Spektren generell entstehen aufgrund von Elektronenübergängen. Werden bei beiden Methoden elektromagnetische Wellen durch eine Probe gestrahlt, so wird durch Wellen diskreter Wellenlängen Energie auf die Probe für die Anregung von Elektronenübergängen übertragen. Die resultierenden Absorptionsspektren können durch d–d-Übergänge, Intraligandübergänge, Metall-Ligand-Charge-Transfer (MLCT) und Ligand-Metall-Charge-Transfer (LMCT) erzeugt werden. Licht, das in nur einer Ebene schwingt, kann durch zwei circularpolarisierte Komponenten (\vec{E}_l und \vec{E}_r) beschrieben werden. Beim Durchtritt durch ein chirales Medium kann einer dieser Komponenten stärker mit der Materie wechselwirken als sein Gegenpart. Dadurch können die Ausbreitungsgeschwindigkeiten beider Komponenten c_l und c_r unterschiedlich werden. Daher kommt es zu einer Phasenverschiebung, was zu einer optischen Rotation des Lichtvektors führt. Diese ist von der Wellenlänge abhängig und bildet die Grundlage der optischen Rotationsdispersion (ORD). Die beiden Komponenten können auch unterschiedlich stark in einem chiralen Medium absorbiert werden, wodurch sich der entsprechende Betrag des Vektors verringert. Dies führt dazu, daß der vorher lineare Lichtvektor \vec{E} nun eine Ellipse beschreibt. In einem solchen Fall sind die beiden Komponenten des molaren Absorptionskoeffizienten (ϵ_l und ϵ_r) nicht mehr identisch und man erhält den Circular dichroismus (CD). Aus der Differenz beider nun ungleichen Absorptionskoeffizienten ergibt sich der Circular dichroismus (Gleichung 1).^{88,89}

$$\Delta\epsilon = \epsilon_l - \epsilon_r \quad (1)$$

In optisch aktiven Medien sind die rechts sowie links zirkularpolarisierten Komponenten des Lichtvektors (A_r und A_l) messbar und verhalten sich nach dem Lambert-Beerschen Gesetz proportional zum Circular dichroismus (Gleichung 2).⁸⁹

$$\Delta\epsilon = \frac{1}{cl} \Delta A = \frac{1}{cl} (A_l - A_r) \quad (2)$$

c = Konzentration in mol L⁻¹, l = Weglänge in cm, ϵ = cm² mol⁻¹. Hierdurch tritt als Folge die „Elliptizität“ als weiterer Effekt in Erscheinung. Diese wird durch den Winkel ψ beschrieben, welcher proportional zu ΔA ist (Gleichung 3).⁸⁹

$$\psi = 33^\circ \Delta A \quad (3)$$

Die spezifische Elliptizität wird aus ρ , der Massenkonzentration in gcm^{-3} , und l , der Weglänge in dm, ermittelt (Gleichung 4).⁸⁹

$$[\psi] = \frac{\psi}{\rho l} \quad (4)$$

Mit der molaren Masse, M in g mol^{-1} , lässt sich aus dieser die molare Elliptizität ermitteln (Gleichung 5).⁸⁹

$$[\Theta] = \frac{[\psi]M}{100} \quad (5)$$

Für sehr niedrige Elliptizitäten kann die molare Elliptizität $[\Theta]$ auch näherungsweise mit Gleichung 6 ermittelt werden. Diese Voraussetzung für Gleichung 6 ist für Lösungen (also flüssigen Medien) *de facto* immer gegeben.⁸⁹

$$[\Theta] = 3300^\circ \Delta \epsilon \quad (6)$$

Durch die Chiralität der Titanatome in den „S“-förmigen dimeren Organotitankomplexen mit Monosaccharidliganden (Abbildung 1.10) sollte ein Cotton-Effekt (CE) sichtbar sein. Mit der Anwendung dieser Methode bei derartigen Komplexen befasste sich bereits eine vorangegangene Arbeit.⁷⁵ Allerdings wurden die Proben hier in CH_2Cl_2 präpariert, das eine Eigenabsorption in einem noch relativ langwelligen Bereich hat. Da bei der Verwendung von THF Spektren ohne Eigenabsorption des Lösungsmittels von Wellenlängen bis knapp über 200 nm detektierbar sind, wurden die Proben in dieser Arbeit in THF präpariert. Nachteilig bei der Verwendung von THF kann sich allerdings die koordinierende Eigenschaft des Sauerstoffatoms auswirken. Diese Eigenschaft könnte sowohl bei **7** als auch **50** in Erscheinung treten.

Die unterschiedliche absolute Konfiguration⁹⁰ der Metallatome in den Komplexen **7** und **50** konnte auch mittels Circular dichroismus nachgewiesen werden. **50** zeigt einen positiven CE^{88,89} bei $\lambda = 237$ nm und **7** einen negativen CE bei $\lambda = 249$ nm. Ein weiterer allerdings entgegengesetzter CE ist für **50** bei $\lambda = 278$ nm (negativ) und für **7** bei $\lambda = 274$ nm (positiv) aufgetreten. Die CD-Spektren von **7** und **50** sind leicht

gegeneinander verschoben und somit nicht an der Grundlinie gespiegelt, weil **7** sich zu **50** diastereomer und nicht enantiomer verhält (Abbildung 3.19). Eine vergleichbare CD-Aktivität wurde für *S*- und *R*-konfigurierte Diolato-Organo-titankomplexe veröffentlicht.^{91,92,93} Um sicher zu stellen, dass die CD-Spektren mit der Anregung von Elektronenübergängen der Titankomplexe übereinstimmen, wurden ferner UV-Vis-Spektren von **7** und **50** aufgenommen (Abbildung 3.20). Diese zeigen Absorptionsmaxima bei den gleichen Wellenlängen wie in den korrespondierenden CD-Spektren. Die Ligandvorstufen von **7** und **50**, α -MeNGH₂ und β -MeNGH₂, zeigen keinerlei Absorption in den Wellenlängenbereichen der Spektren von **7** und **50**. Daraus ergibt sich die Schlussfolgerung, dass die gezeigten CD-Effekte durch die unterschiedlichen absoluten Konfigurationen an den Titanatomen der Komplexe **7** (*T*-4-*R*) und **50** (*T*-4-*S*) und die resultierenden LMCT-Übergänge induziert werden.⁹⁴

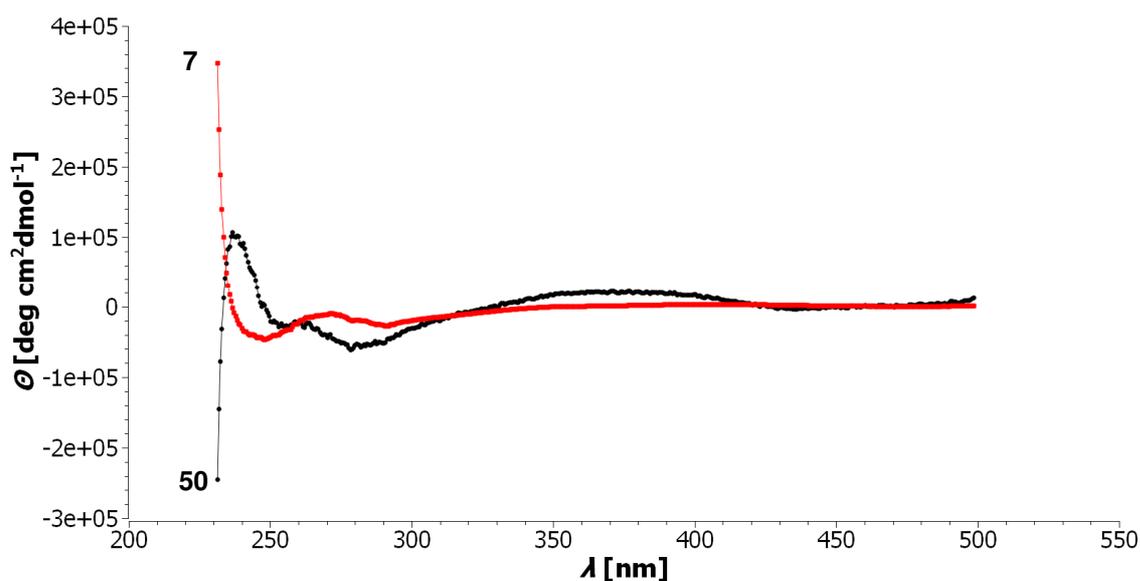


Abbildung 3.19: CD-Spektren von Verbindung [(Cp*TiCl)- μ -(α -MeNapGlc)]₂ (**7**) und [(Cp*TiCl)- μ -(β -MeNapGlc)]₂ (**50**) im Vergleich.⁴⁴

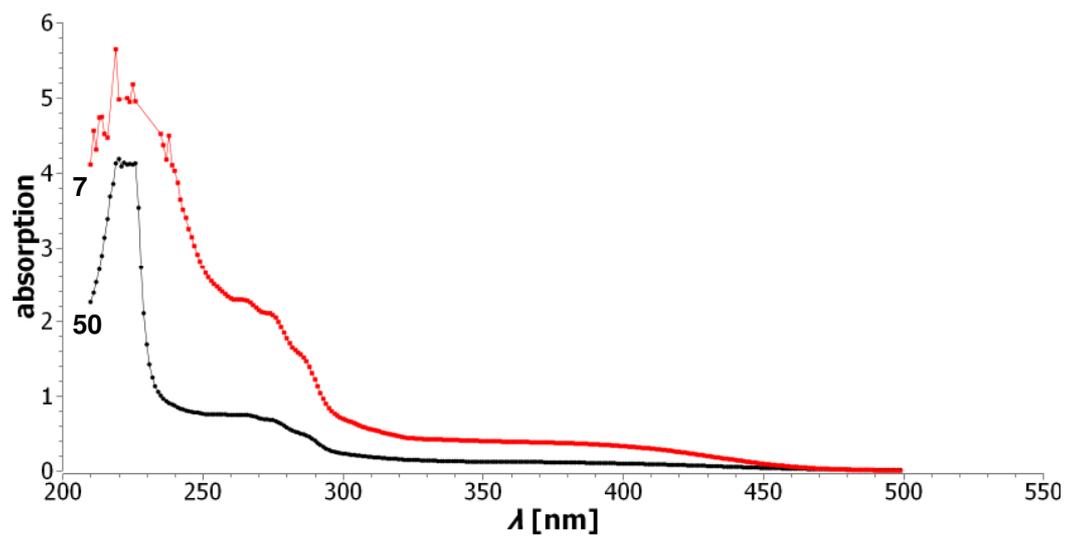


Abbildung 3.20: UV-Vis-Spektren in THF von Verbindung $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\alpha\text{-MeNapGlc})]_2$ (**7**) und $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\beta\text{-MeNapGlc})]_2$ (**50**) im Vergleich.⁴⁴

3.4 Anwendung in der intramolekularen Hydroaminierung

3.4.1 Durchgeführte intramolekulare Hydroaminierungen

Bei Betrachtung bisheriger Entwicklungen der Präkatalysatoren auf Basis von Metallkomplexen der Gruppe 4 für die intramolekulare Hydroaminierung fallen diverse Beispielkomplexe mit C_2 -Symmetrie (siehe Kapitel 2) auf, die enantioselektiv Aminoalkene zyklisierten. Der Unterschied der vorgestellten Reaktionen zu dem zu modifizierendem System liegt in der Struktur der Komplexe. Die in Kapitel 1 vorgestellten erfolgreichen Präkatalysatoren sind monomere Komplexe, deren C_2 -Achse durch das Metallzentrum verläuft. Die in der vorliegenden Arbeit modifizierten Komplexe liegen in Form zweikerniger Komplexe vor, deren C_2 -Achsen nicht durch die Metallzentren verlaufen, sondern senkrecht zu einer Ebene, die durch beide Metallzentren und den verbrückenden Liganden aufgespannt wird (Abbildung 3.21).

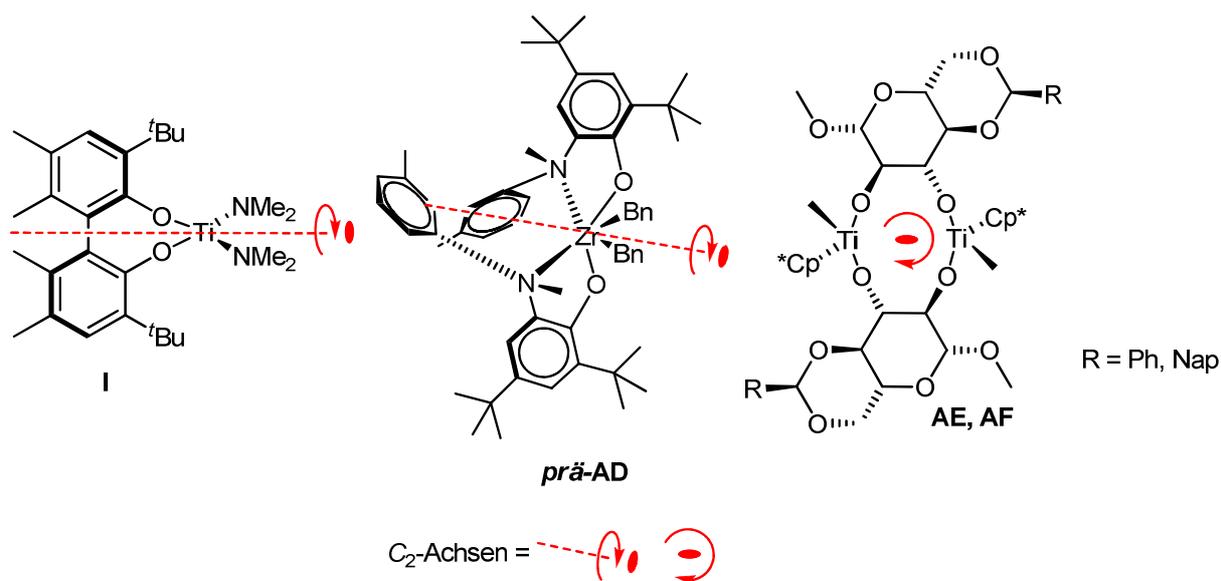
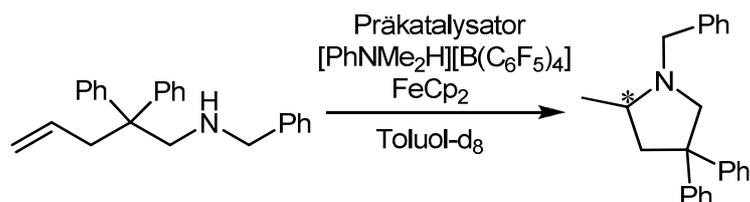


Abbildung 3.21: Präkatalysatoren mit C_2 -Symmetrie; **I** und **prä-AD**, erfolgreich schwach bis mittelmäßig enantioselektiv vs. **AE, AF** nach Heck *et al.*^{22,23,26,43}

Im Gegensatz zu den einkernigen Komplexen die lediglich in der überwiegenden Zahl der Fälle mit den höheren Homologen des Titans katalytische Aktivität und im Idealfall Enantioselektivität zeigten, verhalten sich die zweikernigen Komplexe der vorangegangenen Arbeiten^{22,23} zwar katalytisch sehr aktiv, was im Angesicht der großen Zahl der durch Zirconium katalysierten Beispiele einen großen Fortschritt

darstellt. Allerdings waren diese Komplexe mit zwei Titanzentren bislang nicht enantioselektiv.

In dieser Arbeit konnten die in Kapitel 3.1 vorgestellten Präkatalysatoren **9**, **10**, **17**, **23**, **41**, **48** und **49** isomerenrein dargestellt und in der intramolekularen Hydroaminierungsreaktion von *N*-Benzyl-2,2-diphenyl-4-pentenylamin zu *N*-Benzyl-4-methyl-2,2-diphenylpyrrolidin (siehe Schema 3.12) eingesetzt werden.



Schema 3.12: Cyclisierung von *N*-Benzyl-2,2-diphenyl-4-pentenylamin zu *N*-Benzyl-4-methyl-2,2-diphenylpyrrolidin über intramolekulare Hydroaminierungsreaktionen.

Zunächst wurde die Aktivität und Selektivität von **9** und **10** bei der intramolekularen Hydroaminierung untersucht. Die Katalysen wurden in Toluol- d_8 durchgeführt. Es wurden jeweils 10 mol% Katalysatorvorstufe eingesetzt. Es wurden unterschiedliche Aktivatoräquivalente eingesetzt. Beispielsweise wurde **10** als Katalysatorvorstufe mit einem Äquivalent Aktivator $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (Abbildung 2.13) verwendet. Diese Katalyse war nach 16 Stunden Reaktionszeit bei 100 °C beendet. Damit erwies sich das äquimolare Verhältnis von Präkatalysator zu Aktivator als das aktivste. Die Reaktion mit zwei Äquivalenten Aktivator im Verhältnis zur Verbindung **9** sowohl als auch **10** verlief deutlich langsamer als im äquimolaren Fall. Diese Katalyse benötigte die doppelte Zeit, um einen ähnlichen Umsatz zu erzielen. Das heißt, eine Aktivatormenge, die äquivalent zur Stoffmenge an Titanzentren des zweikernigen Titankomplexes ist, hat keine Beschleunigung der katalysierten Reaktion zur Folge. Darauf hin wurde ein weiterer Katalyseansatz in Toluol- d_8 mit einem halben Äquivalent Aktivator in Bezug auf die Katalysatorvorstufe **9** und **10** durchgeführt. Im Falle von **9** benötigte die Reaktion die dreifache Zeit im Vergleich zum äquimolaren Fall. Allerdings erfolgte bei **10** keine Umsetzung zum Produkt. Um zu prüfen, ob die Verbindung **10** in diesem Fall noch katalytisch aktiv war, wurde ein weiteres halbes Äquivalent Aktivator zugegeben, wodurch die Ringbildung zum *N*-Heterocyclus katalysiert wurde. Es wurde bei diesem Aktivator-Katalysatorvorstufen-Verhältnis

offenbar eine katalytisch inaktive Spezies gebildet. Diese katalytische Reaktion wurde aufgrund der von *Hultsch*⁴² und *Scott*⁴³ publizierten Ergebnisse erneut im Verhältnis Katalysatorvorstufe (sowohl **9** als auch **10**) zu Aktivator von 1:1 in Brombenzol-d₅ durchgeführt und auch auf 100 °C erwärmt. Es wurde hier ein erheblich langsamerer Reaktionsverlauf als bei den Katalysen in Toluol-d₈ beobachtet. Eine mögliche Ursache hierfür könnten Solvatisierungseffekte sein, denn im Gegensatz zu Toluol-d₈ lösten sich in Brombenzol-d₅ alle Komponenten der Reaktion sehr gut. Zur Überprüfung der Aktivität des Katalysators nach vollständigem Umsatz des Substrates wurde nach Erreichen eines Reaktionsumsatzes von $\geq 99\%$ erneut Aminoalken zur Katalysereaktion gegeben. Sowohl in Toluol-d₈ als auch Brombenzol-d₅ war der aus **10** hervorgehende Katalysator noch aktiv. Dies wurde bis zu einer Katalysatorkonzentration von bis zu 3.33 mol% überprüft. Im Vergleich mit den Beispielkatalysatoren zeigte der aus Verbindung **9** und **10** dargestellte Katalysator in Toluol-d₈ eine vergleichbare Aktivität mit den von *Hultsch* veröffentlichten⁴² und eine schwächere Aktivität mit dem von *Scott* publizierten System⁴³. Leider konnte mit den aus **9** und **10** *in situ* hergestellten Katalysator, im Gegensatz zu den aufgeführten Beispielen nur ein racemisches Cyclisierungsprodukt hergestellt werden.

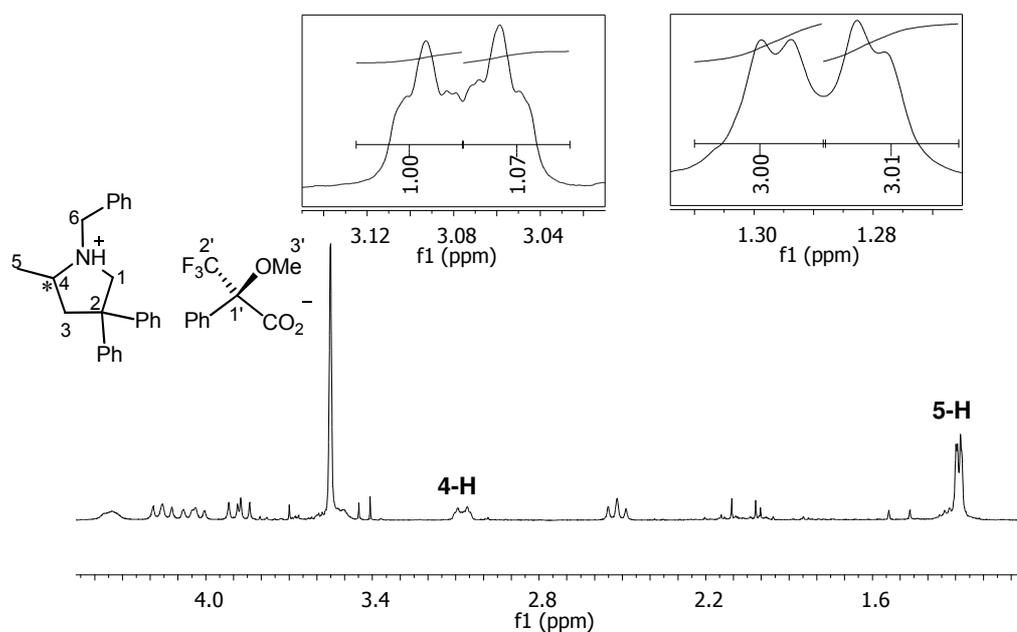


Abbildung 3.22: ¹H-NMR-Spektrum bei 294 K vom mit Mosher's Säure umgesetzten Katalyseprodukt nach Katalyse mit **17** in CDCl₃.

Die Katalyse der in Schema 3.12 gezeigten Reaktion mit dem Präkatalysator **17** (Tabelle 3.3) verlief nicht enantioselektiv. Das im Rahmen der katalytischen Reaktion erhaltene Enantiomergemisch wurde mit einem Äquivalent Mosher's Säure ((*R*)-(+)- α -methoxy- α -(trifluormethyl)-phenylelessigsäure) in ein Diastereomergemisch umgewandelt. Das Verhältnis der Diastereomeren wurde NMR-spektroskopisch bei 253 K und bei 294 K analysiert (Abbildung 3.22). Das Ergebnis zeigt, dass hier offensichtlich kein Enantiomerenüberschuss erzielt wurde.

Problematisch bei dem Produkt der Reaktion mit dem NMR-Shiftreagenz ist, dass sowohl bei Raumtemperatur, als auch bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ keine basisliniengetrennten Signale der Protonen am stereogenen Zentrum erhalten wurden. Diese Basislinientrennung konnte auch nicht durch die Wahl eines anderen Lösungsmittels erzielt werden. Das verwendete CDCl_3 wurde gegen $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ und CD_2Cl_2 ausgetauscht. Ferner wurden die Messtemperaturen bis knapp über den Gefrierpunkten der Lösungsmittel variiert. Diese Maßnahmen führten allerdings nicht zur notwendigen und gewünschten Signalseparation. Auch die ^{19}F -NMR-spektroskopische Betrachtung des mit Mosher's Säure umgesetzten Katalyseproduktes verlief nicht zufriedenstellend und zeigte nicht wie publiziert⁹⁵ zwei diastereomere Signale. Daher wurde (+)-Camphersulfonsäure als zweites chirales Shiftreagenz für das Produkt der durch den Präkatalysator **23** katalysierten Cyclisierung (^1H -NMR-spektroskopischer Verlauf siehe Abbildung 3.23, Tabelle 3.3) verwendet (Abbildung 3.24).

Aus Abbildung 3.24b wird ersichtlich, dass die Signalseparation des Katalyseproduktes mit (+)-Camphersulfonsäure erheblich schlechter als nach Umsetzung des Katalyseproduktes mit Mosher's Säure ist. Daher wurden diverse Versuche einer Separation der Enantiomere des Katalyseproduktes durch GC sowie HPLC unter jeweiliger Verwendung einer chiralen stationären Phase vorgenommen. Diese Versuche blieben allerdings erfolglos, da das Pyrrolidinderivat nicht unter den für die stationäre Phase maximal möglichen Temperaturen in die Gasphase übergeht. Durch HPLC-Trennung wurden zwei Signale für die Enantiomeren voneinander unter Verwendung von *n*-Hexan/2-Propanol (99/1, v/v) nach Optimierung der Bedingungen separiert, aber nicht basisliniengetrennt. Ein ähnliches Ergebnis wie durch Verwendung von Mosher's Säure zur Ermittlung des Enantiomerenverhältnisses wurde auch durch Verwendung von $\text{Eu}(\text{tfc})_3$ erhalten.

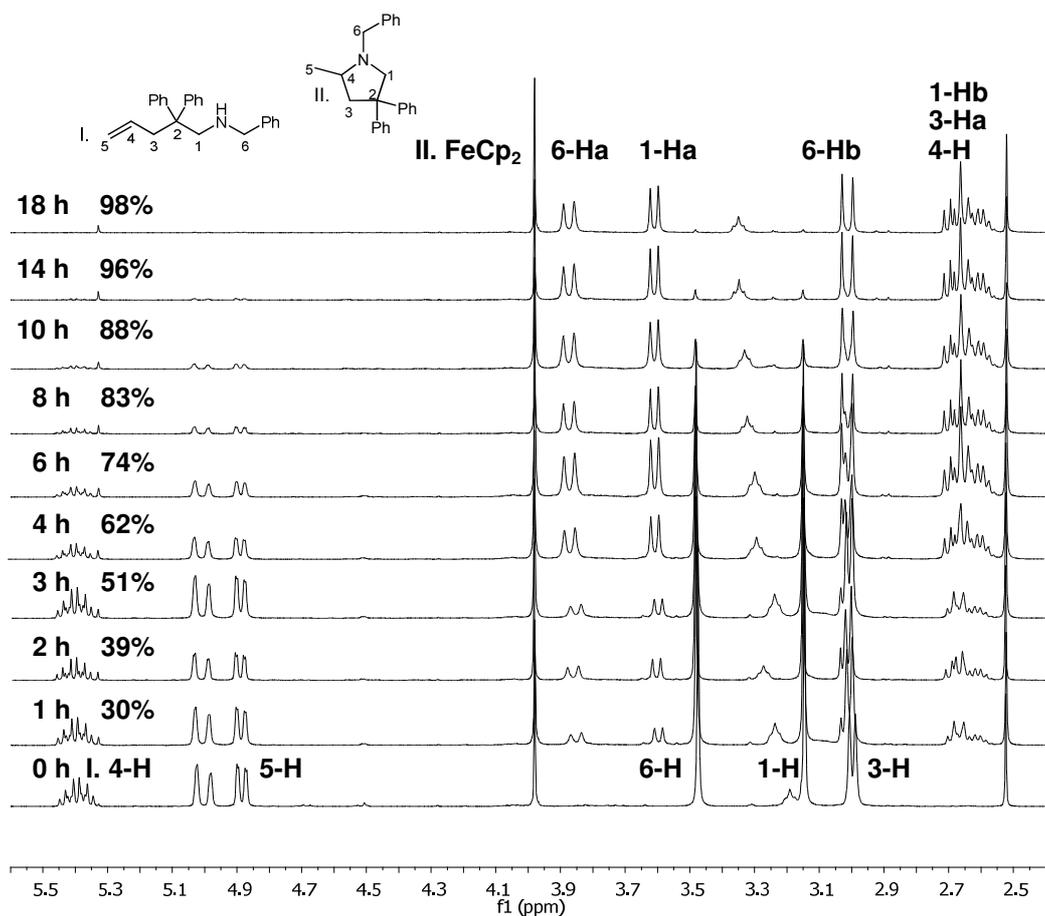


Abbildung 3.23: ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgter Reaktionsverlauf der Hydroaminierungsreaktion aus Schema 3.12 mit **23** als Präkatalysator in Toluol- d_8 .

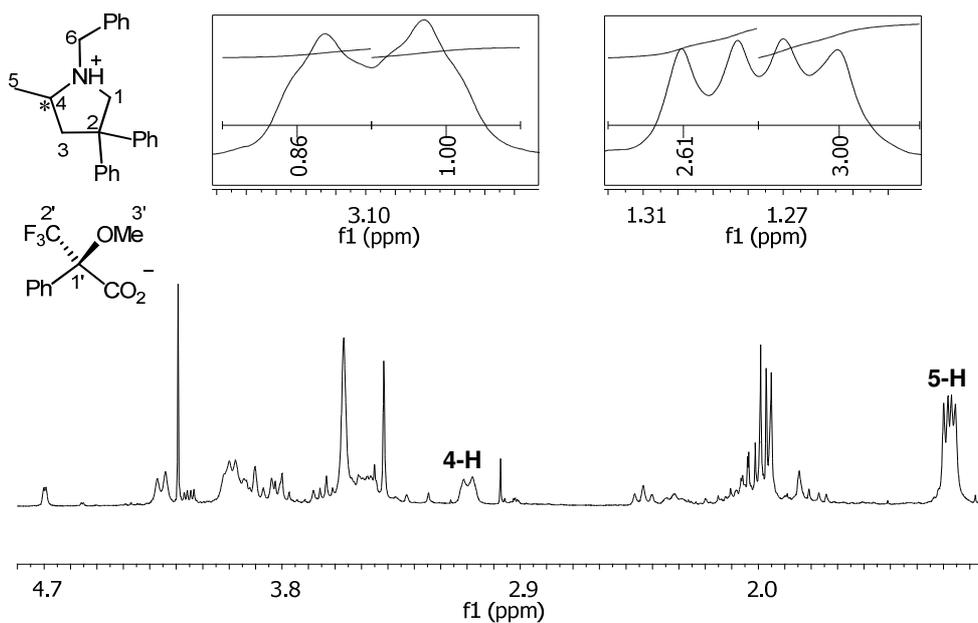


Abbildung 3.24a): ^1H -NMR-Spektrum der Umsetzung des resultierenden Enantiomerengemisches mit Mosher's Säure aus der Katalyse mit **23** als Präkatalysator bei 294 K in CDCl_3 .

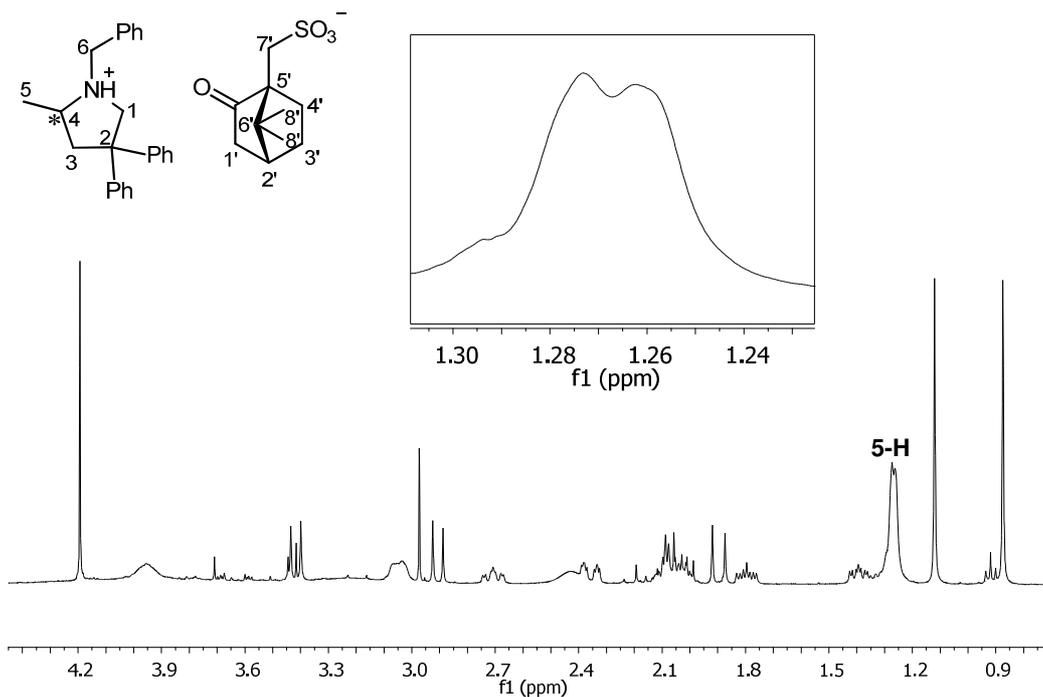


Abbildung 3.24b): ^1H -NMR-Spektrum der Umsetzung des resultierenden Enantiomergemisches mit (+)-Camphersulfonsäure aus der Katalyse mit **23** als Präkatalysator bei 294 K in CDCl_3 .

Die Katalyse der im Schema 3.12 gezeigten Reaktion mit **41** als Präkatalysator, die Reaktion war nach 207 h beendet, verlief auch nicht enantioselektiv. Dies ließ sich ^1H -spektroskopisch nach Umsetzung des Katalyseproduktes mit Mosher's Säure ermitteln.

Die gleiche Reaktion verlief mit **48** als Präkatalysator, nachdem diese nach 330.5 h beendet war, nicht enantioselektiv (siehe Abbildung 3.25). Dies wurde nach Umsetzung des Katalyseproduktes mit Mosher's Säure und (+)-Camphersulfonsäure deutlich. Mit **49** als Präkatalysator verlief diese Reaktion, nachdem sie bereits nach 113 h beendet war, in Bezug auf die Enantioselektivität vergleichbar mit den Versuchen zuvor (siehe Abbildung 3.26). Die Umsetzung des Katalyseproduktes verlief analog zu dem aus der Reaktion mit **48**.

Tabelle 3.3: Für die Reaktion nach Schema 3.10 verwendete Präkatalysatoren.

	t [h] ^{a)}	ee [%] ^{b)}
9	17	n.d. ²³
10	16	n.d. ²³
17	20.5	n.d.
23	18	n.d.
41	207	n.d.
48	330.5	n.d.
49	113	n.d.

a) Bis zu einem Reaktionsumsatz von $\geq 97\%$; T = 100 °C, b) ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt nach Umsetzung mit Mosher's Säure oder (+)-Camphersulfonsäure

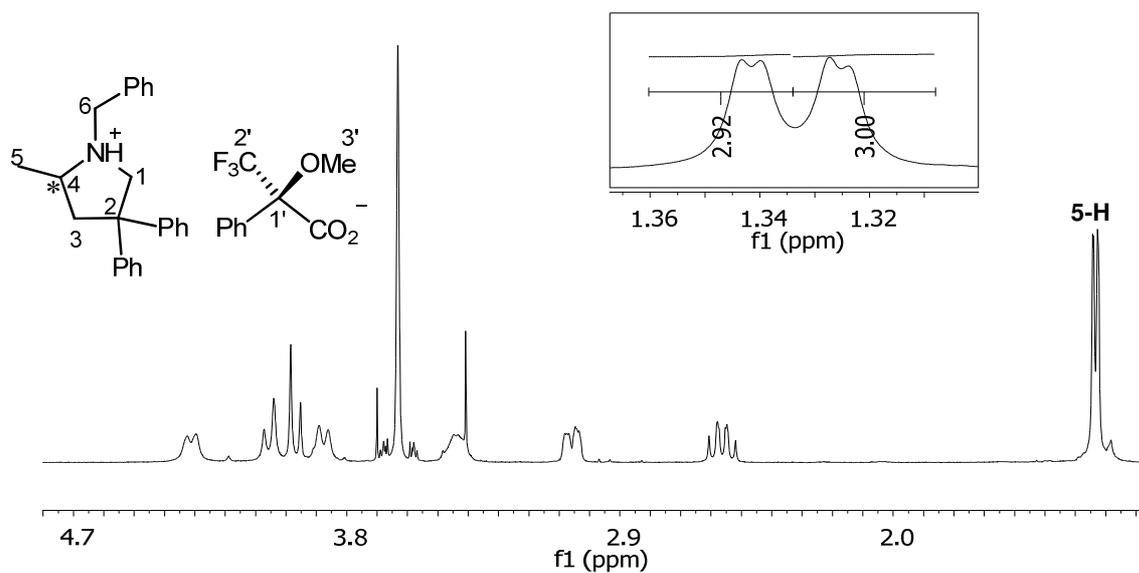


Abbildung 3.25a): ¹H-NMR-Spektrum der Umsetzung des resultierenden Enantiomerengemisches mit Mosher's Säure aus der Katalyse mit **48** als Präkatalysator bei 294 K in CDCl₃.

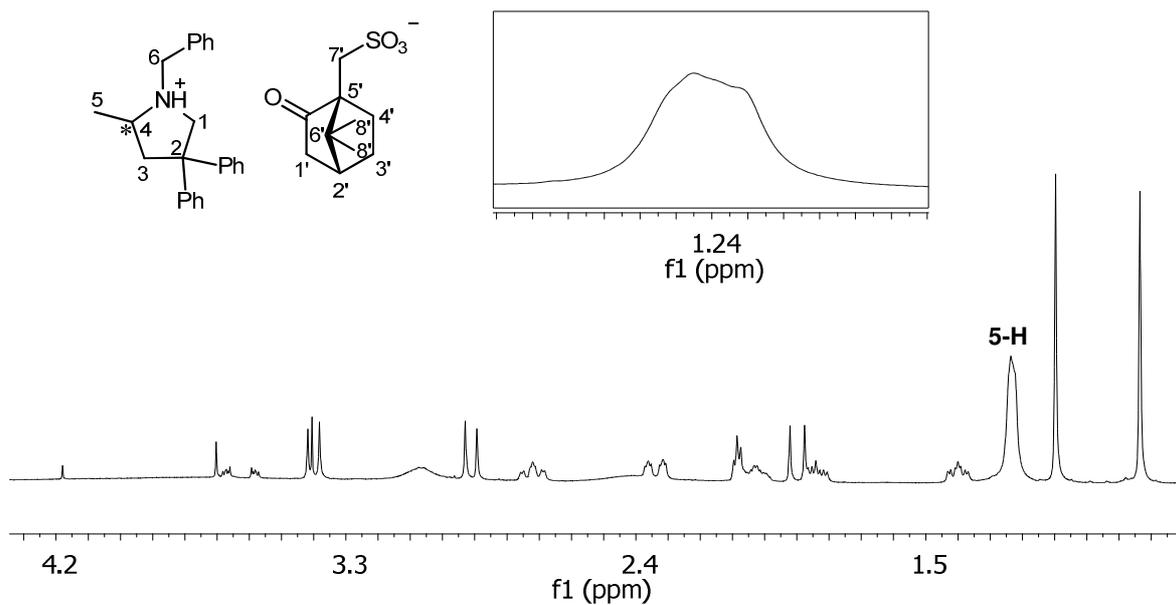


Abbildung 3.25b): ^1H -NMR-Spektrum der Umsetzung des resultierenden Enantiomerengemisches mit (+)-Camphersulfonsäure aus der Katalyse mit **48** als Präkatalysator bei 253 K in CDCl_3 .

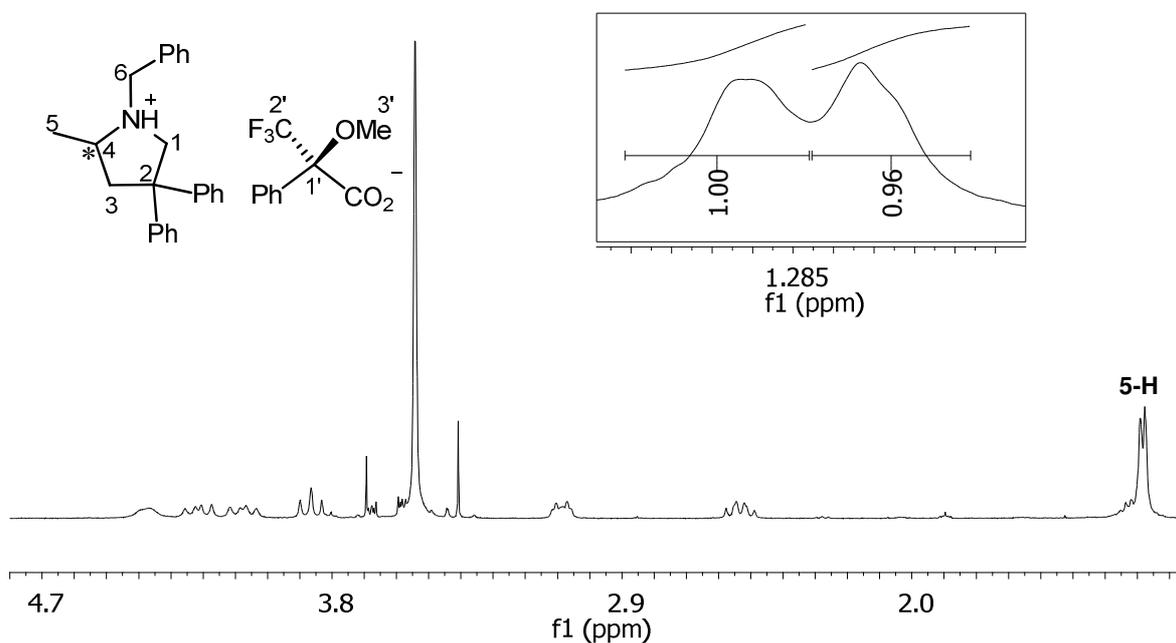


Abbildung 3.26a): ^1H -NMR-Spektrum der Umsetzung des resultierenden Enantiomerengemisches mit Mosher's Säure aus der Katalyse mit **49** als Präkatalysator bei 294 K in CDCl_3 .

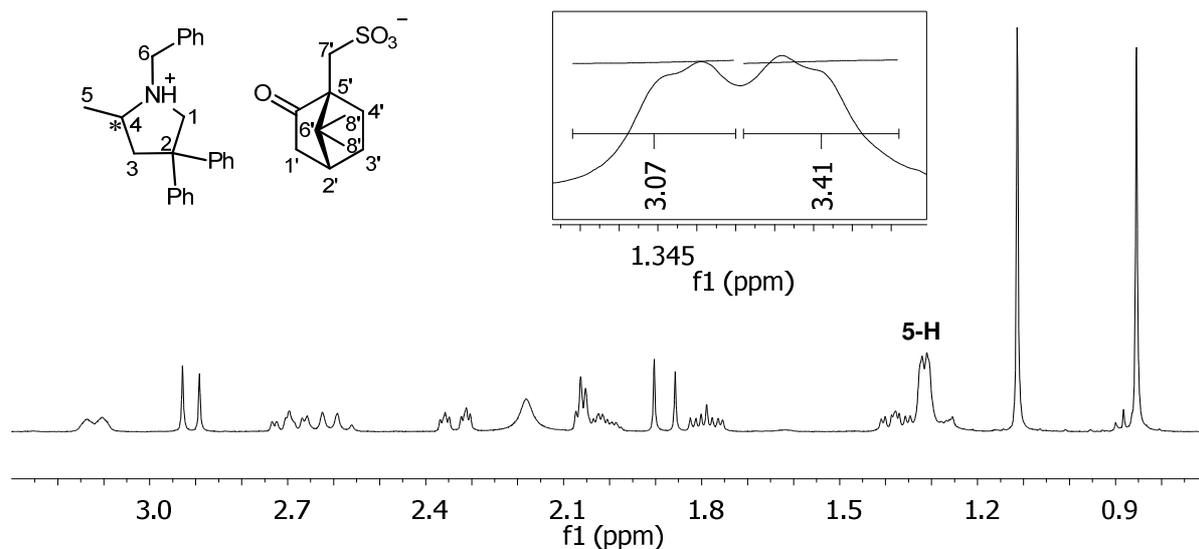


Abbildung 3.26b): ¹H-NMR-Spektrum der Umsetzung des resultierenden Enantiomergemisches mit (+)-Camphersulfonsäure aus der Katalyse mit **49** als Präkatalysator bei 294 K in CDCl₃.

3.4.2 Mechanistische Betrachtungen zu den durchgeführten intramolekularen Hydroaminierungsreaktionen

Zur Katalyse mit den vorliegenden zweikernigen Komplexen wurde bereits ermittelt, dass die Umsetzung des Substrates am schnellsten verläuft, wenn mit einer, bezogen auf den eingesetzten Präkatalysator, äquimolaren Menge Aktivator ([PhNMe₂H][B(C₆F₅)₄]) gearbeitet wird. Dies lässt den Schluss zu, dass beide Titanatome an einem Cyclisierungsschritt beteiligt sind.²³ Diese Vermutung wird durch die Ergebnisse von *Tschersich* untermauert, da der durch *Tschersich* dargestellte zweikernige Titankomplex mit *anti*-facial ständigen Methylgruppen die im Schema 3.12 beschriebene Hydroaminierung nicht katalysierte.⁷⁶ In den vorliegenden Präkatalysatorkomplexen stehen diese Methylgruppen *syn*-facial zueinander und können so erfolgreich die Cyclisierungen im Rahmen der Reaktion vom Substrat zum Produkt nur mithilfe beider Ti-Atome erfolgen. Ferner ist deutlich geworden, dass unpolare Lösungsmittel die Reaktion beschleunigen. Dies fiel im Vergleich von Katalysen in Brombenzol-d₅ und Toluol-d₈ auf.²³

Um die Reaktionsordnung der katalytischen Reaktion (Schema 3.12) unter Verwendung von **23** als Präkatalysator abschätzen zu können, wurde der Reaktions-

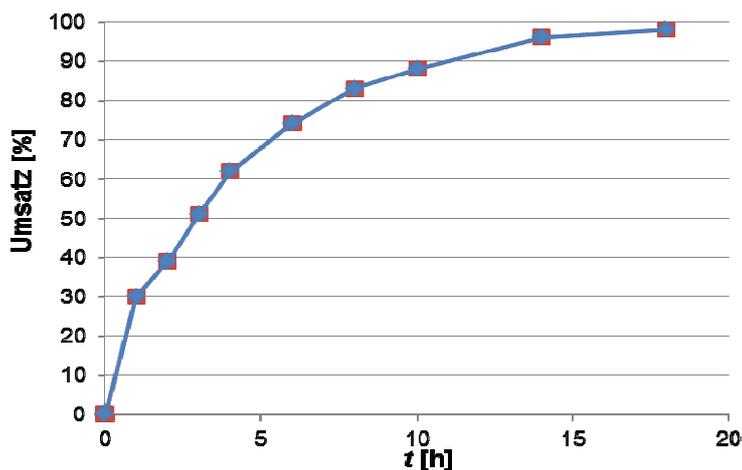


Abbildung 3.27: Diagramm des Reaktionsverlaufes mit **23** als Präkatalysator in Toluol-d₈.

verlauf (siehe Abbildung 3.23) ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt. Eine Auftragung des Umsatzes gegen die Reaktionszeit ergab das Diagramm in Abbildung 3.27. Dann wurde gemäß Gleichung 7 der Wert aus dem natürlichen Logarithmus des Quotienten der aktuellen Substratkonzentration durch die Anfangssubstratkonzentration gegen die Reaktionszeit aufgetragen (Abbildung 3.28). Der Verlauf ist näherungsweise linear, sodass diese Reaktion als eine Reaktion erster Ordnung ist.⁹⁶

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k_1 t \quad (7)$$

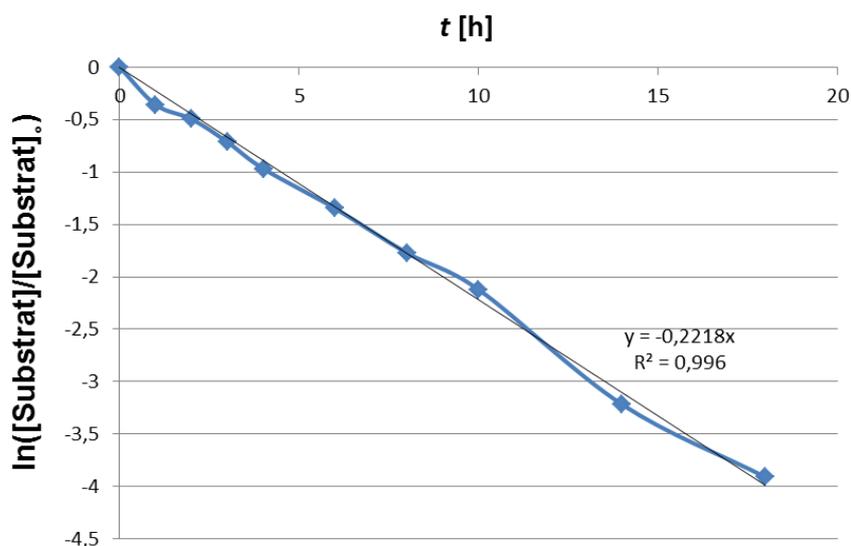
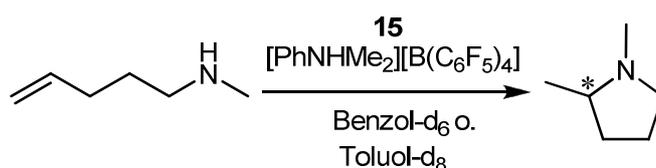


Abbildung 3.28: Graphische Bestimmung der Reaktionsordnung gemäß Gleichung 7 der Hydroaminierung (Schema 3.10) mit **23** als Präkatalysator in Toluol-d₈.⁹⁷ Der blaue Graph wurde anhand der Substratkonzentrationen ermittelt. Die schwarze Gerade ist die lineare Regression.

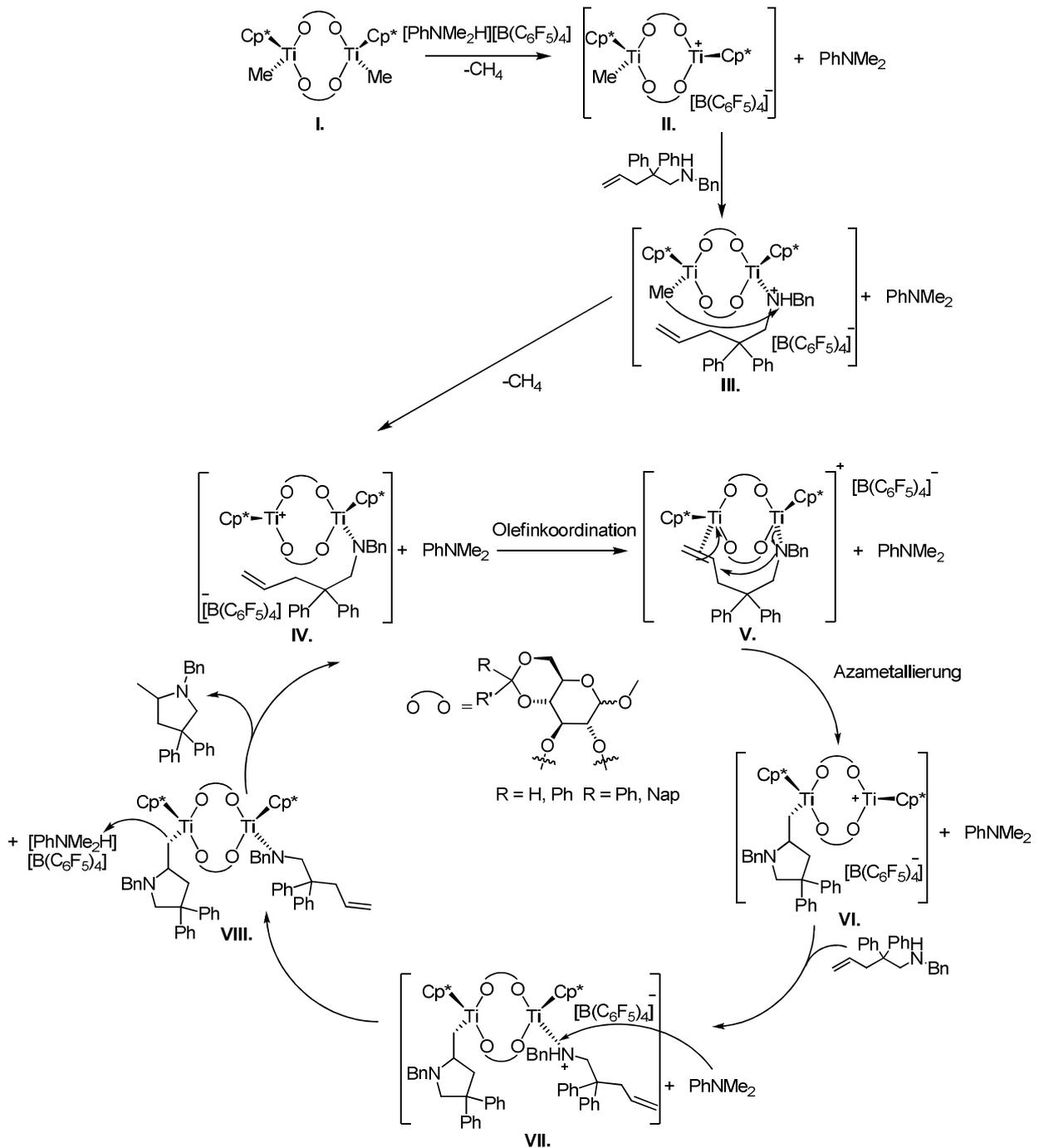
Unter Verwendung von **23** wurde *N*-Methyl-4-pentenylamin zu *N*-Methyl-4-methylpyrrolidin zyklisiert (Schema 3.13). Diese Reaktion wurde in einem Young-Tube-NMR-Röhrchen mit Teflonstopfen mit Toluol- d_8 und parallel mit Benzol- d_6 als Lösungsmittel durchgeführt. Es wurden im Bezug zum Substrat jeweils 10 mol-% **23** eingewogen. Anschließend wurden beide Reaktionen auf 100 °C erwärmt. Mit Toluol- d_8 als Lösungsmittel wurde nach 549 Stunden Reaktionszeit $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ein Umsatz von 14% ermittelt. In Benzol- d_6 hingegen wurde nach 520 Stunden Reaktionszeit bereits 32% Umsatz erreicht. Dieses Ergebnis ist wiederum eine Bestätigung des Befundes der vorangegangenen Arbeit,²³ dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Katalyse durch unpolare Lösungsmittel begünstigt wird. Vermutlich erfolgt so keine Solvatisierung der kationischen Zwischenstufen (Schema 3.14) und damit ein schnelleres Ablaufen der katalytischen Reaktion.



Schema 3.13: Cyclisierung von *N*-Methyl-4-pentenylamin zu *N*-Methyl-4-methylpyrrolidin über intramolekulare Hydroaminierungsreaktionen.

In der Katalyse (Schema 3.12) mit **41** als Präkatalysator in Benzol- d_6 mit einem Äquivalent Aktivator ist im Verlauf der Reaktion im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum das Signal für die Methylgruppe des als Toluol abgespaltenen Benzyl-Liganden bei 2.11 ppm sichtbar geworden. Dies entspricht auch der Aktivierung einer Gruppe 4 Metall-Alkylkomplexes in dem von *K. C. Hultzs* postuliertem Mechanismus (Schema 1.12).⁴²

Aufgrund dieser neuen Resultate über die intramolekulare Hydroaminierung wird der in der Arbeit von *D. Zeysing*²² vorgeschlagene Mechanismus modifiziert (Schema 3.14). Im Reaktionsschritt von **I.** zu **II.** wird ein Methyl-Ligand durch $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ protoniert und als Methan abgespalten. Im Reaktionsschritt zu **III.** koordiniert ein Substratmolekül über das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms an die frei gewordene Koordinationsstelle am Titanatom. Das resultierende Ammoniumproton wird in der Lösung vorliegenden und aus dem Aktivator stammen-

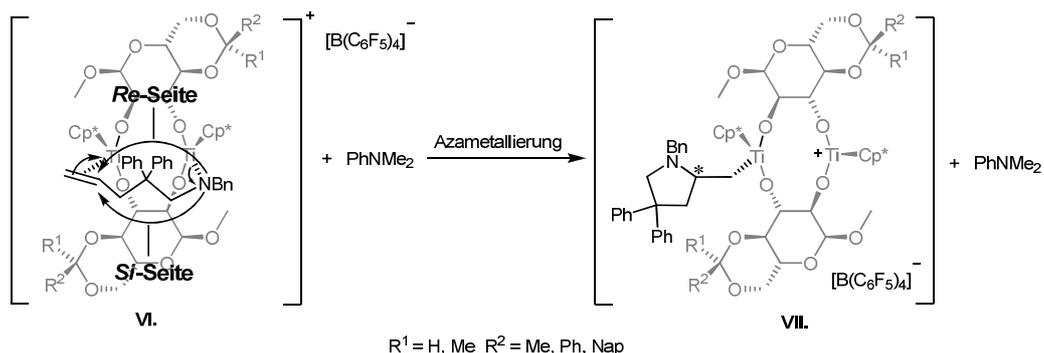


Schema 3.14: Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus zur intramolekularen Hydroaminierungsreaktion mit **23** als Katalysatorvorstufe. Abgewandelt aus 22

den Dimethylanilin abstrahiert. Der so zurückgebildete Aktivator protoniert nun den zweiten Methylgruppen, sodass dieser auch als Methan aus dem Komplex abgespalten wird. **IV** wird gebildet. Die Olefinfunktion des am ersten Titanzentrum gebundenen Amids koordiniert am zweiten Titanatom. Der resultierende Übergangszustand **V** wird in der folgenden Azametallierung zum Zwischenprodukt

VI. umgewandelt. Dabei wird die Metall-Stickstoffbindung unter Cyclisierung des Substrates am zweiten Titanatom gespalten. Es wird eine C-N-Bindung zwischen dem ehemals prochiralen Kohlenstoffatom und dem Stickstoffatom gebildet. Auf diese Weise entsteht nun wieder eine freie Koordinationsstelle am Titanatom, an die ein neues Substratmolekül koordiniert. Das erneut resultierende Ammoniumproton wird durch den in der Lösung vorliegenden und aus dem Aktivator stammenden Dimethylanilin abgespalten. Der so zurückgebildete Aktivator protoniert nun in **VIII.** das zum Pyrrolidin cyclisierte aber noch am zweiten Ti-Atom koordinierte Produktmolekül, sodass dieses als Produkt aus der Reaktion abgespalten wird und erneut **IV.** entsteht. Der nun geschlossene Kreislauf zwischen **IV.** und **VIII.** setzt sich mit der erneuten Olefinkoordination sowie den Folgeschritten fort, bis kein Substrat mehr vorhanden ist.

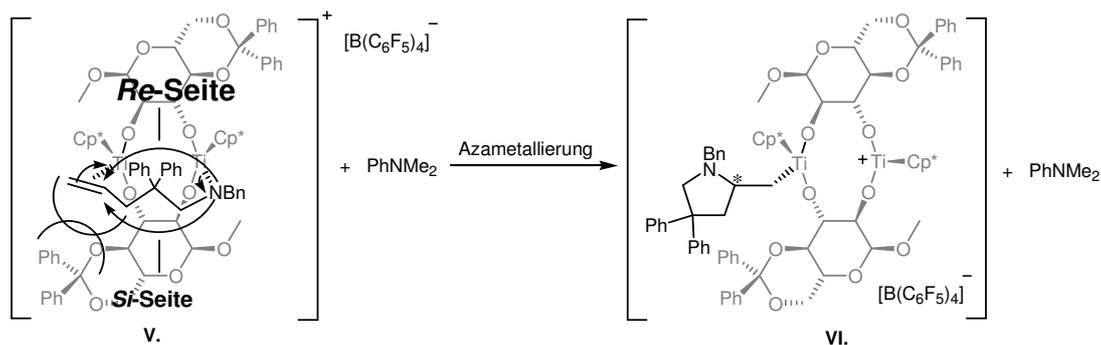
Das Fehlen einer Enantioselektivität durch die in der intramolekularen Hydroaminierung eingesetzten Präkatalysatoren **9**, **10**, **17**, **41**, **48** und **49** lässt sich mit dem Cyclisierungsschritt **V.** bis **VI.** aus dem gezeigten Mechanismus erklären (Ausschnitt siehe Schema 3.15). An diesen Komplexen fehlt an Position 4 und 6 der Glucopyranosidatoliganden ein axialer Substituent signifikanter Größe, um die Cyclisierung aus einer Richtung zu bevorzugen. Kommt es nun bei der Azametallierung zur Cyclisierung des Substrates, kann diese aufgrund des fehlenden sterischen Einflusses durch die Liganden in beide Richtungen erfolgen.



Schema 3.15: Verdeutlichung der zwei möglichen Cyclisierungsrichtungen und somit eine mögliche Ursache für die Racematbildung.

Der Komplex **23** ist der erste Präkatalysator, der durch seine axial ständigen Phenylsubstituenten diese Neigung zur Cyclisierung auf der *Re*- und *Si*-Seite zu be-

einflussen. Der geringe Überschuss des *R*-Enantiomers bei der Katalyse mit **23** als Präkatalysator ist durch eine sterische Hinderung des *Si*-Seitenangriffes zu erklären. Der axialständige Phenylsubstituent an Position 4 und 6 des Glucopyranosids behindert die sp^3 -Hybridisierung des Olefins in *S*-Konfiguration sterisch (Schema 3.16). Die Cyclisierung zum *R*-konfigurierten Katalyseprodukt erfährt zum Zwischenschritt **VI**. nicht diese sterische Hinderung.



Schema 3.16: Verdeutlichung der Ursache des zu vermutenden leichten Überschusses des *R*-Enantiomers bei der Katalyse.

Die chemische Verschiebung der einzelnen Enantiomere wurde durch Umsetzung von 1-*S*-Phenylethylamin und 1-*rac*-Phenylethylamin mit Mosher's Säure bestimmt. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sind in Abbildung 3.29 gezeigt. Aus diesen wird deutlich, dass das Mosherat des *S*-Enantiomers zu einer höheren Frequenz verschoben ist. Aus Abbildung 3.24a wird deutlich, dass ein leichter Überschuss des zu niedrigerer Frequenz verschobenen *R*-Enantiomers vorliegt.

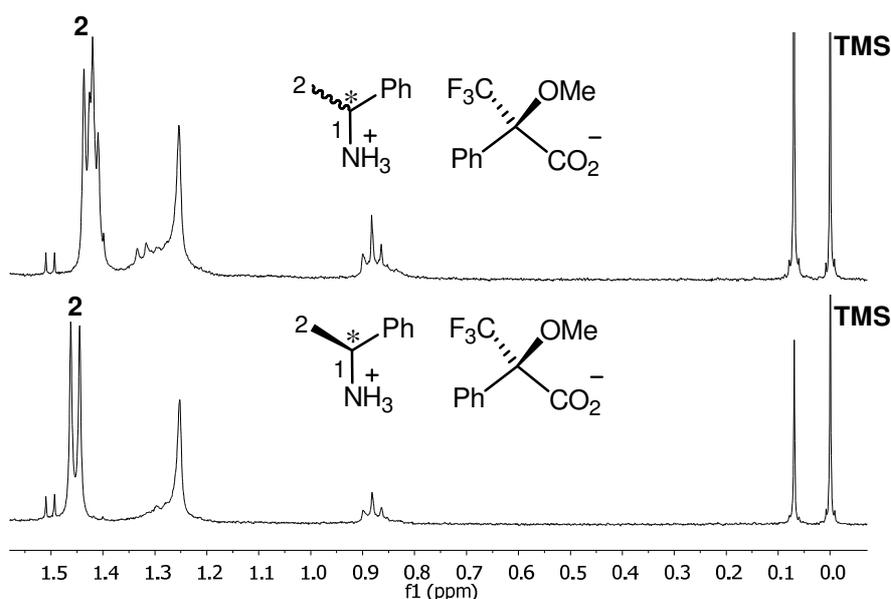


Abbildung 3.29: Verdeutlichung der chemischen Verschiebung des Mosherats von 1-Phenylethylamin.

3.5 Fazit zu Kapitel 3

Die Ergebnisse aus 3.1 zeigen, dass die Reaktionen zu den gewünschten Komplexen leicht in negativer Weise beeinflusst werden. So vermögen kleinste räumliche Veränderungen am Glucopyranosidatoliganden das Aussehen der resultierenden Komplexe in signifikanter Weise zu bestimmen. Es resultieren bei vergrößertem sterischen Anspruch an Position 1, 4 und 6 des Glucopyranosidatoliganden, in Bezug zum Ausgangssystem, Konfigurationsisomere (Tabelle 3.4). Als Ursache hierfür kann wie unter 3.1.1., 3.1.2 und 3.2.3 deutlich wurde, ein Konflikt der größeren funktionellen Gruppen mit den Cp*-Liganden angenommen werden. Die Modifikationen am Glucopyranosidatoliganden der Katalysatorkomplexe haben sich hinsichtlich der Enantioselektivität der Hydroaminierungsreaktionen, als nicht erfolgreich herausgestellt. Der Wechsel der Alkyliganden von Methyl- zu Benzylkomplexen war erfolgreich. Die in Benzol-d₆ ausgeführten Katalysen mit dem Komplex **41** als Präkatalysator führten zur Abspaltung des Hydrocarbylliganden als Toluol. Allerdings zeigte sich nicht durch Vergrößerung dieses Liganden eine Einflussnahme auf die Erzeugung eines Enantiomerenüberschusses. Der verbleibende Ansatz für eine Verbesserung bezüglich der Stereoselektivität des Katalysators war eine Modifikation des Cp-Liganden. Der Methoxyethylcyclopentadienylligand im Precursorkomplex verlieh diesem mit [Cp*TiCl₃] vergleichbare Komplexierungseigenschaften in der Reaktion mit Methyl-4,6-*O*-α-D-glucopyranosid und Methyl-4,6-*O*-β-D-glucopyranosid. Dieses Ergebnis überraschte, dem mit der unsubstituierten Cp-Ti-Einheit kommt es in guten Ausbeuten zur Komplexierung eines Glucopyranosidatoliganden und zwei Ti-Atomen. Durch die Einführung einer hemilabilen Methoxyethylfunktion konnte jedoch keine Enantioselektivität des Katalysatorsystems auf Grund der vermuteten Stabilisierung des kationischen Intermediates in den Katalysen mit beiden Komplexen erzielt werden. Bei Betrachtung des ¹H-NMR-Spektrums zeigt sich ein Unterschied der Integrale der chiralen Methylgruppe im Produkt der Katalyse mit **23** von 2.61 und 0.86 Protonen für das *S*-Enantiomer sowie 3.00 und 1.00 Protonen für das *R*-Enantiomer. Dadurch bestätigt sich die Tendenz im postulierten Mechanismus der Cyclisierung (Schemata 3.12, 3.13 und 3.14) von beiden möglichen Seiten (*Re* und *Si*). Diese Tendenz ist bei der Verwendung des Präkatalysators **23** in einer Cyclisierungsrichtung durch die axialständigen Phenylsubstituenten unterbunden,

wodurch der leichte Überschuss eines Enantiomers resultiert. Leider gelang es nicht die Signale beider Enantiomere basisliniengetrennt zu separieren, sodass keine verifizierte Ermittlung des Enantiomerenüberschusses möglich ist.

Tabelle 3.4: Auflistung der synthetisierten und komplexierten Glucopyranosidatoliganden; die schwarz abgebildeten Moleküle bilden mit $[\text{Cp}^*\text{TiCl}_3]$ selektiv ein Komplexisomer, die blau abgebildeten Moleküle führen zu Isomergemischen bei der Komplexierung mit $[\text{Cp}^*\text{TiCl}_3]$

Modifikation:	α - Anomer	β - Anomer
Keine, da Ausgangssystem		
Position 4 und 6		
Position 1		

Ein weiterer interessanter Aspekt ist die Reaktivität, die bei **9**, **10**, **17** und **23** die gemessen an den Beispielen in der Literatur^{42,43} hoch ist. Die Aktivitäten von **41**, **48** und **49** nehmen dagegen erheblich ab, was aber aufgrund ihrer sterisch anspruchsvolleren Umgebung nicht verwunderlich ist. Über erste Versuche konnte ermittelt werden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit auch schon bei Katalysen mit **17** durch Erhöhung der Aktivatormenge beeinflusst werden konnte. Die Zugabe von Dimethylanilin zu Katalysen mit **23** hat eine leichte Beschleunigung der Reaktion zur Folge (Tabelle 3.5).

Tabelle 3.5: Durchgeführte Hydroaminierungsreaktionen, 0.1 Äquivalente Präkatalysator, T = 100 °C.

Katalysatorvorstufe	Lösungsmittel	Äquiv. Aktivator	Reaktionsdauer [h]
9	Toluol-d ₈	1	17
	Toluol-d ₈	2	26
	Toluol-d ₈	0.5	48
	Brombenzol-d ₅	1	68
10	Toluol-d ₈	1	16
	Toluol-d ₈	2	32
	Toluol-d ₈	0.5	n.d.
	Brombenzol-d ₅	1	139
17	Toluol-d ₈	1	20.5
	Toluol-d ₈	2	24
23	Toluol-d ₈	1	14
	Toluol-d ₈	2	30.3
	Toluol-d ₈	1 + PhNMe ₂	12

4 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die bestehenden dimeren Organotitan-glucopyranosidatokomplexe (Abbildung 4.1)²² als Präkatalysator für die intramolekulare Hydroaminierung abgewandelt, um eine Enantioselektivität in der Verwendungen für die intramolekulare Hydroaminierung sekundärer Aminoalkene zu erzielen.

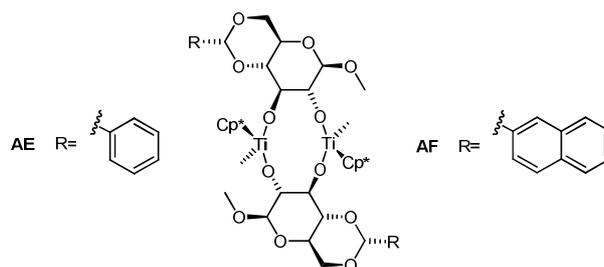


Abbildung 4.1: Ausgangskomplexe der in dieser Arbeit abgewandelten Präkatalysatorkomplexe.²²

Der Glucopyranosidato-, der Alkyl- und der Cyclopentadienylligand als die drei in diesem Komplexsystem enthaltenen Ligandklassen wurden modifiziert. Die resultierenden, als Präkatalysator in der intramolekularen Hydroaminierung verwendeten, Komplexe **9**, **10**, **17**, **41**, **48**, **49** (Abbildung 4.2) stellten sich zwar im Rahmen der intramolekularen Hydroaminierung als Vorläufer katalytisch aktiver Spezies heraus, verhielten sich aber, vergleichbar zum Ausgangssystem, unselektiv.

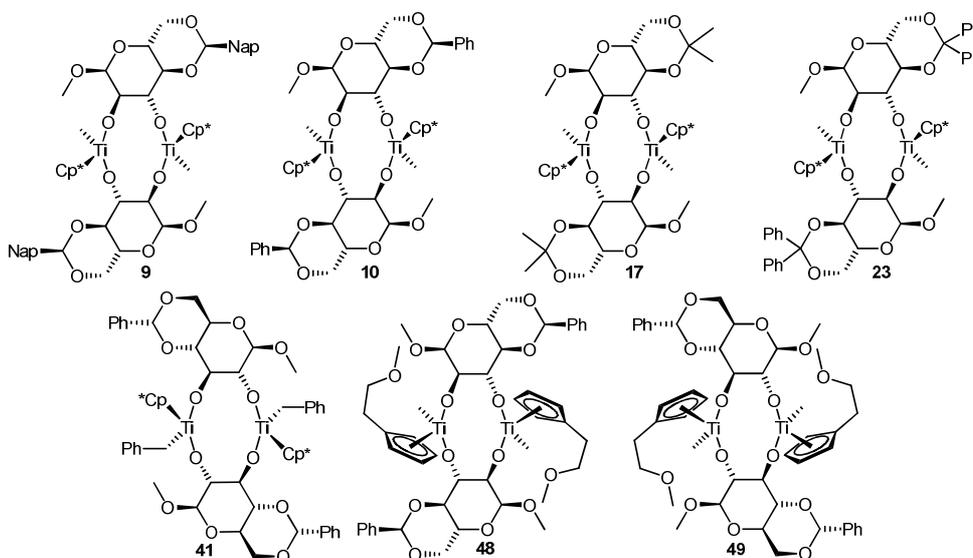
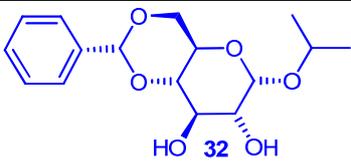
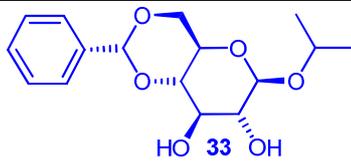
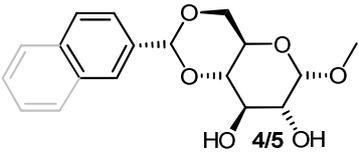
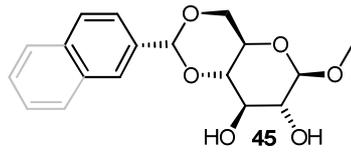
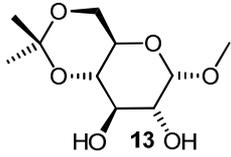
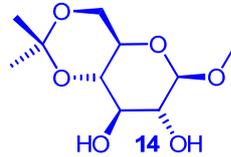
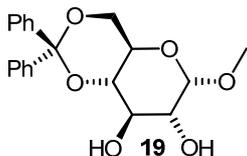
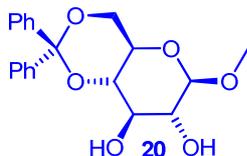
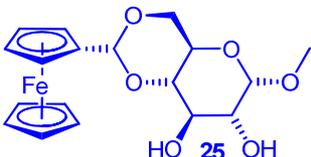
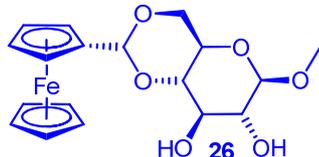


Abbildung 4.2: Strukturen der dargestellten Präkatalysatoren **9**, **10**, **17**, **23**, **41**, **48**, **49**.

Die in dieser Arbeit vorgenommenen Modifikationen der Glucopyranosen, erwiesen sich als Ligandvorstufen nicht geeignet. Experimentell und kristallographisch wurde nachgewiesen, dass nur wenige Modifikationen eine selektive Komplexierungsreaktion mit $[\text{Cp}^*\text{TiCl}_3]$ erlauben. Die vorgenommenen Modifikationen sind in Tabelle 4.1 aufgelistet und farblich nach selektivem (schwarz) und unselektivem (blau) Komplexierungsverhalten gekennzeichnet.

Tabelle 4.1: Auflistung der modifizierten Glucopyranosidatoligandvorstufen; die schwarz abgebildeten Moleküle bilden mit $[\text{Cp}^*\text{TiCl}_3]$ selektiv ein Komplexisomer, die blau abgebildeten Moleküle führen zu Isomergemischen bei der Komplexierung mit $[\text{Cp}^*\text{TiCl}_3]$.

Modifikation:	α - Anomer	β - Anomer
Position 1		
Ausgangskomplex/ Position 4 und 6		
Position 4 und 6		
Position 4 und 6		
Position 4 und 6		

Generell kann aus den vorliegenden Ergebnissen gefolgert werden, dass das α -Anomer der Glucose die selektive Komplexierung zu den gezeigten dimeren Komplexen mit dem Vorläufer $[\text{Cp}^*\text{TiCl}_3]$ begünstigt.

Aufgrund mechanistischer und kinetischer Untersuchungen konnte ein Mechanismus vorgeschlagen (siehe Schema 3.14, S. 71) sowie die mögliche Ursache für die fehlende Enantioselektivität (siehe Schema 3.15, S. 72) des Moleküls eingegrenzt werden.

Mit Komplex **23** (Abbildung 4.2) gelang es Ti-katalysiert ein sekundäres Aminoalken mit leichter Bevorzugung eines Produkt-Enantiomers zu cyclisieren. Dies ist bis jetzt in der Literatur nur für den Zr-katalysierten Fall beschrieben worden. Aufgrund mangelnder Signalseparation beider Enantiomere des Katalyseproduktes gelang es nicht, einen Enantiomerenüberschuss zu ermitteln.

Die durchgeführten Modifikationen der Glucopyranisidatoligandvorstufen auf organometallischer Basis, die erstmals in dieser Arbeit hergestellt wurden, eröffnen die Möglichkeit für neue chelatisierende Komplexe, da im Fall von **25** der Diederwinkel O2-C2-C3-O3 mit knapp über 74° erheblich vergrößert ist. Diese Verbindung konnten auch röntgenographisch charakterisiert werden (Abbildung 4.3), wodurch die Planung o.g. Möglichkeiten neuer Komplexe erheblich erleichtert wird.

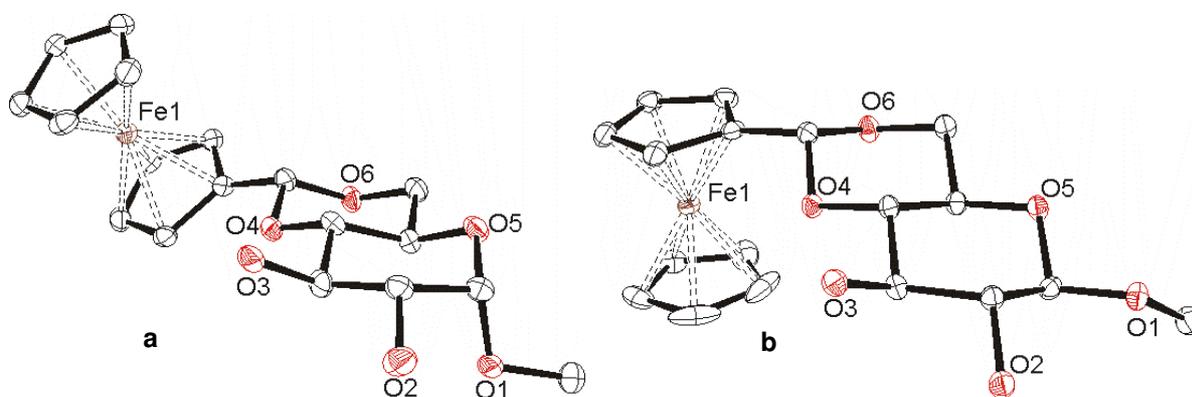


Abbildung 4.3: ORTEP-Darstellung der Molekülstrukturen von **a**) α -MeFcmGlcH₂ (**25**) und von **b**) β -MeFcmGlcH₂ (**26**). Alle H-Atome wurden aus dem Grund der Übersichtlichkeit weggelassen. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

5 Summary

The established organo-titanium-glucopyranosidato precatalyst for intramolecular hydroamination reaction (figure 5.1)²², was modified to optimise this successfully employed precatalyst-system in the point of gained enantioselectivity.

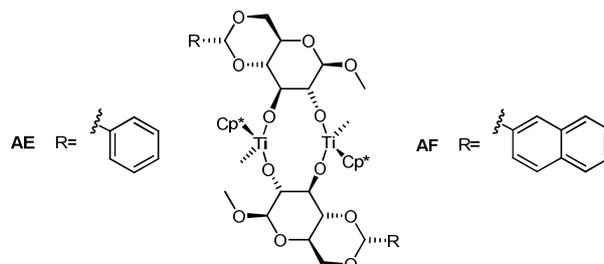


Figure 5.1: Established precatalyst-system for modifications in this thesis. ²²

In this type of complexes, the three included ligand classes, glucopyranosidato-, hydrocarbyl-, and cyclopentadienylligand, were modified. The resulting complexes **9**, **10**, **17**, **41**, **48** and **49** (Figure 5.2) appeared as precursors of active hydroamination catalysts. Unfortunately, the enantioselectivity was, compared to the established system, not improved.

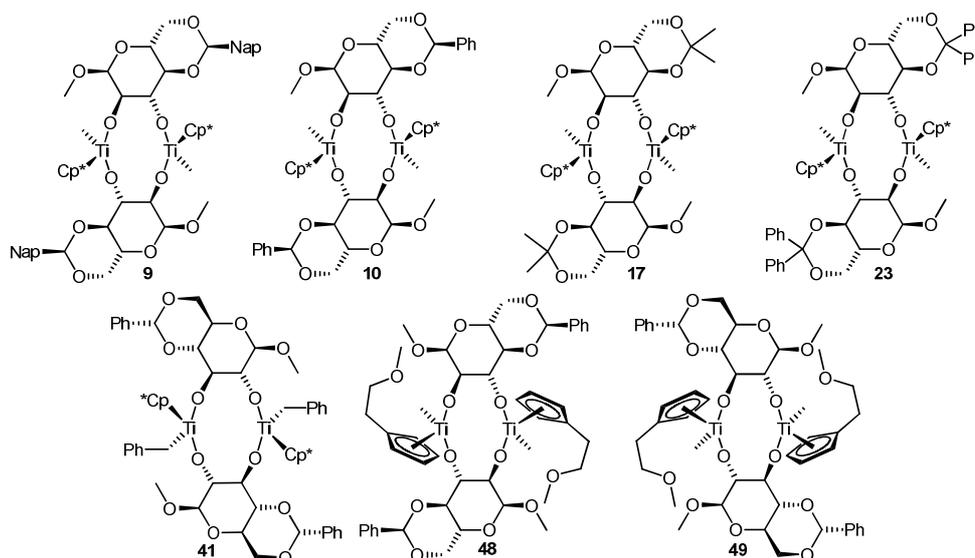
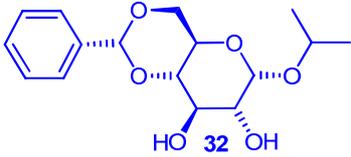
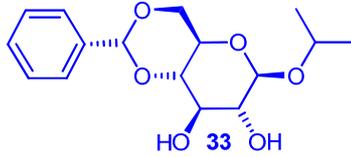
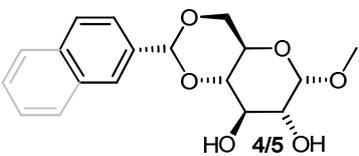
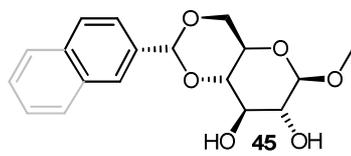
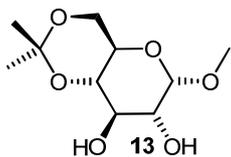
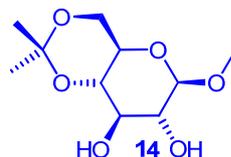
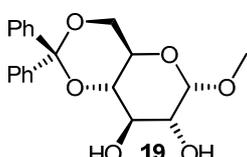
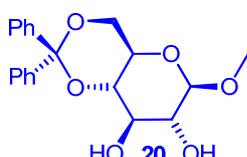
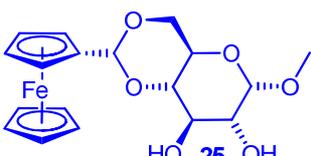
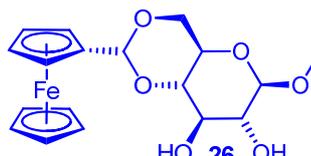


Figure 5.2: Structures of prepared precatalysts **9**, **10**, **17**, **23**, **41**, **48**, **49**.

The proceeded modifications of glucopyranosides demonstrated in the most cases no selective reaction with $[\text{Cp}^*\text{TiCl}_3]$. This fact was proven by means of nmr-spectroscopy, elemental analysis and crystallography. The resulting isomeric mixtures were inseparable. The conducted modifications are listed in Table 5.1. The behaviour of complexiation is marked black if reaction was selective (only one product isomer) and blue if unselective (minimum two isomeric complexes).

Table 5.1: Modified precursors of glucopyranosidato ligands; the black labeled molecules are reacting selective with $[\text{Cp}^*\text{TiCl}_3]$ one complex isomer, the blue marked molecules are leading to isomeric mixtures while complexiation reaction with $[\text{Cp}^*\text{TiCl}_3]$.

modification:	α - anomer	β - anomer
position 1	 HO 32 OH	 HO 33 OH
established complex/ position 4 und 6	 HO 4/5 OH	 HO 45 OH
position 4 und 6	 HO 13 OH	 HO 14 OH
position 4 und 6	 HO 19 OH	 HO 20 OH
position 4 und 6	 HO 25 OH	 HO 26 OH

The conclusion from the presented results is that the selective complexiation to the above mentioned dimeric complexes is preferred by using the α -anomeric glucopyranoside in the reaction with $[\text{Cp}^*\text{TiCl}_3]$.

Conclusively a mechanism for intramolecular hydroamination was proposed (see Scheme 3.14, Page 71) and a possible reason for missing enantioselectivity is discussed (see Scheme 3.15, Page 72).

A Ti-catalyzed cyclisation of a secondary aminoalkene, with a slightly excess of one enantiomer, was proceeded with **23** (Figure 5.2) for the first time. All literature known examples for this type of hydroamination reaction were reported as Zr-catalyzed reactions. Unfortunately an *ee* could not be seriously calculated due to the inadequate separation of enantiomeric signals of the catalytic product.

The modifications of glucopyranosidato ligands could be proceeded for the first time with organometallic functional groups. Because of the 74° large dihedral angle O2-C2-C3-O3 this type of ligandprecursor (Figure 5.3) opens diverse possibilities of new chelating complexes. These compounds (**25**, **26**) could be characterized by single-crystal structure analysis (Figure 5.3). This simplifies the design of above mentioned new complexes in a significant way.

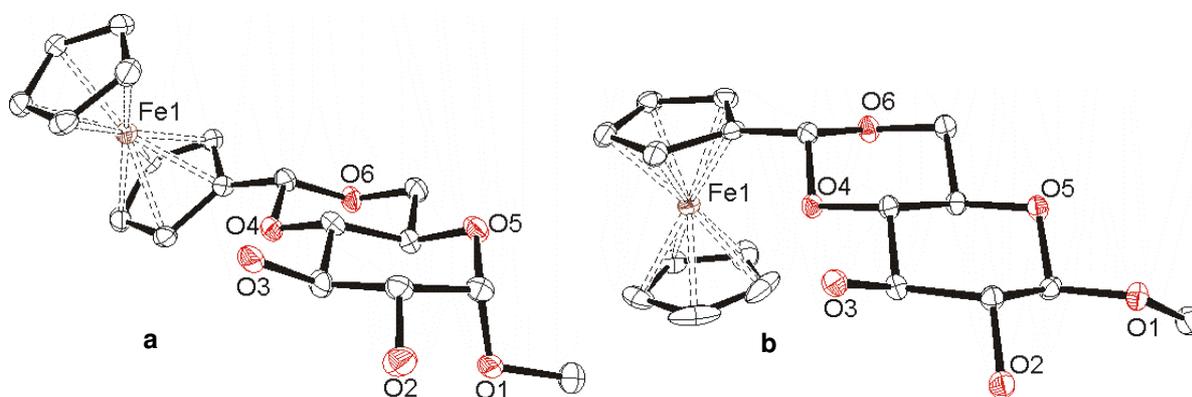


Figure 5.3: ORTEP-diagram of the molecular structures of **a**) α -MeFcmGlcH₂ (**25**) and **b**) β -MeFcmGlcH₂ (**26**). Thermal ellipsoids with 50% probability (hydrogenatoms omitted for clarity).

6 Experimentaltteil

Die unter 6.1 und 6.2 beschriebenen Synthesen der Titan-Komplexe wurden unter Anwendung der Standard-Schlenk-Technik mit Stickstoff als Inertgas durchgeführt. Die verwendeten Glasgeräte wurden im evakuierten Zustand mit einem Heißluftgebläse ausgeheizt.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden in Umlaufapparaturen durch mehrtägiges Erhitzen über einem entsprechenden Trocknungsmittel absolutiert und mit Stickstoff gesättigt.^{97,98} Hierfür wurden die folgenden Trocknungsmittel verwendet:

Natrium/Kalium: *n*-Pentan, *n*-Hexan, Diethylether

Natrium: Toluol, Toluol- d_8 , Triethylamin

Kalium: Tetrahydrofuran, Benzol- d_6

Calciumhydrid: Chloroform- d_1 , Acetonitril

Phosphorpentoxid: Aceton, Brombenzol- d_5

Analytik

CD-Spektren

Die CD-Spektren wurden mit einem Jasco J-500C Spektropolarimeter aufgenommen. Der Wellenlängenbereich der Messung wurde für **22** und **24** in THF von 210 nm bis 500 nm gewählt.

Dünnschichtchromatographie

Die Ermittlung der R_f -Werte wurde auf DC-Aluminiumfolien (Kieselgel 60 F₂₅₄-Platten) der Fa. Merck KGaA durchgeführt. Detektiert wurden die UV-aktiven Substanzen mit UV-Licht der Wellenlänge 254 nm. Monosaccharide mit freien Hydroxylgruppen wurden außerdem mit einem aus 80% Essigsäure (Eisessig), 16% Wasser und 4% Schwefelsäure (96%) hergestellten Reagenz gefärbt und detektiert.

Elementanalytik

Die Elementanalysen wurden von der zentralen Elementanalytik des Fachbereichs Chemie der Universität Hamburg durchgeführt. Die luftempfindlichen Proben wurden mit dem „Vario EL III“ der Fa. Elementar, die luftunempfindlichen Proben wurden mit dem „EA 1108 CHNS-O“ der Firma Carlo Erba gemessen.

Massenspektrometrie

Die Massenspektren (FAB) wurden am Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg mit dem Gerät VG Analytical 70-250S mit Xenon als Reaktantgas aufgenommen.

NMR-Spektroskopie

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden bei Raumtemperatur mit einem Varian Gemini-2000BB und einem Bruker AVANCE 400 Spektrometer gegen TMS sowie bei durchgeführten Katalysen gegen Ferrocen als interner Standard gemessen. Zur Signalzuordnung wurden zusätzlich ^1H - ^1H -COSY-, HSQC- und HMBC-2D-NMR-Spektren aufgenommen. Ein Teil der ^{13}C -NMR-Spektren wurden nach der DEPTQ-Messmethode aufgenommen. Die Spektren der Monosaccharid-Liganden und -Komplexe sind Spektren höherer Ordnung, wurden aber als Spektren 1. Ordnung ausgewertet.

Polarimetrie

Die Drehwerte wurden in einer Glasküvette, $d = 10$ cm, in einem Polarimeter P8000-T der Fa. A. Krüss Optronic GmbH in dem jeweils angegebenen Lösungsmittel gemessen.

Röntgenographische Untersuchungen

Zur Bestimmung der Kristallstruktur wurden die Kristalle jeweils direkt aus der Mutterlauge in Nujol überführt und an einer dünn ausgezogenen Kapillare haftend im Stickstoffstrom bei $T = 103$ K eingefroren und vermessen.

Die Intensitätsmessungen erfolgten auf einem Diffraktometer mit Flächenzähler der Fa. Bruker (SMART CCD), welches mit Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm) betrieben wurde. Die aufgenommenen Frames wurden nach der Messung mit dem Programm SAINT ausgelesen. Die Absorptionskorrektur erfolgte mit dem Programm SADABS.^{99,100} Nach der Bestimmung der Gitterparameter wurde die Messung der Reflexintensitäten nach der 2θ -Scan-Technik durchgeführt. Aufgrund der systematischen Auslöschungsbedingungen wurde die Raumgruppe der Kristalle mit dem Programm XPREP bestimmt.¹⁰¹ Für die Strukturverfeinerung wurde das Programm SHELXL-97 verwendet.¹⁰² Alle Wasserstoffatome wurden jeweils in logische Gruppen zusammengefasst und mit gemeinsamen isotropen

Temperaturfaktoren verfeinert. Alle anderen Atome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Die Zeichnungen der Strukturen wurden mit dem Program ORTEP angefertigt.¹⁰³ Die kristallographischen Daten der entsprechenden Verbindungen befinden sich im Anhang.

Die Parameter $R1$, $wR2$ und $Goof$ (Goodness of Fit) wurden mit Hilfe folgender Gleichungen berechnet:

$$R1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|} \quad (8)$$

$$wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_0^2)^2}} \quad (9)$$

$$Goof = \sqrt{\frac{\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2}{n - p}} \quad (10)$$

(n : Anzahl der Reflexe, p : Anzahl der Parameter)

Säulenchromatographie

Die säulenchromatographischen Reinigungen der Verbindungen erfolgten an Kieselgel (70–230 mesh) der Fa. Merck KG aA mit den jeweils angegebenen Lösungsmitteln als Eluent.

UV-vis-Spektren

Die UV-Spektren wurden mit einem Cary 5E UV-vis-NIR Spektropolarimeter der Firma Varian aufgenommen. **22** und **24** wurden in THF von 500 nm bis 210 nm gemessen.

Die Synthesen der Verbindungen Cp^{*}TMS, **6**^{84,85}, **38**^{70,22,23}, Formylferrocen¹⁰⁵, 2-Naphtaldehyddimethylacetal^{105,106}, β-MeNapGlcH₂^{105,106,107}, **40** und **50**^{22,23,44,54} erfolgte wie in der Literatur beschrieben. **5** wurde, da kommerziell verfügbar, über die Fa. Sigma-Aldrich Chemie GmbH bezogen.

6.1 Synthese des Precursorkomplexes

6.1.1 Darstellung von Methoxyethylcyclopentadienyltitantrichlorid

6.1.1.1 Darstellung von Methoxyethylcyclopentadien (42)⁸²

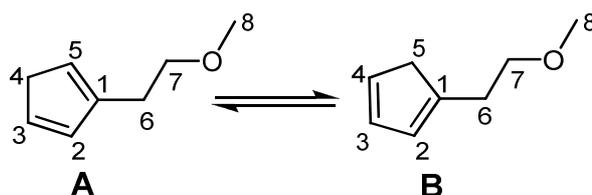
Cyclopentadien (6.06 g, 91.8 mmol) wurde in THF (50 mL) gelöst, mit Natrium (2.09 g, 91.1 mmol) versetzt und über 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wurde nicht umgesetztes Natrium (0.811 g, 35.4 mmol) durch Filtration abgetrennt. Das Filtrat wurde bei -78 °C zu einer Vorlage aus 2-Methoxyethylchlorid (10.3 g, 10.0 mL, 109 mmol) in *n*-Hexan (15 mL) über 45 Minuten zugetropft. Anschließend wurde der Ansatz eine weitere Stunde bei dieser Temperatur gerührt und über 20 h auf Raumtemperatur erwärmt. Danach wurde MeOH (30 mL) zum Reaktionsansatz gegeben und dieses Gemisch auf 200 mL Eiswasser gegossen. Die wässrige Phase wurde mit dreimal *n*-Hexan (je 75 mL) extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen wurden mit H₂O (100 mL), ges. NaCl-Lösung (100 mL) und H₂O (100 mL) gewaschen sowie über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Filtration wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Das so erhaltene gelbe Rohprodukt wurde einer Kälteedestillation unterzogen.

Ausbeute: 5.39 g, 43.5 mmol: 78% (Literatur: 58%)

Aussehen: farbloses Öl, Isomerengemisch: 56 % **A**, 44% **B**

Summenformel: C₈H₁₂O

Molekulare Masse: 124.18 g/mol



¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 6.48-6.46 (m, 1H, **A** 1-H), 6.45-6.41 (m, 2H, **A** 2-H, **B** 4-H), 6.29-6.27 (m, 1H, **B** 3-H), 6.24-6.22 (m, 1H, **B** 2-H), 6.10-6.09 (m, 1H, **A** 5-H), 3.58 (t, ³J_{7-H, 6-H} = 6.98 Hz, 2H, **B** 7-H), 3.55 (t, ³J_{7-H, 6-H} = 6.94 Hz, 2H, **A** 7-H), 3.37 (s, 3H, **A** 8-H), 3.36 (s, 3H, **B** 8-H), 2.98-2.96 (m, 2H, **A** 4-H), 2.93-2.92 (m, 2H, **B** 5-H), 2.72-2.64 (m, 4H, **B** 6-H, **A** 6-H).

¹³C-NMR: (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 146.3 (**B** C-1), 144.0 (**A** C-1) 134.9 (**A** C-3), 134.1 (**B** C-4), 132.7 (**A** C-2), 131.4 (**B** C-3), 127.9 (**B** C-2), 127.6 (**A** C-5), 72.9 (**A** C-

7), 72.3 (**B C-7**), 58.9 (**B C-8**), 58.9 (**A C-8**), 43.9 (**B C-5**), 41.7 (**A C-4**), 30.6 (**B C-6**), 30.1 (**A C-6**).

Somit stimmen die NMR-Daten mit den publizierten Daten⁸² überein.

6.1.1.2 Darstellung von Trimethylsilylmethoxyethylcyclopentadien (43)

(abgewandelt von [84])

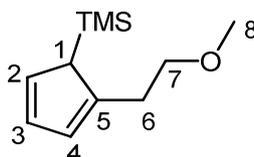
KH (3.57 g, 89.3 mmol) wurde in 50 ml THF suspendiert und innerhalb von fünf Minuten bei 0 °C tropfenweise mit Methoxyethylcyclopentadien (1.52 g, 12.3 mmol) versetzt. Die Suspension wurde weitere 30 Minuten unter Kühlung und bei Raumtemperatur 16 h gerührt. Anschließend wurde über 25 Minuten bei 0 °C Trimethylsilylchlorid (12 mL, 98 mmol) zugetropft. Die Suspension wurde zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, der Feststoff abfiltriert und das Filtrat unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit.

Ausbeute: 1.29 g (6.64 mmol), 54% (Literatur: 75%).

Aussehen: orangefarbenes Öl

Summenformel: C₁₁H₂₀OSi

Molekulare Masse: 196.36 g/mol



¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 6.60-6.11 (m, 3H, 2-H, 3-H, 4-H), 3.61-3.44 (m, 2H, 7-H), 3.38-3.33 (m, 3H, 8-H), 2.79-2.63 (m, 2H, 6-H), -0.03 - -0.05 (m, 9H, SiMe₃).

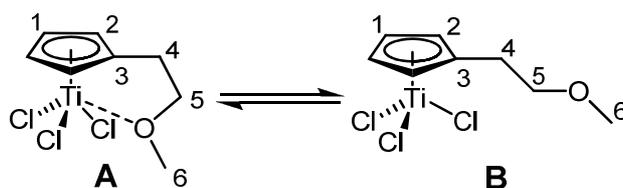
6.1.1.3 Darstellung von Methoxyethylcyclopentadienyltitantrichlorid (44)

(abgewandelt von [85])

Titantetrachlorid (0.45 ml, 4.20 mmol) wurde in 50 ml Toluol gelöst und tropfenweise über 20 Minuten mit Methoxyethylcyclopentadienyltrimethylsilan (0.81 g, 4.18 mmol) bei Raumtemperatur versetzt und 66 h gerührt. Der entstandene schwarze Feststoff wurde durch Filtration vom Reaktionsansatz getrennt und das Filtrat auf ein Drittel

eingegengt. Anschließend wurde das Filtrat mit *n*-Hexan überschichtet. Der daraus ausgefallene Feststoff wurde durch Filtration abgetrennt und getrocknet. Aus dem Filtrat ist nach einiger Zeit bei 5 °C erneut orangefarbener Feststoff ausgefallen.

Ausbeute: 0.851 g (3.11 mmol), 70 % (Literatur: 98%)
Aussehen: orangefarbener kristalliner Feststoff.
Summenformel: C₈H₁₁Cl₃OTi
Molekulare Masse: 277.40 g/mol



¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 6.94 (m~s, 4H, **A** 1-H, **A** 2-H), 7.18-6.97 (m, 4H, **B** 1-H, **B** 2-H), 3.75 (ddd, 2H, ³J_{5-H, 4-H} = 6.0 Hz, **A** 5-H), 3.74-3.68 (m, 2H, **B** 5-H), 3.41 (s, 3H, **A** 6-H), 3.94 (s, 3H, **B** 6-H), 3.12 (ddd, 2H, ³J_{4-H, 5-H} = 6.0 Hz, **A** 4-H), 3.18-3.04 (m, 2H, **B** 4-H).

6.2 Synthese der Ligandvorstufen

6.2.1 Darstellung von Methyl-4,6-O-dimethylmethylen- α/β -D-glucopyranosid (AAV 1)⁶⁶

Methyl- α/β -D-glucopyranosid (2.02 g, 10.4 mmol) wurde in DMF (10 mL) suspendiert. Dazu wurden 2,2-Dimethoxypropan (1.28 mL, 10.4 mmol) und *para*-Toluolsulfonsäuremonohydrat (11 mg, 58 μ mol) gegeben. Die Lösung wurde 21 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zu der Reaktionslösung wurden Natriumhydrogencarbonat (171 mg, 2.04 mmol) und Wasser (0.04 mL) gegeben und 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde filtriert und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Chloroform/Aceton, 1:1, v/v) gereinigt.

6.2.1.1 Methyl-4,6-O-dimethylmethylen- α -D-glucopyranosid (13)⁶⁶

Es wurde nach AAV 1 (6.2.1) Methyl- α -D-glucopyranosid (2.02 g, 10.4 mmol) eingesetzt.

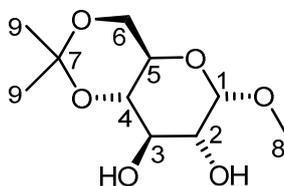
Ausbeute: 1.13 g, 46% (Literatur: 79%)

Aussehen: farbloser Feststoff

Summenformel: C₁₀H₁₈O₆

Molekulare Masse: 234.25 g/mol

R_f-Wert: 0.32 (Kieselgel, Chloroform/Aceton (1:1, v/v), UV (254 und 350 nm) und Essigsäure/H₂SO₄/H₂O 20 : 4 : 1).



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS): δ [ppm] = 4.72 (d, ³J_{1-H,2-H} = 3.92 Hz, 1H, 1-H), 3.87 (dd, ²J_{6eq-H,6ax-H} = 10.56, ³J_{6eq-H,5-H} = 5.20 Hz, 1H, 6eq-H), 3.79-3.72 (m, 2H, 3-H, H-6ax), 3.65-3.48 (m, 3H, 5-H, 2-H, 4-H), 3.42 (s, 3H, 8-H), 1.51 (s, 3H, H-9a), 1.43 (s, 3H, H-9b).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 100.0 (C-1), 99.9 (C-7), 73.7 (C-4), 73.4 (C-2), 72.6 (C-3), 63.6 (C-5), 62.6 (C-6), 55.8 (C-8), 29.4 (C-9b), 19.4 (C-9a).

6.2.1.2 Methyl-4,6-O-dimethylmethylen-β-D-glucopyranosid (14)

(abgewandelt von [66])

Es wurde nach AAV 1 (6.2.1) Methyl-β-D-glucopyranosid (1.31 g, 6.73 mmol) eingesetzt.

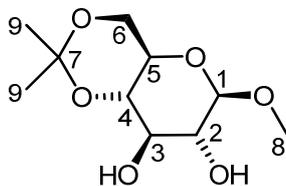
Ausbeute: 0.767 g (3.28 mmol), 51% (Literatur: 79%)

Aussehen: farbloser Feststoff

Summenformel: C₁₀H₁₈O₆

Molekulare Masse: 234.25 g/mol

R_f-Wert: 0.39 (Kieselgel, Chloroform/Aceton (1:1, v/v), UV (254 und 350 nm) und Essigsäure/H₂SO₄/H₂O 20 : 4 : 1).



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS): δ [ppm] = 4.27 (d, ³J_{H-1, H-2} = 7.72 Hz, 1H, 1-H), 3.94 (dd, ²J_{6eq-H, 6ax-H} = 10.80 Hz, ³J_{6eq-H, 5-H} = 5.36 Hz, 1H, 6eq-H), 3.79 (dd, ²J_{6ax-H, 6eq-H} = 10.56 Hz, ³J_{6ax-H, 5-H} = 10.48 Hz, 1H, 6ax-H), 3.67 (dd, ³J_{3-H, 4-H; 3-H, 2-H} = 9.00 Hz, 1H, 3-H), 3.57 (dd, ³J_{4-H, 3-H} = 9.00 Hz, ³J_{4-H, 5-H} = 9.24 Hz, 1H, 4-H), 3.56 (s, 3H, 8-H), 3.44 (dd, ³J_{2-H, 1-H} = 7.72 Hz, ³J_{2-H, 3-H} = 9.00 Hz, 1H, 2-H), 3.31–3.25 (m, 1H, 5-H), 2.83 (bs, 1H, C³-OH), 2.73 (bs, 1H, C²-OH), 1.51 (s, 3H, H-9a), 1.44 (s, 3H, H-9b).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 104.5 (C-1), 100.1 (C-7), 75.0 (C-2), 73.9 (C-3), 73.5 (C-4), 67.6 (C-5), 62.4 (C-6), 57.8 (C-8), 29.4 (C-9b), 19.1 (C-9a).

Drehwert: [α]_{589nm}^{21.4°C} = -193.8 °cm²g⁻¹ (c = 0.0016 g cm⁻³ in CHCl₃)

6.2.2 Darstellung von Methyl-4,6-O-diphenylmethyliden- α/β -D-glucopyranosid (AAV 2)

6.2.2.1 Darstellung von Benzophenondimethylacetal (18)⁶⁷

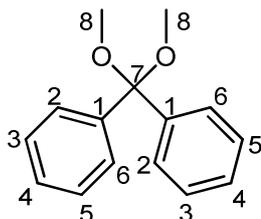
Benzophenon (1.50 g, 8.25 mmol) wurde in Methanol (12 mL) gelöst. Dazu wurde Trimethylorthoformiat (0.99 mL, 9.0 mmol) und *para*-Toluolsulfonsäuremonohydrat (79 mg, 0.42 mmol) gegeben und 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Es entstand ein farbloser, kristalliner Niederschlag. Dieser wurde unter Unterdruck filtriert und aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 1.35 g (5.89 mmol), 71% (Literatur: 78%)

Aussehen: farbloser, kristalliner Feststoff

Summenformel: C₁₅H₁₆O₂

Molekulare Masse: 234.25 g/mol



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS): δ [ppm] = 7.52–7.46 (m, 4H, 3-H, 5-H), 7.31–7.27 (m, 4H, 2-H, 6-H), 7.24–7.19 (m, 2H, 4-H), 3.13 (s, 6H, 8-H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, TMS): δ [ppm] = 142.7 (C-1, quart.), 128.3 (C-3, C-5), 127.7 (C-4), 127.2 (C-2, C-6), 103.2 (C-7), 49.5 (C-8).

Elementaranalyse: Gefunden [%]: C, 78.92; H, 7.07. Berechnet für C₁₅H₁₆O₂ [%]: C, 78.92; H, 7.06.

AAV 2 (abgewandelt von [68])

Methyl- α/β -D-glucopyranosid (1.00 g, 5.15 mmol) wurde in Acetonitril (20 mL) suspendiert. Dazu wurden Benzophenondimethylacetal (1.11 g, 4.88 mmol) und *para*-Toluolsulfonsäuremonohydrat (256 mg, 1.35 mmol) gegeben. Das

Reaktionsgemisch wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde Triethylamin (0.20 mL, 1.4 mmol) zugegeben. Die Suspension wurde filtriert, das Lösungsmittel des Filtrates wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Hilfe einer säulenchromatographischen Trennung an Kieselgel (Ethylacetat mit wenig Triethylamin versetzt) gereinigt.

6.2.2.2 Darstellung von Methyl-4,6-O-diphenylmethyliden- α -D-glucofuranosid (19) (abgewandelt von [68])

Es wurde nach AAV 2 (6.2.2) Methyl- α -D-glucofuranosid (1.00 g, 5.15 mmol) eingesetzt.

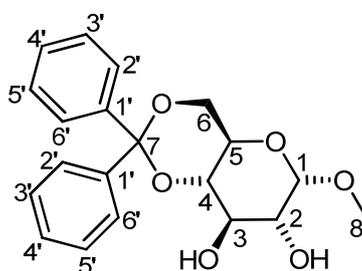
Ausbeute: 231 mg, 13% (Literatur: 50 – 75%)

Aussehen: farbloser, kristalliner Feststoff

Summenformel: C₂₀H₂₂O₆

Molekulare Masse: 358.39 g/mol

R_f-Wert: 0.38 (Kieselgel, Ethylacetat, UV (254 und 350 nm) und Essigsäure/H₂SO₄/H₂O 20 : 4 : 1).



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.72 (m, 2H, 4'-H), 7.61–7.52 (m, 4H, 2'-H, 6'-H), 7.45–7.31 (m, 4H, 3'-H, 5'-H), 4.77 (d, ³J_{1-H, 2-H} = 3.80 Hz, 1H, 1-H), 4.26–4.22 (m, 1H, 6-H_{eq}), 4.11 (dd, ³J_{3-H, 2-H} = 9.25 Hz, ³J_{3-H, 4-H} = 9.25 Hz, 1H, 3-H), 4.03 (ddd, ³J_{5-H, 6-H_{ax}} = 10.1 Hz, ³J_{5-H, 6-H_{eq}} = 4.7 Hz, ³J_{5-H, 4-H} = 9.9 Hz, 1H, 5-H), 3.90 (dd, ²J_{6-H_{ax}, 6-H_{eq}} = 10.1 Hz, 1H, 6-H_{ax}), 3.71 (dd, ³J_{4-H, 3-H} = 9.51 Hz, ³J_{4-H, 5-H} = 9.51 Hz, 1H, 4-H), 3.63–3.59 (m, 1H, 2-H), 3.51 (s, 3H, 8-H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 143.3 (C-1'a), 138.4 (C-1'b), 129.0 (C-2'), 128.1 (C-3'), 127.9 (C-5'), 127.6 (C-4'), 125.6 (C-6'), 102.3 (C-7), 99.8 (C-1), 74.9 (C-4), 72.2 (C-2), 71.7 (C-3), 63.9 (C-6), 63.9 (C-5), 55.3 (C-8).

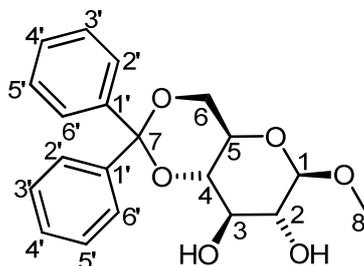
Elementaranalyse: Gefunden [%]: C, 66.60; H, 6.45. Berechnet für C₁₈H₂₂O₆ [%]: C, 67.02; H, 6.19.

6.2.2.3 Darstellung von Methyl-4,6-O-diphenylmethyliden-β-D-glucopyranosid (20) (abgewandelt von [68])

Es wurde nach AAV 2 (6.2.2) Methyl-β-D-glucopyranosid (2.70 g, 13.9 mmol) eingesetzt.

Ausbeute: 1.14 mg (3.19 mmol), 23% (Literatur: 50 – 75%)
Aussehen: farbloser, kristalliner Feststoff
Summenformel: C₂₀H₂₂O₆
Molekulare Masse: 358.39 g/mol

R_f-Wert: 0.28 (Kieselgel, Ethylacetat, UV (254 und 350 nm) und Essigsäure/H₂SO₄/H₂O 20 : 4 : 1).



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.81–7.79 (m, 1H, 4'a-H), 7.55–7.46 (m, 5H, 2'-H, 4'b-H, 6'-H), 7.41–7.24 (m, 4H, 3'-H, 5'-H), 4.26 (d, ³J_{1-H, 2-H} = 7.76 Hz, 1H, 1-H), 4.16 (dd, ²J_{6-Heq, 6-Hax} = 10.4 Hz, ³J_{6-Heq, 5-H} = 5.08 Hz, 1H, 6-Heq), 3.83 (dd, ³J_{3-H, 2-H} = 8.86 Hz, ³J_{3-H, 4-H} = 9.36 Hz, 1H, 3-H), 3.82 (dd, ²J_{6-Hax, 6-Heq} = 10.4 Hz, ³J_{6-Hax, 5-H} = 9.88 Hz, 1H, 6-H_{ax}), 3.65 (dd, ³J_{4-H, 3-H} = 9.36 Hz, ³J_{4-H, 5-H} = 9.88 Hz, 1H, 4-H), 3.54 (ddd, ³J_{5-H, 6-Hax} = 9.88 Hz, ³J_{5-H, 6-Heq} = 5.08 Hz, ³J_{5-H, 4-H} = 9.88 Hz, 1H, 5-H), 3.48 (s, 3H, 8-H), 3.36 (dd, ³J_{2-H, 1-H} = 7.76 Hz, ³J_{2-H, 3-H} = 8.86 Hz, 1H, 2-H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 143.3 (C-1'a), 138.3 (C-1'b), 130.1 (C-4'a), 129.1 (C-3'a, C-5'a), 128.1 (C-4'b), 128.0 (C-3'b, C-5'b), 127.6, 125.6 (C-2', C-6'), 104.0 (C-1), 102.4 (C-7), 74.5 (C-2), 74.5 (C-4), 73.5 (C-3), 67.0 (C-5), 63.6 (C-6), 57.3 (C-8).

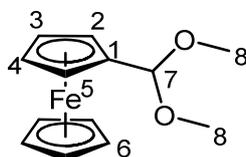
Elementaranalyse: Gefunden [%]: C, 67.39; H, 5.91. Berechnet für C₂₀H₂₂O₆ [%]: C, 67.02; H, 6.19.

6.2.3 Darstellung von Methyl-4,6-O-ferrocenylmethyliden- α/β -D-glucopyranosid (AAV 3)

6.2.3.1 Darstellung von Ferrocenmonocarbaldehyddimethylacetal (24) (abgewandelt von [105,106])

Ferrocenmonocarbaldehyd (510 mg, 2.38 mmol) wurde in Methanol (30 mL) gelöst. Dazu wurde Trimethylorthoformiat (10 mL, 90.9 mmol) und PPTS (65 mg, 0.26 mmol) gegeben und 65 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches wurden 50 mL Dichlormethan zugegeben. Die resultierende Lösung wurde zweimal mit 50 mL gesättigter NaHCO₃-Lösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde zweimal mit 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden dreimal mit 50 mL H₂O gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel sowie überschüssiges Trimethylorthoformiat wurde unter vermindertem Druck entfernt. Es entstand eine dunkelrote Flüssigkeit.

Ausbeute:	619 mg (2.36 mmol), 99%
Aussehen:	dunkelrote Flüssigkeit
Summenformel:	C ₁₃ H ₁₆ FeO ₂
Molekulare Masse:	260.11 g/mol



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 5.30 (s, 1H, 7-H), 4.80 (m~t, ³J_{2-H,3-H;5-H,4-H} = 3.8 Hz, 2H, 2-H, 5-H), 4.61 (m~t, ³J_{4-H,5-H;4-H,3-H;3-H,2-H;3-H,4-H} = 3.7 Hz, 2H, 3-H, 4-H), 4.28 (s, 5H, 6-H), 3.49 (s, 3H, 8-Ha), 3.25 (s, 3H, 8-Hb).

AAV 3 (abgewandelt von [71])

Iod (30.2 mg, 238 μmol) wurde vorgelegt und konditioniert. Zu dieser Vorlage wurde Methyl- α/β -D-glucopyranosid (231 mg, 1.19 mmol) zugefügt. Anschließend wurde Ferrocenmonocarbaldehyddimethylacetal (310 mg, 1.19 mmol) in Acetonitril (10 mL) gelöst zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit Hilfe einer säulenchromatographischen Trennung an Kieselgel (Ethylacetat/*n*-Hexan, 4:1, v/v, mit wenig Triethylamin versetzt) gereinigt.

6.2.3.2 Darstellung von Methyl-4,6-O-ferrocenylmethyliden- α -D-glucopyranosid (25) (abgewandelt von [71])

Es wurde nach AAV 3 (6.2.3) Methyl- α -D-glucopyranosid (231 mg, 1.19 mmol) eingesetzt.

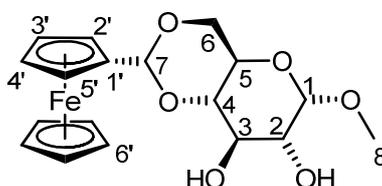
Ausbeute: 241 mg, 52%

Aussehen: orangefarbener, kristalliner Feststoff

Summenformel: $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{FeO}_6$

Molekulare Masse: 390.21 g/mol

R_f -Wert: 0.22 (Kieselgel, Ethylacetat, UV (254 nm) und Essigsäure/ $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ 20 : 4 : 1).



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5.38 (s, 1H, 7-H), 4.79 (d, 1H, $J_{1\text{-H},2\text{-H}} = 3.92$ Hz, 1-H), 4.35–4.34 (m, 2H, 10-H), 4.25–4.22 (m, 1H, 6-Heq), 4.18 (s, 5H, 12-H), 4.16–4.15 (m, 2H, 11-H), 3.88 (dd, 1H, $J_{3\text{-H},4\text{-H};3\text{-H},2\text{-H}} = 9.24$ Hz, 3-H), 3.71–3.59 (m, 3H, 5-H, 6-Hax, 2-H), 3.45 (s, 3H, 8-H), 3.40 (dd, 1H, $J_{4\text{-H},5\text{-H}} = 9.18$, $J_{3\text{-H},4\text{-H}} = 9.24$ Hz, 4-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 101.06 (C-7), 99.88 (C-1), 84.65 (C-1'), 80.89 (C-4), 73.01 (C-2), 72.04 (C-3), 69.25 (C-6'), 68.99 (C-6), 68.41, 68.48, 68.42 (C-3', C-4'), 67.18, 66.76 (C-2', C-5'), 62.56 (C-5), 55.73 (C-8).

Elementaranalyse: Gefunden [%]: C, 55.09; H, 5.84. Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{FeO}_6$ [%]: C, 55.4; H, 5.68.

6.2.3.3 Darstellung von Methyl-4,6-O-ferrocenylmethyliden- β -D-glucopyranosid (26) (abgewandelt von [71])

Es wurde nach AAV 3 (6.2.3) Methyl- α -D-glucopyranosid (231 mg, 1.19 mmol) eingesetzt.

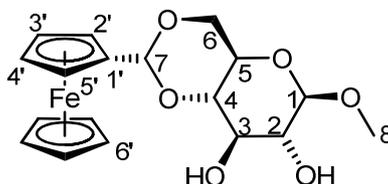
Ausbeute: 332 mg, 71%

Aussehen: orange, kristalliner Feststoff

Summenformel: $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{FeO}_6$

Molekulare Masse: 390.21 g/mol

R_f -Wert: 0.28 (Kieselgel, Ethylacetat, UV (254 nm) und Essigsäure/ H_2SO_4 / H_2O 20 : 4 : 1).



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5.39 (s, 1H, 7-H), 4.36–4.27 (m, 4H, 2'-H, 5'-H, 1-H, 6eq-H), 4.18 (s, 5H, 6'-H), 4.18–4.16 (m, 2H, 3'-H, 4'-H), 3.76 (dd, 1H, $^3J_{3\text{-H},4\text{-H}} = 8.84$ Hz, $^3J_{3\text{-H},2\text{-H}} = 8.64$ Hz, 3-H), 3.71 (dd, 1H, $^3J_{6\text{-Hax},5\text{-H}} = 10.0$ Hz, $^2J_{6\text{-Hax},6\text{-Heq}} = 10.3$ Hz, 6-Hax), 3.58 (s, 3H, 8-H), 3.49–3.43 (m, 2H, 2-H, 4-H), 3.37 (ddd, 1H, $^3J_{5\text{-H},6\text{-Hax}} = 10.0$ Hz, $^3J_{5\text{-H},4\text{-H}} = 9.14$ Hz, $^3J_{5\text{-H},6\text{-Heq}} = 4.84$ Hz, 5-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 104.33 (C-1), 101.12 (C-7), 84.51 (C-1'), 80.61 (C-4), 74.70 (C-2), 73.43 (C-3), 69.19 (6'), 68.76 (C-6), 68.41, 68.35 (C-3', C-4'), 67.10, 66.73 (C-2', C-5'), 66.63 (C-5), 57.72 (C-8).

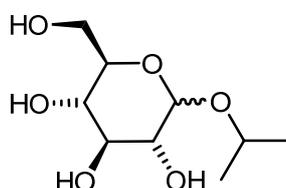
Elementaranalyse: Gefunden [%]: C, 55.33; H, 5.86. Berechnet für C₁₈H₂₂FeO₆ [%]: C, 55.4; H, 5.68.

6.2.4 Darstellung von *iso*-Propyl-4,6-*O*-benzyliden- α/β -D-glucofuranosid (AAV 4)

6.2.4.1 Darstellung von *iso*-Propyl-D-glucofuranosid (30) (abgewandelt von [74])

D-Glucose (5.18 g, 28.7 mmol) wurde mit Amberlite IR 120 H⁺ in 50 mL *iso*-Propanol suspendiert und unter Rückfluss 60 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen wurde das Amberlite IR 120 H⁺ durch Filtration vom Ansatz abgetrennt und mit 50 mL Methanol gespült. Das resultierende Filtrat wurde mit 1 g Aktivkohle versetzt und 16 Stunden bei 50 °C gerührt. Die Aktivkohle wurde anschließend über eine Filtration abgetrennt und mit wenig Methanol gewaschen. Das Lösungsmittel des Filtrates wurde am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck entfernt. Das entstandene Gemisch aus *iso*-Propyl- α - und *iso*-Propyl- β -D-glucofuranosid wurde ohne weitere Reinigung für die nachfolgende Reaktion eingesetzt.

Rohausbeute:	5.06 g, 22.8 mmol, 79%
Aussehen:	farbloser Feststoff
Summenformel:	C ₉ H ₁₈ O ₆
Molekulare Masse:	222.24 g/mol



AAV 4 (abgewandelt von [70])

Zu einer Lösung von *iso*-Propyl-D-glucofuranosid (2.51 g, 11.3 mmol) in DMF (20 mL) wurden 1.9 mL (13 mmol) Benzaldehyddimethylacetal und 3.3 mL (25 mmol) HBF₄ (51%ige Lösung in Et₂O) gegeben. Der Reaktionsansatz wurde eine Woche

bei Raumtemperatur gerührt. Durch die Zugabe von NEt_3 (3.6 mL, 26 mmol) wurde der Reaktionsansatz neutralisiert und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit Hilfe einer säulenchromatographischen Trennung an Kieselgel (Ethylacetat/Petrolether (50/70) (1:1, v/v), mit wenig Triethylamin versetzt) gereinigt.

6.2.4.2 Darstellung von *iso*-Propyl-4,6-*O*-benzyliden- α -D-glucopyranosid

(32) (abgewandelt von [70])

Es wurde nach AAV 4 (6.2.4) *iso*-Propyl- α / β -D-glucopyranosid (842 mg, 3.79 mmol) eingesetzt.

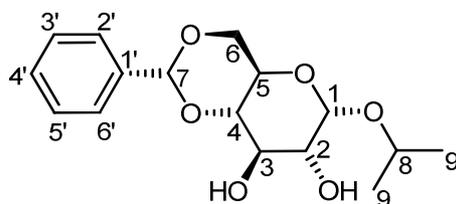
Ausbeute: 368 mg, 32% (Literatur: 97%)

Aussehen: farbloser kristalliner Feststoff

Summenformel: $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_6$

Molekulare Masse: 310.34 g/mol

R_f -Wert: 0.30 (Kieselgel, Ethylacetat/Petrolether (50/70) (4:1, v/v), UV (254 nm) und Essigsäure/ H_2SO_4 / H_2O 20 : 4 : 1).



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.51-7.49 (m, 2H; 2'-H, 6'-H), 7.37-7.35 (m, 3H; 3'-H, 4'-H, 5'-H), 5.52 (s, 1H; 7-H), 4.95 (d, $^3J_{1\text{-H}, 2\text{-H}} = 4.08$ Hz, 1H, 1-H), 4.25 (dd, $^2J_{6\text{-Heq}, 6\text{-Hax}} = 10.2$ Hz, $^3J_{6\text{-Heq}, 5\text{-H}} = 4.88$ Hz, 1H, 6- H_{eq}), 3.95-3.83 (m, 3H, 3-H, 5-H, 8-H), 3.71 (dd, $^3J_{6\text{-Hax}, 5\text{-H}} = 10.3$ Hz, $^2J_{6\text{-Hax}, 6\text{-Heq}} = 10.2$ Hz, 1H, 6- H_{ax}), 3.58 (dd, $^3J_{2\text{-H}, 3\text{-H}} = 9.16$ Hz, $^3J_{2\text{-H}, 1\text{-H}} = 4.08$ Hz, 1H, 2-H), 3.67 (dd, $^3J_{4\text{-H}, 3\text{-H}}; 4\text{-H}, 5\text{-H}} = 9.44$ Hz, 1H, H-4), 1.26 (d, $^3J_{9\text{-Ha}, 8\text{-H}} = 6.0$ Hz, 3H, 9-Ha), 1.19 (d, $^3J_{9\text{-Hb}, 8\text{-H}} = 6.0$ Hz, 3H, 9-Hb).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 137.4 (C-1'), 129.5 (C-4'), 128.6 (C-3'), 126.6 (C-2'), 102.1 (C-7), 97.5 (C-1), 81.3 (C-4), 73.0 (C-2), 72.1 (C-3), 71.2 (C-8), 69.2 (C-6), 62.8 (C-5), 23.7 (C-9a), 22.0 (C-9b).

Elementaranalyse: Gefunden [%]: C, 61.11; H, 7.16. Berechnet für C₁₆H₂₂O₆ [%]: C, 61.92; H, 7.15.

6.2.4.3 Darstellung von *iso*-Propyl-4,6-*O*-benzyliden- β -D-glucopyranosid (33) (abgewandelt von [70])

Es wurde nach AAV 4 (6.2.4) *iso*-Propyl- α/β -D-glucopyranosid (842 mg, 3.79 mmol) eingesetzt.

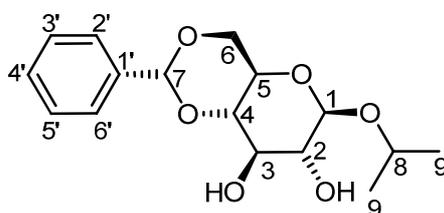
Ausbeute: 147 mg, 13% (Literatur: 97%)

Aussehen: farbloser kristalliner Feststoff

Summenformel: C₁₆H₂₂O₆

Molekulargewicht: 310.34 g/mol

R_f-Wert: 0.38 (Kieselgel, Ethylacetat/Petrolether (50/70) (4:1, v/v), UV (254 nm) und Essigsäure/H₂SO₄/H₂O 20 : 4 : 1).



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.50-7.47 (m, 2H, 2'-H, 6'-H), 7.37-7.34 (m, 3H, H-3', H-4', H-5'), 5.51 (s, 1H; 7-H), 4.43 (d, ³J_{1-H, 2-H} = 7.76 Hz, 1H, 1-H), 4.31 (dd, ²J_{6-Heq, 6-Hax} = 10.5 Hz, ³J_{6-Heq, 5-H} = 4.96 Hz, 1H, 6-Heq), 4.00 (h, ³J_{8-H, 9-H} = 6.2 Hz, 1H, 8-H), 3.81-3.74 (m, 2H, 3-H, 6-Hax), 3.54 (dd, ³J_{4-H, 3-H; 4-H, 5-H} = 9.28 Hz, 1H, 4-H), 3.48-3.39 (m, 2H, 5-H, 2-H), 3.18 (bs, 1H, C²-O-H), 2.97 (bs, 1H, C³-O-H), 1.26 (d, ³J_{9-H, 8-H} = 6.2 Hz, 3H, H-9a), 1.21 (d, ³J_{8-H, 9-H} = 6.2 Hz, 3H, H-9b).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 137.3 (C-1'), 129.5 (C-4'), 128.6 (C-3'), 126.6 (C-2'), 102.2 (C-7), 101.9 (C-1), 80.9 (C-4), 74.8 (C-2), 73.4 (C-3), 72.6 (C-8), 69.0 (C-6), 66.7 (C-5), 23.8 (C-9a), 22.2 (C-9b).

Elementaranalyse: Gefunden [%]: C, 60.64; H, 7.08. Berechnet für C₁₆H₂₂O₆ [%]: C, 61.92; H, 7.15.

6.3 Synthese der Organo-Titankomplexe mit Glucopyranosidatoliganden

6.3.1 Darstellung der Organo-Titankomplexe mit Chlorido- und Glycopyranosidatoliganden (AAV 5) (abgewandelt von [22,23,65])

Die Monosaccharidligandvorstufe (1 Äquivalent) wurde mit NEt_3 (5 Äquivalenten) in Toluol (25 mL) vorgelegt. Zu dieser Vorlage wurde Cp^*TiCl_3 oder $\text{Cp}'\text{TiCl}_3$ (1 Äquivalent), in Toluol (25 mL) gelöst, über 20 Minuten zugetropft. Diese Reaktionslösung wurde über 17 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde der Reaktionsansatz auf 25 % seines Volumens eingeeengt und das ausgefallene $[\text{NEt}_3]^+\text{Cl}^-$ über eine Filtration abgetrennt. Das Filtrat wurde zur Kristallisation des Produktes mit *n*-Pentan überschichtet. Das ausgefallene Produkt wurde erneut durch Filtration abgetrennt und der Filtrationsrückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet.

6.3.1.1 Darstellung von $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\alpha\text{-MePrGlc})]_2$ (15)

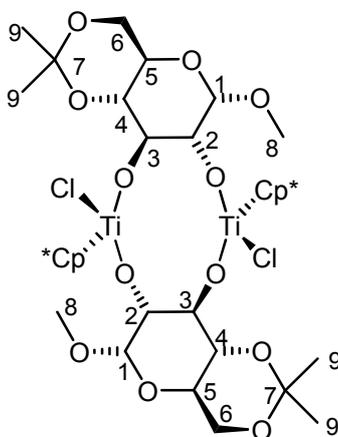
Es wurde nach AAV 5 (6.3.1) Methyl-4,6-*O*-dimethylmethyliden- α -D-glucopyranosid (13) (260 mg, 1.11 mmol) und Cp^*TiCl_3 (6) (310 mg, 1.06 mmol) eingesetzt.

Ausbeute: 444 mg, 92%

Aussehen: gelber Feststoff

Summenformel: $\text{C}_{40}\text{H}_{62}\text{Cl}_2\text{O}_{12}\text{Ti}_2$

Molekulargewicht: 901.55 g/mol



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 4.66-4.61 (m, 2H, 1-H, 2-H), 4.44 (dd, $^3J_{3\text{-H},2\text{-H}}$; $3\text{-H},4\text{-H}$ = 8.64 Hz, 1H, 3-H), 3.82 (dd, $^2J_{6\text{eq-H},6\text{ax-H}}$ = 10.52, $^3J_{6\text{eq-H},5\text{-H}}$ = 5.16 Hz, 1H,

6-Heq), 3.74-3.67 (m, 2H, 4-H, 6-Hax), 3.57 (ddd, $^3J_{5-H,6-Heq} = 5.32$ Hz, $^3J_{5-H,6-Hax;5-H,4-H} = 10.12$ Hz, 1H, 5-H), 3.42 (s, 3H, 8-H), 2.15 (s, 15H, Cp*-H), 1.47 (s, 3H, 9-Ha), 1.42 (s, 3H, 9-Hb).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 128.3 (C-Cp*quartär), 100.3 (C-7), 100.1 (C-1), 86.3 (C-3), 85.9 (C-2), 74.7 (C-4), 63.4 (C-5), 63.2 (C-6), 55.4 (C-8), 29.7 (C-9b), 19.4 (C-9a), 12.5 (C-Cp*primär).

Elementaranalyse: Gefunden [%]: C, 53.00; H, 6.94. Berechnet für $\text{C}_{40}\text{H}_{62}\text{Cl}_2\text{O}_{12}\text{Ti}_2$ [%]: C, 53.29; H, 6.93.

6.3.1.2 Darstellung von $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\beta\text{-MePrGlc})]_2$ (Isomeregemisch 16)

Es wurde nach AAV 5 (6.3.1) Methyl-4,6-*O*-dimethylmethyliden- β -D-glucopyranosid (14) (303 mg, 1.29 mmol) und Cp^*TiCl_3 (6) (374 mg, 1.29 mmol) eingesetzt.

Ausbeute: 448 mg, 77%

Aussehen: gelber Feststoff

Summenformel: $\text{C}_{40}\text{H}_{62}\text{Cl}_2\text{O}_{12}\text{Ti}_2$

Molekulargewicht: 901.55 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 4.72-3.07 (Signale der Glucopyranosidatoprotonen aller Isomere, 10H), 2.23-2.08 (Signale der Cp*-Protonen aller Isomere, 15H), 1.48-1.36 (6H, 9-H, 9'-H, 9''-H aller Isomere).

Elementaranalyse: Gefunden [%]: C, 53.28; H, 7.25. Berechnet für $\text{C}_{40}\text{H}_{62}\text{Cl}_2\text{O}_{12}\text{Ti}_2$ [%]: C, 53.29; H, 6.93.

6.3.1.3 Darstellung von $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\alpha\text{-MedPhmGlc})]_2$ (21)

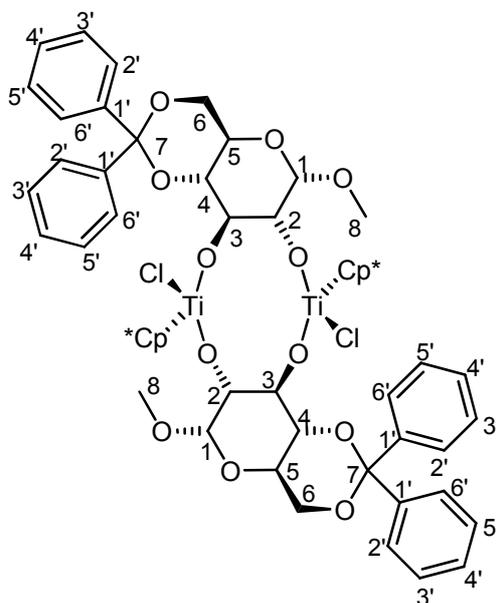
Es wurde nach AAV 5 (6.3.1) Methyl-4,6-*O*-diphenylmethyliden- α -D-glucopyranosid (19) (231 mg, 0.645 mmol) und Cp^*TiCl_3 (6) (185 mg, 0.639 mmol) eingesetzt.

Ausbeute: 296 mg, 76%

Aussehen: gelber Feststoff

Summenformel: $\text{C}_{60}\text{H}_{70}\text{Cl}_2\text{O}_{12}\text{Ti}_2$

Molekulargewicht: 1149.83 g/mol



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.61-7.60 (m, 2H, 4'-H), 7.41-7.38 (m, 4H, 2'-H, 6'-H), 7.30-7.24 (m, 4H, 3'-H, 5'-H), 4.81-4.74 (m, 1H, 3-H, 1-H), 4.55 (dd, ³J_{2-H,1-H} = 3.52 Hz, ³J_{2-H,3-H} = 8.88 Hz, 1H, 2-H), 4.03 (dd, ²J_{6-Heq,6-Hax} = 10.08, ³J_{6-Heq,5-H} = 4.88 Hz, 1H, 6-Heq), 3.90 (ddd, ³J_{5-H,6-Heq} = 5.00 Hz, ³J_{5-H,6-Hax;5-H,4-H} = 10.36 Hz, 1H, 5-H), 3.68 (dd, ²J_{6-Hax,6-Heq} = 10.08, ³J_{6-Hax,5-H} = 10.40 Hz, 1H, 6-Hax), 3.62 (dd, ³J_{4-H,3-H;4-H,5-H} = 9.36, 1H, 4-H), 3.41 (s, 3H, 8-H), 2.09 (s, 15H, Cp*-H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 143.6 (C-1'a), 137.4 (C-1'b), 129.1 (C-2', C-6'), 128.7 (C-4'), 128.5 (C-3', C-5'), 128.2 C-Cp*quartär, 103.0 (C-7), 99.9 (C-1), 86.2 (C-3), 85.9 (C-2), 76.2 (C-4), 63.8 (C-6), 63.2 (C-5), 57.3 (C-8), 12.1 (C-Cp*primär).

Elementaranalyse: Gefunden [%]: C, 62.66; H, 6.35. Berechnet für C₆₀H₇₀Cl₂O₁₂Ti₂ [%]: C, 62.67; H, 6.14.

6.3.1.4 Darstellung von [(Cp*TiCl)-μ-(β-MedPhmGlc)]₂ (Isomerengemisch 22)

Es wurde nach AAV 5 (6.3.1) Methyl-4,6-O-diphenylmethyliden-β-D-glucopyranosid (**20**) (505 mg, 1.41 mmol) und Cp*TiCl₃ (**6**) (408 mg, 1.41 mmol) eingesetzt.

Ausbeute: 503 mg, 62%
Aussehen: gelber Feststoff
Summenformel: C₄₀H₆₂Cl₂O₁₂Ti₂
Molekulargewicht: 1149.83 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.71-7.21 (Signale der Protonen an den Phenylsubstituenten aller Isomere, 10H), 5.10-3.39 (Signale der Glucopyranosidatoprotonen aller Isomere, 10H), 2.26-1.99 (Signale der Cp*-Protonen aller Isomere, 15H).

Elementaranalyse: Gefunden [%]: C, 62.45; H, 6.24. Berechnet für C₆₀H₇₀Cl₂O₁₂Ti₂ [%]: C, 62.67; H, 6.14.

6.3.1.5 Darstellung von [(Cp*TiCl)-μ-(α-MeFcmGlc)]₂ (Isomerengemisch 27)

Es wurde nach AAV 5 (6.3.1) Methyl-4,6-*O*-ferrocenylmethyliden-α-D-glucopyranosid (**25**) (112 mg, 0.287 mmol) und Cp*TiCl₃ (**6**) (84,1 mg, 0,293 mmol) eingesetzt.

Ausbeute: 126 mg, 72%
Aussehen: braungelber wachsartiger Feststoff
Summenformel: C₅₆H₇₀Cl₂O₁₂Fe₂Ti₂
Molekulargewicht: 1213.48 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 5.39-3.26 (Signale der Glucopyranosidatoprotonen aller Isomere, 20H), 2.14-2.09 (Signale der Cp*-Protonen aller Isomere, 15H).

Elementaranalyse: Gefunden [%]: C, 62.98; H, 8.20. Berechnet für C₅₆H₇₀Cl₂O₁₂Fe₂Ti₂ [%]: C, 55.43; H, 5.81.

6.3.1.6 Darstellung von [(Cp*TiCl)-μ-(β-MeFcmGlc)]₂ (Isomerengemisch 28)

Es wurde nach AAV 5 (6.3.1) Methyl-4,6-*O*-ferrocenylmethyliden-β-D-glucopyranosid (**26**) (55 mg, 0.14 mmol) und Cp*TiCl₃ (**6**) (41 mg, 0.14 mmol) eingesetzt.

Ausbeute: 79.4 mg, 93%
Aussehen: braungelber Feststoff
Summenformel: C₅₆H₇₀Cl₂O₁₂Fe₂Ti₂
Molekulargewicht: 1219.53 g/mol

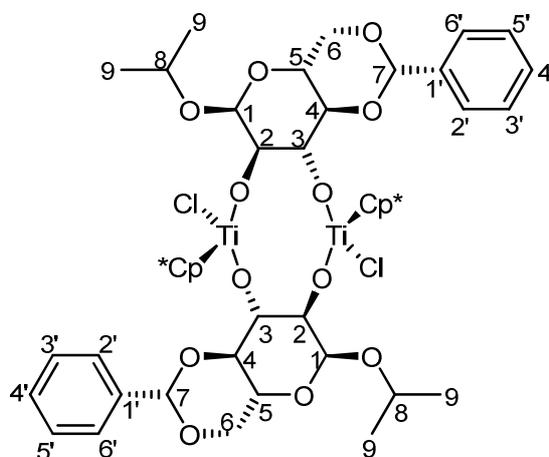
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS): δ [ppm] = 5.41-3.10 (Signale der Glucopyranosidatopronen aller Isomere, 20H), 2.18-2.00 (Signale der Cp*-Protonen aller Isomere, 15H).

Elementaranalyse: Gefunden [%]: C, 55.86; H, 6.51. Berechnet für C₅₆H₇₀Cl₂O₁₂Fe₂Ti₂ [%]: C, 55.43; H, 5.81.

6.3.1.7 Darstellung von [(Cp*TiCl)-μ-(α-*i*PrBnGlc)]₂ (**34**)

Es wurde nach AAV 5 (6.3.1) *iso*-Propyl-4,6-*O*-benzyliden-α-D-glucopyranosid (**32**) (137 mg, 0.441 mmol) und Cp*TiCl₃ (**6**) (125 mg, 0.432 mmol) eingesetzt.

Ausbeute: 109 mg, 43%
Aussehen: gelber Feststoff
Summenformel: C₆₂H₇₀Cl₂O₁₂Ti₂
Molekulargewicht: 1173.85 g/mol



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.57-7.54 (m, 2H, 2'-H, 6'-H), 7.39-7.35 (m, 3H, 3'-H, 4'-H, 5'-H), 5.41 (s, 1H, 7-H), 4.91 (d, ³J_{1-H,2-H} = 3.64 Hz, 1H, 1-H), 4.73 (dd, ³J_{2-H,1-H} = 3.64 Hz, ³J_{2-H,3-H} = 8.72 Hz, 1H, 2-H), 4.59 (dd, ³J_{3-H,2-H;3-H,4-H} = 8.72 Hz, 1H, 3-H), 4.21 (dd, ²J_{6-Heq,6-Hax} = 10.12, ³J_{6eq-H,5-H} = 4.68 Hz, 1H, 6-Heq), 3.86-3.75 (m, 3H, 4-H, 5-H, 8-H), 3.69 (dd, ²J_{6-Heq,6-Hax} = 10.12, ³J_{6-Hax,5-H} = 10.12 Hz, 1H, 6-Hax) 1.95 (s, 15H, Cp*-H), 1.27 (d, ³J_{9-H,8-H} = 6.16 Hz, 3H, H-9a), 1.21 (d, ³J_{9-H,8-H} = 6.16 Hz, 3H, H-9b).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 137.7 (C-1'), 129.1 (C-4'), 128.1 (C-Cp*, quartär), 128.0 (C-3'), 127.2 (C-2'), 102.6 (C-7), 96.6 (C-1), 85.6 (C-3), 85.2 (C-2), 82.1 (C-4), 69.8 (C-8), 69.4 (C-6), 62.2 (C-5), 23.6 (C-9a), 21.8 (C-9b), 12.1 (C-Cp*, primär).

Elementaranalyse: Gefunden [%]: C, 59.24; H, 7.28. Berechnet für C₅₂H₇₀Cl₂O₁₂Ti₂ [%]: C, 59.27; H, 6.70.

6.3.1.8 Darstellung von [(Cp*TiCl)-μ-(β-*i*PrBnGlc)]₂ (Isomerengemisch 35)

Es wurde nach AAV 5 (6.3.1) *iso*-Propyl-4,6-*O*-benzyliden-β-D-glucopyranosid (**33**) (199 mg, 0.641 mmol) und Cp*TiCl₃ (**6**) (187 mg, 0.651 mmol) eingesetzt.

Ausbeute: 344 mg Isomerengemisch, 91%

Aussehen: gelber Feststoff

Summenformel: C₆₂H₇₀Cl₂O₁₂Ti₂

Molekulargewicht: 1173.85 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.65-7.24 (Signale der Protonen der Phenylsubstituenten aller Isomere, 5H), 5.53-3.07 (Signale der Glucopyranosidatoprotonen aller Isomere, 12H), 2.26-1.93 (Signale der Cp*-Protonen aller Isomere, 15H), 1.30-1.17 (6H, 9-H, 9'-H, 9''-H aller Isomere).

Elementaranalyse: Gefunden [%]: C, 58.10; H, 6.86. Berechnet für C₅₂H₇₀Cl₂O₁₂Ti₂ [%]: C, 59.27; H, 6.70.

6.3.1.9 Darstellung von $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\alpha\text{-MeBnGlc})]_2$ (**46**)

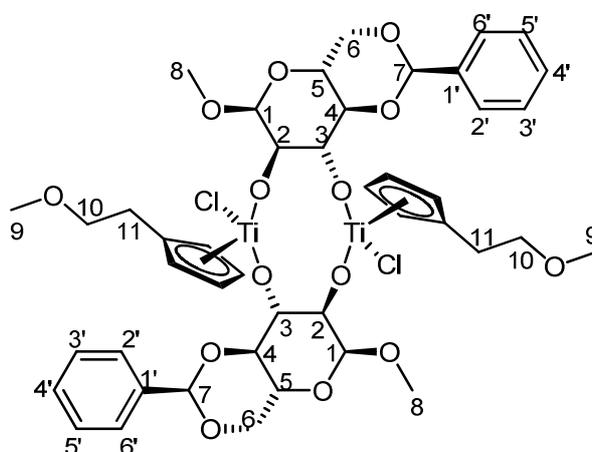
Es wurde nach AAV 5 (6.3.1) Methyl-4,6-*O*-benzyliden- α -D-glucopyranosid (**5**) (282 mg, 1.00 mmol) und Cp^*TiCl_3 (**44**) (274 mg, 1.00 mmol) eingesetzt.

Ausbeute: 375 mg, 77%

Aussehen: gelb-brauner Feststoff

Summenformel: $\text{C}_{44}\text{H}_{54}\text{Cl}_2\text{O}_{14}\text{Ti}_2$

Molekulargewicht: 973.53 g/mol



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.62-7.24 (m, 5H, 2'-H, 3'-H, 4'-H, 5'-H, 6'-H), 6.52-6.21 (m, 4H, Cp-H), 5.63-5.30 (m, 1H, 7-H), 4.85-4.67 (m, 3H, 2-H, 6-Heq, 1-H), 4.55-4.51 (m, 1H, 3-H), 3.85-3.16 (m, 11H, 6-Hax, 5-H, 4-H, 8-H, 9-H, 10-H), 3.04-2.81 (m, 2H, 11-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 137.7 (C-1'), 134.7 (C-Cp, quartär), 128.7, 128.6, 128.5, 126.5, 125.6 (C-2', C-3', C-4', C-5', C-6'), 102.3 (C-1), 100.7 (C-7), 89.4 (C-2), 87.1 (C-3), 81.7 (C-4), 72.5 (C-10), 69.4 (C-6), 62.9 (C-5), 58.9 (C-9), 55.6 (C-8), 30.7 (C-11).

Elementaranalyse: Gefunden [%]: C, 55.31; H, 6.22. Berechnet für $\text{C}_{44}\text{H}_{54}\text{Cl}_2\text{O}_{14}\text{Ti}_2$ [%]: C, 54.28; H, 5.59.

6.3.1.10 Darstellung von $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})\text{-}\mu\text{-(}\beta\text{-MeBnGlc)}]_2$ (**47**)

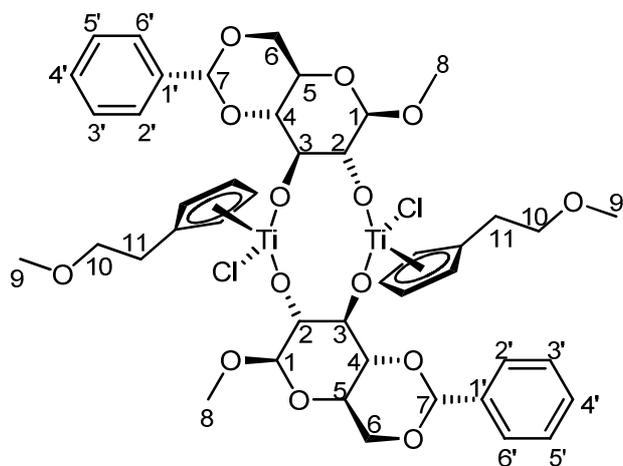
Es wurde nach AAV 5 (6.3.1) Methyl-4,6-*O*-benzyliden- β -D-glucopyranosid (**45**) (300 mg, 1.07 mmol) und Cp^*TiCl_3 (**44**) (290 mg, 1.07 mmol) eingesetzt.

Ausbeute: 667 mg, 64%

Aussehen: gelb-brauner Feststoff

Summenformel: $\text{C}_{44}\text{H}_{54}\text{Cl}_2\text{O}_{14}\text{Ti}_2$

Molekulargewicht: 973.53 g/mol



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.57-7.24 (m, 5H, 2'-H, 3'-H, 4'-H, 5'-H, 6'-H), 6.70-6.36 (m, 4H, Cp-H), 5.54-5.29 (m, 1H, 7-H), 4.43-4.23 (m, 3H, 6-Heq, 3-H, 1-H), 4.09-4.05 (m, 1H, 2-H), 3.77-3.73 (m, 1H, 6-Hax), 3.68-3.18 (m, 10H, 4-H, 5-H, 8-H, 9-H, 10-H), 3.08-2.81 (m, 2H, 11-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 136.9 (C-1'), 135.9 (C-Cp, quartär), 129.6, 129.3, 128.7, 127.0, 126.8 (C-2', C-3', C-4', C-5', C-6'), 103.7 (C-1), 101.9 (C-7), 88.9 (C-2), 88.3 (C-3), 80.8 (C-4), 72.5 (C-10), 69.0 (C-6), 66.4 (C-5), 59.2 (C-9), 57.2 (C-8), 30.1 (C-11).

Elementaranalyse: Gefunden [%]: C, 55.30; H, 6.08. Berechnet für $\text{C}_{44}\text{H}_{54}\text{Cl}_2\text{O}_{14}\text{Ti}_2$ [%]: C, 54.28; H, 5.59.

6.3.2 Darstellung der Organo-Titankomplexe mit Methyl- und Glycopyranosidatoliganden (AAV 6)^{22,23}

Die unter 6.3.1. beschriebenen Titankomplexe (1 Äquivalent) wurden jeweils in THF (20 mL) gelöst und bei -78 °C wurde MeLi (3 Äquivalente) über 20 Minuten zugetropft. Die jeweilige Reaktion wurde noch eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt und dann über 16 h auf Raumtemperatur erwärmt. Danach wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit *n*-Pentan gewaschen. Der erhaltene Extrakt wurde bis zur Trockne eingeeengt.

6.3.2.1 Darstellung von Darstellung von [(Cp*TiMe)-μ-(α-Me/PrGlc)]₂ (17)

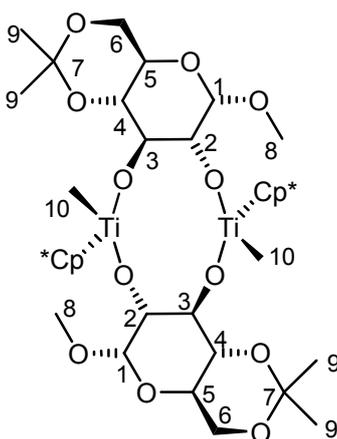
Es wurde nach AAV 6 (6.3.2) (*T*-4-*R*; *T*-4-*R*)-(Methyl-4,6-*O*-dimethylmethyliden-α-D-glucopyranosidato-1κ³:2κ²)-(methyl-4,6-*O*-dimethylmethyliden-α-D-glucopyranosidato-1κ²:2κ³)-bis[chlorido(pentamethyl-η⁵-cyclopentadienyl)titan(IV)] ([[(Cp*TiCl)-μ-(α-Me/PrGlc)]₂, **15**) (133 mg, 0.148 mmol) eingesetzt.

Ausbeute: 124 mg, 98%

Aussehen: beige Feststoff

Summenformel: C₄₂H₆₈O₁₂Ti₂

Molekulargewicht: 860.72 g/mol



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 4.73 (dd, ³J_{2-H,1-H} = 3.64 Hz, ³J_{2-H,3-H} = 8.68 Hz, 1H, 2-H), 4.47 (d, ³J_{1-H,2-H} = 3.64 Hz, 1H, 1-H), 4.40 (dd, ³J_{3-H,2-H;3-H,4-H} = 8.68 Hz, 1H, 3-H), 3.85 (dd, ²J_{6-Heq,6-Hax} = 11.2 Hz, ³J_{6-Heq,5-H} = 5.08 Hz, 1H, 6-Heq), 3.73-3.66 (m, 2H, 5-H, 6-Hax), 3.57 (dd, ³J_{4-H,3-H;4-H,5-H} = 3.92 Hz, 1H, 4-H), 3.09 (s, 3H, 8-H), 2.02 (s, 15H, Cp*-H), 1.48 (s, 3H, 9-Ha), 1.35 (s, 3H, 9-Hb), 0.43 (s, 3H, 10-H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 121.8 (C-Cp*, quartär), 101.6 (C-7), 99.6 (C-1), 85.7 (C-2), 84.1 (C-3), 75.7 (C-4), 63.8 (C-5), 63.2 (C-6), 54.6 (C-8), 43.0 (C-10), 29.7 (C-9b), 19.3 (C-9a), 11.6 (C-Cp*, primär).

Elementaranalyse: Gefunden [%]: C, 51.15; H, 6.82. Berechnet für C₄₂H₆₈O₁₂Ti₂Cl₂Li₂ [%]: C, 53.35; H, 7.25.

6.3.2.2 Darstellung von [(Cp*TiMe)-μ-(α-MedPhmGlc)]₂ (23)

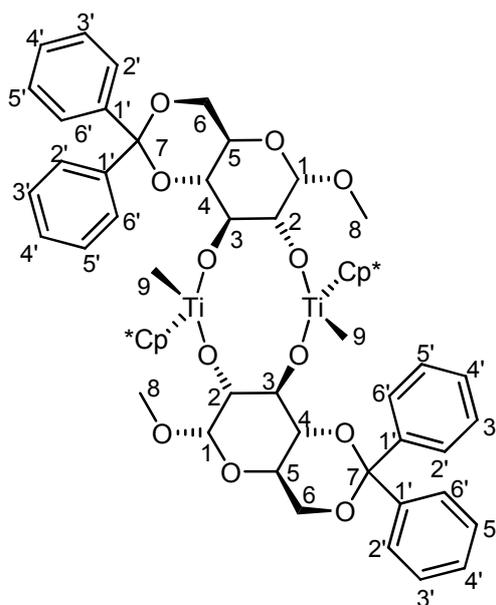
Es wurde nach AAV 5 (6.3.2) (*T*-4-*R*; *T*-4-*R*)-(Methyl-4,6-*O*-diphenylmethyliden-α-D-glucopyranosidato-1κ³:2κ²)-(methyl-4,6-*O*-diphenylmethyliden-α-D-glucopyranosidato-1κ²:2κ³)-bis[chlorido(pentamethyl-η⁵-cyclopentadienyl)titan(IV)] [(Cp*TiCl)-μ-(α-MedPhm Glc)]₂, **21**) (200 mg, 1.74 mmol) eingesetzt.

Ausbeute: 168 mg, 87%

Aussehen: beige Feststoff

Summenformel: C₆₂H₇₆O₁₂Ti₂

Molekulargewicht: 1108.99 g/mol



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.63-7.59 (m, 4H, 3'-H, 5'-H), 7.32-7.29 (m, 2H, 4'-H), 7.14-7.07 (m, 4H, 2'-H, 6'-H), 4.71-4.67 (m, 1H, 3-H), 4.53-4.49 (m, 2H,

2-H, 1-H), 4.08-4.03 (m, 2H, 6-Heq, 5-H), 3.85-3.79 (m, 1H, 6-Hax), 3.76-3.70 (m, 1H, 4-H), 3.16-3.15 (m, 3H, 8-H), 2.00 (s, 15H, Cp*-H), 0.67 (s, 3H, 9-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 144.5 (C-1'a), 139.2 (C-1'b), 137.5 (C-Cp*, quartär), 129.2, 129.1, 128.9, 128.6, 128.2, 127.9, 127.7, 125.4, 125.1, 124.9 (C-2', C-3', C-4', C-5', C-6'), 103.2 (C-7), 100.4 (C-1), 85.6 (C-2), 83.9 (C-3), 76.85 (C-4), 64.5 (C-6), 63.9 (C-5), 54.3 (C-8), 44.7 (C-9), 11.7 (C-Cp*, primär).

Elementaranalyse: Gefunden [%]: C, 59.66; H, 6.36. Berechnet für $\text{C}_{62}\text{H}_{72}\text{O}_{12}\text{Ti}_2\text{Cl}_2\text{Li}_2$ [%]: C, 62.38; H, 6.42.

6.3.2.3 Darstellung von $[(\text{Cp}^*\text{TiMe})-\mu-(\alpha\text{-MeBnGlc})]_2$ (**48**)

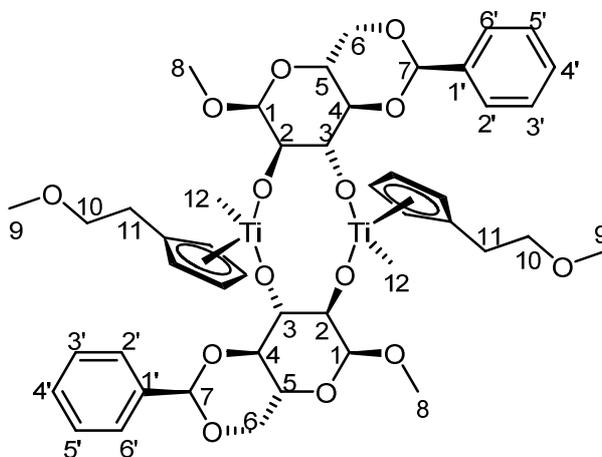
Es wurde nach AAV 6 (6.3.2) (*T-4-R;T-4-R*)-(Methyl-4,6-*O*-benzyliden- α -D-glucopyranosidato- $1\kappa\text{O}^3:2\kappa\text{O}^2$)-(methyl-4,6-*O*-benzyliden- α -D-glucopyranosidato- $1\kappa\text{O}^2:2\kappa\text{O}^3$)-bis[chlorido(methoxyethyl- η^5 -cyclopentadienyl)titan(IV)] $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\alpha\text{-MeBnGlc})]_2$, **46**) (225 mg, 0.231 mmol) eingesetzt.

Ausbeute: 207 mg, 96%

Aussehen: beige-grauer Feststoff

Summenformel: $\text{C}_{46}\text{H}_{60}\text{O}_{14}\text{Ti}_2$

Molekulargewicht: 932.69 g/mol



¹H-NMR (400 MHz, Toluol-*d*₈): δ [ppm] = 7.15-6.99 (m, 5H, 2'-H, 3'-H, 4'-H, 5'-H, 6'-H), 5.86-5.84 (m, 4H, Cp-H), 4.09 (s, 1H, 7-H), 3.45-3.32 (m, 5H, 2-H, 6-Heq, 1-H, 3-H, 6-Hax), 3.34-3.10 (m, 10H, 5-H, 4-H, 8-H, 9-H, 10-H), 2.44-2.41 (m, 2H, 11-H), 0.62 (s, 3H, 12-H).

Elementaranalyse: Gefunden [%]: C, 51.50; H, 6.06. Berechnet für C₄₆H₆₀O₁₄Ti₂Cl₂Li₂ [%]: C, 54.30; H, 5.94.

MS (FAB): m/z = 933.3 (1% [M+H⁺]), 909.3 (1%), 774.3 (3%), 668.2 (1% [M-C₁₄H₁₆O₅]), 645.2 (2%), 558.2 (2%), 547.2 (2%), 510.2 (2%), 475.1 (5%), 397.3 (10%), 374.2 (74% [M-C₃₂H₄₄O₈]), 318.1 (45%), 312.1 (23% [M-C₃₂H₄₄O₉Ti]) 273.1 (9%).

6.3.2.4 Darstellung von Darstellung von [(Cp⁺TiMe)-μ-(β-MeBnGlc)]₂ (49)

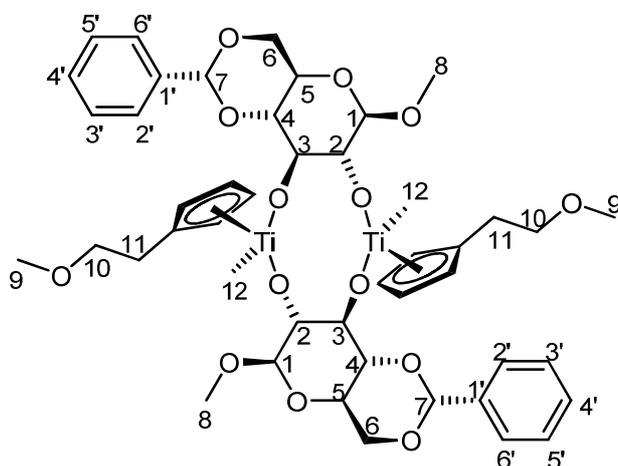
Es wurde nach AAV 6 (6.3.2) (*T*-4-*R*; *T*-4-*R*)-(Methyl-4,6-*O*-benzyliden-β-D-glucopyranosidato-1κ³:2κ²)-(methyl-4,6-*O*-benzyliden-β-D-glucopyranosidato-1κ²:2κ³)-bis[chlorido(methoxyethyl-η⁵-cyclopentadienyl)titan(IV)] [(Cp⁺TiCl)-μ-(β-MeBnGlc)]₂, **47**) (217 mg, 0,223 mmol) eingesetzt.

Ausbeute: 0.191 mg, 92%

Aussehen: beige-grauer Feststoff

Summenformel: C₄₆H₆₀O₁₄Ti₂

Molekulargewicht: 932.69 g/mol



¹H-NMR (400 MHz, Toluol-d₈): δ [ppm] = 7.16-7.00 (m, 5H, 2'-H, 3'-H, 4'-H, 5'-H, 6'-H), 6.25-5.85 (m, 4H, Cp-H), 4.31-4.10 (m, 3H, 7-H, 6-Heq, 3-H), 3.61-3.48 (m, 4H, 2-H, 1-H, 6-Hax, 4-H), 3.33-3.10 (m, 9H, 5-H, 8-H, 9-H, 10-H), 2.61-2.49 (m, 2H, 11-H), 0.63 (s, 3H, 12-H).

Elementaranalyse: Gefunden [%]: C, 51.61; H, 6.33. Berechnet für C₄₆H₆₀O₁₄Ti₂Cl₂Li₂ [%]: C, 54.30; H, 5.94.

MS (FAB): m/z = 933.3 (3% [M+H⁺]), 909.3 (2%), 903.4 (1% [M-C₂H₆]), 774.2 (8%), 645.2 (7%), 510.1 (6%), 377.3 (7%), 335.0 (14%), 313.1 (100% [M+H⁺-C₃₂H₄₄O₉Ti]), 289.1 (39%).

6.3.3 Darstellung der Organo-Titankomplexe mit Benzyl- und Glycopyranosidatoliganden (AAV 7)

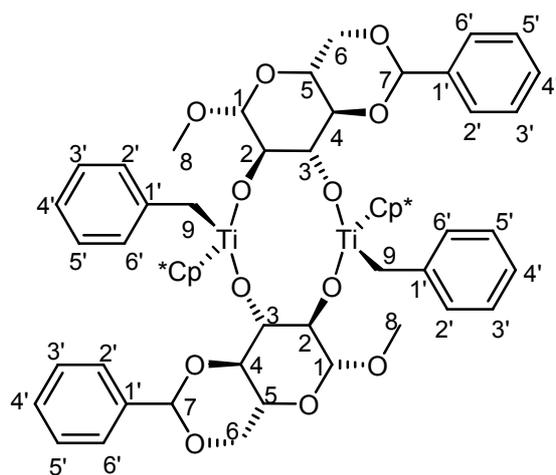
[(Cp*TiCl)-μ-(β-MeBnGlc)] (121 mg, 0.126 mmol, **40**) wurde in 100 mL Et₂O gelöst und bei -78 °C wurde BnMgI (hergestellt aus BnCl nach den literaturbekannten Vorschriften⁷⁷⁻⁷⁹, 2.94 mL Et₂O-Lösung, 0.381 mmol) in 20 mL Et₂O über 20 Minuten zugetropft. Die Reaktion wurde noch eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt und dann über 16 h auf Raumtemperatur erwärmt. Danach wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in Toluol aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wurde bis zur Trockne eingeeengt.

Ausbeute: 113 mg, 81%

Aussehen: roter kristalliner Feststoff

Summenformel: C₆₂H₇₆O₁₂Ti₂

Molekulargewicht: 1108.99 g/mol



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.91-6.97 (m, 10H, 2'-H, 3'-H, 4'-H, 5'-H, 6'-H), 5.36 (s, 1H, 7-H), 5.11 (dd, $^3J_{3\text{-H},2\text{-H};3\text{-H},4\text{-H}} = 8.86$ Hz, 1H, 3-H), 4.75 (d, $^3J_{1\text{-H},2\text{-H}} = 7.62$ Hz, 1H, 1-H), 4.11 (dd, $^2J_{6\text{-Heq},6\text{-Hax}} = 10.08$ Hz, $^3J_{6\text{-Heq},5\text{-H}} = 4.96$ Hz, 1H, 6-Heq), 4.01 (dd, $^3J_{3\text{-H},2\text{-H};3\text{-H},4\text{-H}} = 7.62$ Hz, 1H, 2-H), 3.52 (dd, $^2J_{6\text{-Hax},6\text{-Heq}} = 10.08$ Hz, $^3J_{6\text{-Hax},5\text{-H}} = 9.88$ Hz, 1H, 6-Hax), 3.41 (s, 3H, 8-H), 3.36-3.31 (m, 1H, 4-H), 3.01-2.95 (m, 1H, 5-H). 2.71 (s, 2H, 9-H), 2.09 (s, 15H, $\text{Cp}^*\text{-H}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 132.7 (C-1'), 132.0 (C- Cp^* . Quartär), 131.9 (C-1'), 123.7, 123.0, 122.8, 122.2, 120.1 (C-2', C-3', C-4', C-5', C-6'), 98.4 (C-1), 96.5 (C-7), 84.2 (C-2), 84.1 (C-3), 77.1 (C-4), 63.6 (C-6), 59.8 (C-5), 50.5 (C-8), 32.9 (C-9) 7.9 (C- Cp^* , primär).

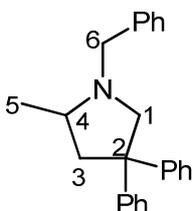
Elementaranalyse: Gefunden [%]: C, 43.07; H, 5.00. Berechnet für $\text{C}_{62}\text{H}_{76}\text{O}_{12}\text{Ti}_2$ [%]: C, 67.15; H, 6.91. Die Abtrennung der Magnesiumhalogenide sowie Nebenprodukte des Grignardreagenzes verlief nicht erfolgreich.

6.4 Hydroaminierungsreaktion

6.4.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 8)^{22,23}

Ein im Ölpumpenvakuum getrocknetes NMR-Röhrchen mit Young-Ventil wurde unter Schlenkbedingungen mit der Katalysatorvorstufe, Aktivator ($[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$), Benzyl(2,2-diphenyl-4-pentenyl)amin und Benzol- d_6 , Toluol- d_8 oder Brombenzol- d_5 befüllt. Ferrocen diente hierbei als interner Standard. Bei einer Katalyse im Katalysator-Substrat-Verhältnis von 10 mol% wurden zum Beispiel 1 mmol Katalysatorvorstufe und Aktivator mit 10 mmol des Amins in das NMR-Röhrchen eingewogen. Im Laufe der Katalyseversuche wurde der Aktivator gegenüber der Katalysatorvorstufe in einem halben und in zwei Äquivalenten zu dem Katalyseansatz gegeben. Nachdem das NMR-Röhrchen mit einem Young-Ventil verschlossen worden war, konnte der jeweilige Ansatz auf die angegebene Temperatur erhitzt werden. Der Reaktionsverlauf wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie verfolgt. Anschließend wurde der Katalyseansatz dekantiert und die erhaltene Lösung bis zur Trockne eingeeengt und in 2 mL *n*-Pentan mit einem Äquivalent (+)-CSA oder Mosher's Säure umgesetzt.

***N*-Benzyl-4-methyl-2,2-diphenylpyrrolidin**



$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, Toluol- d_8): δ = 7.30–7.17 (m, 5H, C6-Ph-H), 7.11–6.93 (m, 10H, C2-Ph-H), 3.86 (d, $^2J_{6-\text{Ha}, 6-\text{Hb}} = 13.2$ Hz, 1H, 6- H_a), 3.60 (d, $^2J_{1-\text{Ha}, 1-\text{Hb}} = 9.9$ Hz, 1H, 1- H_a), 3.02 (d, $^2J_{6-\text{Hb}, 6-\text{Ha}} = 13.2$ Hz, 1H, 6- H_b), 2.71–2.57 (m, 3H, 1- H_b , 3- H_a , 4-H), 2.07 (m, 1H, 3- H_b), 1.01 (d, $^3J_{5-\text{H}, 4-\text{H}} = 5.6$ Hz, 1H, 5-H) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, Brombenzol- d_5): δ = 7.37–7.19 (m, 5H, C6-Ph-H), 7.15–7.00 (m, 10H, C2-Ph-H), 3.95 (d, $^2J_{6-\text{Ha}, 6-\text{Hb}} = 13.4$ Hz, 1H, 6- H_a), 3.60 (d, $^2J_{1-\text{Ha}, 1-\text{Hb}} = 9.6$ Hz, 1H, 1- H_a), 3.11 (d, $^2J_{6-\text{Hb}, 6-\text{Ha}} = 13.4$ Hz, 1H, 6- H_b), 2.80–2.63 (m, 3H, 1- H_b , 3- H_a , 4-H), 2.17–2.05 (m, 1H, 3- H_b), 1.05 (d, $^3J_{5-\text{H}, 4-\text{H}} = 5.8$ Hz, 1H, 5-H) ppm.

7 Literatur

- [1] H. Nordwig, *Katalyse in Deutschland –Eine Erfolgsstory–*, 2007, Kompetenznetzwerk Katalyse ConNeCat, 3 ff.
- [2] U. Dingerdissen, A. Martin, D. Herein, H. J. Wernicke, *Development of Industrial Heterogeneous Catalysis in Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2. Aufl., Hrsg. G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp, Wiley-VCH, Weinheim, 2008, 37–38.
- [3] G. Habermehl, P. E. Hamman, H. C. Krebs, *Naturstoffchemie*, Springer Verlag, Berlin·Heidelberg·New York, 2002, 2. Aufl., 323.
- [4] (a) R. Rinaldi, F. Schüth, *ChemSusChem* 2009, 12, 1096–1107. (b) G. Unkelbach, U. Fehrenbacher, *chemie & more* 2010, 3, 32–34.
- [5] ECO SYS GmbH, Schopfheim, *Stoffliche Verwertung von Kohlenhydraten in der Bundesrepublik Deutschland*, 2009, www.fnr-server.de/ftp/pdf/berichte/22018709.pdf, 13.09.2010.
- [6] S. Tschersich, M. Böge, D. Schwidom, J. Heck, *Rev. Inorg. Chem.* 2011, 31, 27–55.
- [7] P. Kitaev, D. Zeysing, J. Heck, *Monosaccharide ligands in organotitanium and organozirconium chemistry in Activating Unreactive Substrates*, 1. Aufl., Hrsg. C. Bolm, F. E. Hahn, Wiley-VCH, Weinheim, 2009, 147–164.
- [8] J. R. Malpass, in *Comprehensive Organic Chemistry*, Vol. 2, Eds. D. Barton, W. D. Ollis, Pergamon Press, Oxford, 1979.
- [9] J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 6th Edition, Wiley, New York, 2007, 1181.
- [10] K. C. Hultsch, *Adv. Synth. Catal.* 2005, 347, 367–391.
- [11] A. Behr, *Angewandte homogene Katalyse*, 1. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, 2008, 561–564.
- [12] M. E. Jung, in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 4, Eds. B. M. Trost, I. Fleming, Pergamon Press, Oxford, 1991.
- [13] P. L. McGrane, T. Livinghouse, *J. Org. Chem.* 1992, 57, 1323–1324.
- [14] (a) P. J. Walsh, A. M. Baranger, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 1708–1719. (b) A. M. Baranger, P. J. Walsh, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 2753–2763.

- [15] E. Haak, I. Bytschkov, S. Doye, *Angew Chem.* **1999**, *111*, 3584–3586; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3389–3391.
- [16] F. Pohlki, S. Doye, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2361–2364; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2305–2308.
- [17] A. Heutling, S. Doye, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1961–1964.
- [18] I. Bytschkov, S. Doye, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 4411–4418.
- [19] a) M. R. Gagné, L. Brard, V. P. Conticello, M. A. Giardello, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **1992**, *11*, 2003–2005. b) M. R. Gagné, S. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 275–294.
- [20] S. W. Ewart, M. C. Baird, *Top. Catal.* **1999**, *7*, 1–8.
- [21] R. Jamjah, G. H. Zohuri, M. Masnadi, S. Ahmadjo, M. Nekomanesh, *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *101*, 2216–2221.
- [22] D. Zeysing, *Dissertation*, Universität Hamburg, **2008**.
- [23] D. Schwidom, *Diplomarbeit*, Universität Hamburg, **2008**.
- [24] P. L. McGrane, M. Jensen, T. Livinghouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5459–5460.
- [25] H. Kim, P. H. Lee, T. Livinghouse, *Chem. Commun.* **2005**, 5205–5207.
- [26] D. A. Watson, M. Chiu, R. G. Bergman, *Organometallics* **2006**, *25*, 4731–4733.
- [27] J. A. Bexrud, J. D. Beard, D. C. Leitch, L. L. Schafer, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1959–1962.
- [28] M. C. Wood, D. C. Leitch, C. S. Yeung, J. A. Kozak, L. L. Schafer, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 358–362; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 354–358.
- [29] D. C. Leitch, P. R. Payne, C. R. Dunbar, L. L. Schafer, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 18246–18247.
- [30] L. Xiang, H. Song, G. Zi, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 1135–1140.
- [31] G. Zi, Q. Wang, L. Xiang, H. Song, *Dalton Trans.* **2008**, 5930–5944.
- [32] G. Zi, X. Liu, L. Xiang, H. Song, *Organometallics* **2009**, *28*, 1127–1137.
- [33] B. Lian, T. P. Spaniol, P. Horrillo-Martinez, K. C. Hultsch, J. Okuda, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 429–434.
- [34] C. Müller, C. Loos, N. Schulenberg, S. Doye, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 2499–2503.
- [35] C. Müller, R. Koch, S. Doye, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 10430–10436.
- [36] C. Müller, W. Saak, S. Doye, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 2731–2739.
- [37] K. Gräbe, F. Pohlki, S. Doye, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 4815–4823.

- [38] S. Majumder, A. L. Odom, *Organometallics* **2008**, *27*, 1174–1177.
- [39] A. J. Hickman, L. D. Hughs, C. M. Jones, H. Li, J. E. Redford, S. J. Sobelman, J. A. Kouzelos, A. R. Johnson, *Tetrahedron: Asymmetry* **2009**, *20*, 1279–1285.
- [40] E. Haak, I. Bytschkov, S. Doye, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3584–3586; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3389–3391.
- [41] F. Pohlki, S. Doye, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2361–2364; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2305–2308.
- [42] D. V. Gribkov, K. C. Hultsch, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5659–5663; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5542–5546.
- [43] P. D. Knight, I. Munslow, P. N. O’Shaughnessy, P. Scott, *Chem. Commun.* **2004**, 894–895.
- [44] D. Schwidom, D. Zeysing, M. Schmidt, J. Heck, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 5295–5298.
- [45] Y. E. Alexeev, I. S. Vasilchenko, B. I. Kharisov, L. M. Blanco, A. D. Garnovskii, Y. A. Zhdanov, *J. Coord. Chem.* **2004**, *57*, 1447–1517.
- [46] (a) H.-U. Blaser, *Chem. Rev.* **1992**, *16*, 881–888. (b) J. Lehmann, *Kohlenhydrate: Chemie und Biologie*, 2. Aufl, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1996**. (c) P. Anastas, T. Williamson, *Green Chemistry: Frontiers in Benign Chemical Syntheses and Processes*, Oxford University Press, New York, **1998**.
- [47] M. Riediker, R. O. Duthaler, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 488–490; *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1989**, *28*, 494–495.
- [48] L. Jessen, *Dissertation*, Universität Hamburg, **2000**.
- [49] L. Jessen, E. T. K. Haupt, J. Heck, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3791–3797.
- [50] P. Kitaev, *Dissertation*, Universität Hamburg, **2009**.
- [51] A. Sachs, *Diplomarbeit*, Universität Hamburg, **2010**.
- [52] B. Meyer zu Berstenhorst, G. Erker, G. Kehr, R. Fröhlich, *Dalton Trans.* **2006**, 3200–3203.
- [53] D. Küntzer, S. Tschersich, J. Heck, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **2007**, *633*, 43–45.
- [54] D. Küntzer, L. Jessen, J. Heck, *Chem. Commun.* **2005**, 5653–5655.
- [55] (a) H. Ohmiya, T. Moriya, M. Sawamura, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 2145–2147. (b) W. Rao, P. Kothandaraman, C. B. Koh, P. W. H. Chana, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 2521–2530.

- [56] A. Mukherjee, S. Nembenna, T. K. Sen, S. P. Sarish, P. K. Ghorai, H. Ott, D. Stalke, S. K. Mandal, H. W. Roesky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3968–3972.
- [57] C. Queffelec, F. Boeda, A. Pouilhès, A. Meddour, C. Kouklovsky, J. Hannedouche, J. Collin, E. Schulz, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 122–126.
- [58] K. D. Hesp, M. Stradiotto, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1449–1452.
- [59] X. Zeng, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3166–3169.
- [60] C. F. Bender, R. A. Widenhoefer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1070–1071.
- [61] (a) M. R. Crimmin, M. Arrowsmith, A. G. M. Barrett, I. J. Casely, M. S. Hill, P. A. Procopiou, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9670–9685. (b) J. R. Lachs, A. G. M. Barrett, M. R. Crimmin, G. Kociok-Köhn, M. S. Hill, M. F. Mahon, P. A. Procopiou, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 4173–4179.
- [62] J.-W. Pissarek, D. Schlesiger, P. W. Roesky, S. Blechert, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 2081–2085.
- [63] J. Koller, R. G. Bergman, *Chem. Commun.* **2010**, 4577–4579.
- [64] E. Le Roux, Y. Liang, M. P. Storz, R. Anwender, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16368–16371.
- [65] S. Tschersich, *Diplomarbeit*, Universität Hamburg, **2007**.
- [66] M. E. Evans, F. Parrish, L. Long, Jr., *Carbohydr. Res.* **1967**, *3*, 453–462.
- [67] M. Aepkers, B. Wunsch, *Arch. Pharm. Pharm. Med. Chem.* **2004**, *337*, 67–75.
- [68] A. V. Demchenko, P. Pornsuriyasak, C. De Meo, *J. Chem. Educ.* **2006**, *83*, 782–784.
- [69] M. E. Evans, *Carbohydr. Res.* **1972**, *21*, 473–475.
- [70] R. Albert, K. Dax, R. Pleschko, A. E. Stutz, *Carbohydr. Res.* **1985**, *137*, 282–290.
- [71] R. Panchadhayee, A. K. Misra, *J. Carbohydr. Chem.* **2008**, *27*, 148–155.
- [72] R. V. Stick, *Carbohydrates – The Sweet Molecules of Life*, 1st ed., Academic Press, London · San Diego, **2001**, 38.
- [73] J. Staněk, M. Černý, J. Kocourek, J. Pacák, *The Monosaccharides*, 1st ed., Publishing House of the Czechoslovak Academy of Sciences, Prag, **1963**, 256–258.
- [74] J. Janson, B. Lindberg, *Acta Chem. Scand.* **1959**, *13*, 138–143.
- [75] D. Küntzer, *Diplomarbeit*, Universität Hamburg, **2004**.
- [76] S. Tschersich, *private Mitteilung*, Universität Hamburg, **2009**.

- [77] H. Finkelstein, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **1910**, *43*, 1528.
- [78] H. G. O. Becker, W. Berger, G. Domschke, E. Fanghänel, J. Faust, M. Fischer, F. Gentz, K. Gewalt, R. Gluch, R. Mayer, K. Müller, D. Pavel, H. Schmidt, K. Schollberg, K. Schwetlick, E. Seiler, G. Zeppenfeld, *Organikum*, 22. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, 252.
- [79] K. Nützel, *Houben-Weyl, Bd. 13/2a*, 4. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1973**, 47–527.
- [80] P. J. W. Deckers, B. Hessen, J. H. Teuben, *Organometallics* **2002**, *21*, 5122–5135.
- [81] A. A. H. van der Zeijden, C. Mattheis, R. Fröhlich, *Organometallics* **1997**, *16*, 2651–2658.
- [82] A. Miyazawa, T. Kase, K. Hashimoto, J. Choi, T. Sakakura, J. Ji-zhu, *Macromolecules* **2004**, *37*, 8840–8845.
- [83] M. A. Esteruelas, A. M. López, A. C. Mateo, E. Oñate, *Organometallics* **2006**, *25*, 1448–1460.
- [84] G. Rabe, H. W. Roesky, D. Stalke, F. Pauer, G. M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *403*, 11–19.
- [85] G. H. Llinás, M. Mena, F. Palacios, P. Royo, R. Serrano, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *340*, 37–40.
- [86] Lars Jessen, *Diplomarbeit*, Universität Hamburg, **1997**.
- [87] A. E. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin-New York, **2007**, 99–100.
- [88] G. L. Miessler, D. A. Tarr, *Inorganic Chemistry*, 3rd edition, **2004**, Pearson Prentice Hall, New Jersey, 323–324.
- [89] (a) K. Nakanishi, N. Berova, R. W. Woody, *Circular Dichroism: Principles and Applications*, 1. Aufl., **1994**, Wiley-VCH, New York·Weinheim·Brisbane·Cambridge; (b) Berova, K. Nakanishi, R. W. Woody, *Circular Dichroism: Principles and Applications*, 2. Auflage, **2000**, Wiley-VCH, New York·Chichester·Weinheim·Brisbane·Singapore·Toronto.
- [90] F. Cisnetti, R. Guillot, M. Thérissod, M. Desmadril, C. Policar, *Inorganic Chemistry* **2008**, *7*, 2243–2245.
- [91] G. Pescitelli, L. D. Bari, P. Salvadori, *Organometallics* **2004**, *23*, 4223–4229.

- [92] G. Bernardinelli, T. M. Seidel, E. P. Kündig, L.J. Prins, A. Kolarovic, M. MBA, M. Ponti, G. Licini, *Dalton Trans.* **2007**, 1573–1576.
- [93] A. Muranaka, K. Yoshida, T. Shoji, N. Moriichi, S. Masumoto, T. Kanada, Y. Ohtake, Nagao Kobayashi, *Org, Lett.* **2006**, *8*, 2447–2450.
- [94] A. E. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Aufl., **2007**, Walter de Gruyter, Berlin·New York, 1368–1374.
- [95] K. C. Hultsch, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 367–391.
- [96] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 3. Auflage, **1987**, VCH, Weinheim, 153–165.
- [97] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. umgearbeitete Auflage, Band III, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **1981**.
- [98] H. G. O. Becker, W. Berger, G. Domschke, E. Fanghänel, J. Faust, M. Fischer, F. Gentz, K. Gewalt, R. Gluch, R. Mayer, K. Müller, D. Pavel, H. Schmidt, K. Schollberg, K. Schwetlick, E. Seiler, G. Zeppenfeld, *Organikum*, 22. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, 741–762.
- [99] Bruker Industrial Automation, SAINT 6.02, Program for Data Reduction, **2000**.
- [100] SADABS, Program for area detector absorption corrections, Siemens Analytical X-Ray Instruments.
- [101] G. Sheldrick, SHELXTL-NT V 5.1, Bruker Crystallographic Research Systems, Bruker Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA, **1997**.
- [102] G. Sheldrick, SHELXL-97, Program for crystal structure refinement, Universität Göttingen, **1997**.
- [103] L. J. Farrugia, ORTEP-3 for Windows, V 2.0, University of Glasgow, **2005**.
- [104] R. Sanders, U. T. Mueller-Westerhoff, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, *512*, 219-224.
- [105] K. Matsuoka, S-I. Nishimura, Y. C. Lee, *Carbohydr. Res.* **1995**, *276*, 31-42.
- [106] M. E. Thibault, T. L. L. Closson, S. C. Manning, P. W. Dibble, *J. Org. Chem.* **2003**, *45*, 8373-8378.
- [107] A. Lipták, A. Borbás, L. Jánossy, L. Szilágyi, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 4949-4953.
- [108] Merck KGaA, Darmstadt, *Sicherheitsdatenblätter*, <http://www.merck-chemicals.de/>, **2010**.

[109] Sigma-Aldrich Chemie GmbH, *Material Safety Data Sheet*,
<http://www.sigmaaldrich.com/>, **2010**.

8 Anhang

8.1 Verwendete Gefahrstoffe

Tabelle 8.1: Verwendete Gefahrstoffe mit zugehörigen H- und P-Hinweisen.^{109,110}

Substanz	H-Sätze	P-Sätze
Aceton	H066, H225, H319, H336	P210, P233, P240, P241, P242, P243, P264, P280, P303+P361+P353 P305+P351+P338 P337+P313, P370+P378, P403+P235
Acetonitril	H225, H302, H312, H319, H332	P225, P233, P240, P241, P242, P243, P261, P264, P280, P301+P312, P302+P352, P303+P361+P353 P304+P340
Amberlite IR120H ⁺	H319	P264, P280, P305+P351+P338, P337+P313
Benzaldehyddimethylacetal	H302, H315, H319, H335	P261, P264, P280, P301+P312, P302+P352, P304+P340, P305+P351+P338, P321, P330, P332+P313, P362, P403+P233
Benzol-d ₆	H225, H304, H315, H319, H340, H350, H372	P201, P202, P210, P233, P240, P241, P243, P260, P264, P280, P281, P301+P310, P302+352, P303+P361+P353

Benzophenon	H315, H319, H335, H412	P261, P264, P273, P280, P302+P352, P304+P340, P305+P351+P338, P312, P321, P332+P313, P337+P313, P362, P403+P233
Benzylchlorid	H302, H315, H 318, H 331, H335, H350, H373	P201, P202, P260, P264, P280, P281, P301+P310, P302+P352, P304+P340, P305+P351+P338, P308+P313, P310, P321
<i>t</i> -Butyllithium	H066, H225, H304, H314, H336, H411	P210, P222, P233, P240, P241, P243, P260, P264, P280, P301+P310, P301+P330+P331, P302+P352, P303+P361+P353
Chloroform	H302, H315, H350, H373	P201, P202, P260, P264, P280, P281, P301+P312, P302+P352, P308+P313, P321, P330, P332+P313, P362, P405, P501
Chloroform-d	H302, H315, H350, H373	P201, P202, P260, P264, P280, P281, P301+P312, P302+P352, P308+P313, P321, P330, P332+P313, P362, P405, P501
Cp*TiCl ₃	H314	P260, P264, P280, P281, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338, P310, P321, P405, P501

CSA	H314	P260, P264, P280, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338, P310, P321, P405, P501
Dicyclopentadien	H225, H302, H312, H319, H332, H335, H411	, P210, P240, P241, P243, P261, P264, P273, P301+P312, P302+352, P303+P361+P353, P304+P340
Diethylether	H019, H066, H224H302, H336	P210, P233, P240, P241, P242, P243, P264, P280, P301+P312, P303+P361+P353 P330, P370+P378, P403+P235, P501
2,2-Dimethoxypropan	H225, H319	P210, P233, P240, P241, P242, P243, P264, P280, P301+P312, P303+P361+P353, P305+P351+P338, P337- P313, P370+P378, P403+P235
DMF	H312, H319, H332, H360D	P201, P202, P261, P264, P280, P281, P302+P352, P304+P340, P305+P351+P338, P308+P313, P312, P322, P337+P313

Essigsäure	H226, H314	P210, P233, P240, P241, P242, P243, P260, P264, P280, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338
Ethylacetat	H066, H225, H319, H336	P210, P233, P240, P241, P242, P243, P264, P280, P301+P330+P331, P305+P351+P338, P337+P313
Ferrocen	H302	P264, P301+P312, P330, P501
HBF ₄ in Et ₂ O	H314	P260, P264, P280, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338, P310, P321, P405, P501
HCl (37%)	H314, H335	P260, P264, P280, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338, P310, P321, P403+P233, P405, P501
<i>n</i> -Hexan	H225, H304, H315, H336, H361, H373, H411	P201, P202, P210, P233, P240, P241, P242, P243, P260, P264, P273, P280, P281, P301+P310, P302+P352

H ₂ SO ₄ (97%)	H314	P260, P264, P280, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338, P310, P321, P405, P501
I ₂	H312, H332, H400	P261, P273, P280, P302+P352, P304+P340, P312, P321, P363, P391, P501
Kalium	H014, H260, H314	P223, P231+P232, P260, P264, P280, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338, P310, P321, P335+P334
Kaliumhydrid	H014, H225, H314	P210, P233, P240, P241, P242, P243, P260, P264, P280, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338
Kieselgel	H350i	P201, P202, P281, P308+P313, P405, P501
Magnesium	H250, H260	P210, P222, P223, P231+P232, P280, P335+P334, P370+P378, P402+P404, P422, P501

MeLi	H066, H250, H302, H314, H336	P210, P222, P260, P264, P280, P301+P312, P301+P330+P331, P302+P334, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338, P310
Methanol	H225, H301, H311, H331, H370	P210, P233, P240, P241, P242, P243, P260, P264, P280, P301+P310, P302+P352, P303+P361+P353, P304+P340, P307+P311
2-Methoxyethylchlorid	H225, H302, H312, H332	P210, P233, P240, P241, P242, P243, P261, P264, P280, P301+P312, P302+P352, P303+P361+P353, P304+P340
Mosher's Säure	H315, H319, H335	P261, P264, P280, P302+P352, P304+P340, P305+P351+P338, P312, P321, P332+P313, P337+P313, P362, P403+P233, P405
Natrium	H014, H260, H314	P223, P231+P232, P260, P264, P280, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338, P310, P321, P335+P334

Natriumiodid	H315, H319	P264, P280, P302+P352, P305+P351+P338, P332+P313, P337+P313, P362
NEt ₃	H225, H302, H312, H314, H332	P210, P233, P240, P241, P242, P243, P260, P264, P280, P301+P312, P301+P330+P331, P302+P352, P303+P361+P353, P304+P340
<i>n</i> -Pentan	H066, H225, H304, H336, H411	P210, P233, P240, P241, P242, P243, P273, P280, P301+P310, P303+P361+P353, P331, P370+P378, P391, P403+P235
Petrolether 50-70	H225, H304, H315, H336, H411	P210, P233, P240, P241, P242, P243, P264, P273, P280, P301+P310, P302+P352, P303+P361+P353, P321, P331
2-Propanol	H225, H319, H336	P210, P233, P240, P241, P242, P243, P264, P280, P303+P361+P353, P321+P378, P403+P235
PPTS	H315, H319, H335	P261, P264, P280, P302+P352, P304+P340, P305+P351+P338 P312, P321, P332+P313, P337+P313, P462

Tetrahydrofuran	H019, H225, H319, H335	P210, P240, P241, P242, P243, P261, P264, P280, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338 P312
Titantetrachlorid	H014, H314	P260, P264, P280, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338, P310, P321, P405, P501
Toluol	H225, H304, H315, H336, H361d, H373	P201, P202, P210, P233, P240, P241, P243, P260, P264, P280, P281, P301+P310, P302+352, P303+P361+P353
Toluol-d ₈	H225, H304, H315, H336, H361d, H373	P201, P202, P210, P233, P240, P241, P243, P260, P264, P280, P281, P301+P310, P302+352, P303+P361+P353
<i>p</i> -Toluolsulfonsäure- monohydrat	H315, H319, H335	P261, P264, P280, P302+P352, P304+P340, P305+P351+P338, P312, P321, P332+P313, P337+P313, P362, P403+P233, P405
Trimethylorthoformiat	H225, H319	P210, P233, P240, P241, P242, P243, P264, P280, P305+P351+P338, P337+P313, P370+P378, P403+P235

Trimethylsilylchlorid	H014, H019, H225, H314	P210, P233, P240, P241, P242, P243, P260, P264, P280, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338
-----------------------	------------------------	--

8.2 Verwendete KMR-Stoffe

Tabelle 8.2: Verwendete KMR-Stoffe mit Menge und Arbeitszeitraum.

Substanz	Menge	Arbeitszeitraum	Kategorie
Benzol-d ₆	7 mL	27.10. 2008 – 22.11.2011	Ia
Benzylchlorid	6 mL	02.03. – 04.03.2009	Ib
CDCl ₃	149 mL	02.10.2008 – 25.03.2012	Ib
Chloroform	10.3 L	02.10.2008 – 30.12.2011	Ib
DMF	524 mL	01.10.2008 – 28.09.2011	Ib
Kieselgel	4.28 kg	02.10.2008 – 30.12.2011	Ia
Toluol	3.79 L	02.10.2008 – 21.11.2011	II
Toluol-d ₈	42.7 mL	27.10.2008 – 16.01.2012	II

8.3 Kristallographische Daten

Tabelle 8.3: Kristallographische Daten für Verbindung α -MeFcmGlcH₂ (25)

Summenformel	C ₁₈ H ₂₄ Fe O ₇	
Molmasse	408.22	
Messtemperatur	100(2) K	
Wällenlänge	71.073 pm	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁	
Zelldimensionen	a = 619.91(18) pm	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 733.4(2) pm	$\beta = 96.694(3)^\circ$.
	c = 1933.4(6) pm	$\gamma = 90^\circ$.
Volumen	0.8729(4) nm ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	2	
Dichte (berechnet)	1.553 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.903 mm ⁻¹	
F(000)	428	
Flack	0.03(2)	
Kristallgröße	0.020 x 0.190 x 0.500 mm ³	
Gemessener θ -Bereich	2.12 to 27.49°.	
Indexbereich	-7<=h<=7, -9<=k<=9, -24<=l<=24	
Anzahl gemessener Reflexe	7933	
Symmetrieunabhängige Reflexe	3489 [R(int) = 0.0320]	
Vollständigkeit bis $\theta = 27.49^\circ$	94.1%	
Absorptionskorrektur	Semiempirisch von Äquivalenten	
Max. und Min. Transmission	0.7457 und 0.5568	
Strukturverfeinerung	Voll-Matrix least-squares an F ²	
Daten / Unterdrückung / Parameter	3489 / 4 / 244	
Goodness-of-fit an F ²	1.065	
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0369, wR2 = 0.0893	
R-Werte (insgesamt)	R1 = 0.0418, wR2 = 0.0920	
Restelektronendichte (max. und min.)	0.635 and -0.538 e.Å ⁻³	

Tabelle 8.4: Kristallographische Daten für Verbindung β -MeFcmGlcH₂ (26)

Summenformel	C ₁₈ H ₂₂ Fe O ₆	
Molmasse	390.21	
Messtemperatur	100(2) K	
Wällenlänge	71.073 pm	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁	
Zelldimensionen	a = 635.4(10) pm	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 1061.05(2) pm	$\beta = 99.948 (10)^\circ$.
	c = 1260.0(3) pm	$\gamma = 90^\circ$.
Volumen	0.83671(3) nm ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	2	
Dichte (berechnet)	1.549 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.934 mm ⁻¹	
F(000)	408	
Flack	0.007(9)	
Kristallgröße	0.22 x 0.10 x 0.04 mm ³	
Gemessener θ -Bereich	2.53 to 32.50°.	
Indexbereich	-9<=h<=9, -16<=k<=15, -19<=l<=19	
Anzahl gemessener Reflexe	22110	
Symmetrieunabhängige Reflexe	5989 [R(int) = 0.0348]	
Vollständigkeit bis $\theta = 32.50^\circ$	99.9 %	
Absorptionskorrektur	Multiscan	
Max. und min. Transmission	0.9636 und 0.8210	
Strukturverfeinerung	Voll-Matrix least-squares an F ²	
Daten / Unterdrückung / Parameter	5989 / 1 / 229	
Goodness-of-fit an F ²	1.056	
Endgültige R-Werte [$l > 2\sigma(l)$]	R1 = 0.0325, wR2 = 0.0721	
R-Werte (insgesamt)	R1 = 0.0360, wR2 = 0.0741	
Restelektronendichte (max. und min.)	0.607 and -0.317 e.Å ⁻³	

Tabelle 8.5: Kristallographische Daten für Verbindung β -iPrNapGlcH₂ (**33a**)

Summenformel	C ₂₀ H ₂₄ O ₆	
Molmasse	360.39	
Messtemperatur	296(2) K	
Wällenlänge	71.073 pm	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁	
Zelldimensionen	a = 12.7958(14) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 5.4153(6) Å	$\beta = 102.0270(10)^\circ$.
	c = 13.1890(15) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volumen	0.89385(17) nm ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	2	
Dichte (berechnet)	1.339 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.098 mm ⁻¹	
F(000)	384	
Kristallgröße	0.14 x 0.10 x 0.05 mm ³	
Gemessener θ -Bereich	1.63 bis 27.00°.	
Indexbereich	-16 ≤ h ≤ 16, -6 ≤ k ≤ 6, -16 ≤ l ≤ 16	
Anzahl gemessener Reflexe	8109	
Symmetrieunabhängige Reflexe	3702 [R(int) = 0.0234]	
Vollständigkeit bis $\theta = 27.92^\circ$	98.7%	
Max. und Min. Transmission	0.9951 und 0.9863	
Strukturverfeinerung	Voll-Matrix least-squares an F ²	
Daten / Unterdrückung / Parameter	3702 / 1 / 242	
Goodness-of-fit an F ²	1.060	
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.1054, wR2 = 0.2789	
R-Werte (insgesamt)	R1 = 0.1288, wR2 = 0.3076	
Restelektronendichte (max. und min.)	1.647 and -0.683 e.Å ⁻³	

Tabelle 8.6: Kristallographische Daten für Verbindung [(Cp*TiCl)-μ-(α-MeNapGlc)]₂ (7)^{23,44}

Summenformel	C ₅₆ H ₆₆ Cl ₂ O ₁₂ Ti ₂	
Molmasse	1097.79	
Temperatur	103(2) K	
Wellenlänge	71.073 pm	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C ₂	
Zellparameter	a = 2334.1(2) pm	α = 90°.
	b = 843.76(8) pm	β = 98.376(2)°.
	c = 1367.19(13) pm	γ = 90°.
Volumen	2.6639(4) nm ³	
Z	2	
Dichte (berechnet)	1.369 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.462 mm ⁻¹	
F(000)	1152	
Flack	0.00(2)	
Kristallgröße	0.36 x 0.34 x 0.07 mm ³	
Gemessener θ-Bereich	2.48 bis 27.49°.	
Indexgrenzen	-29<=h<=30, -10<=k<=10, -17<=l<=17	
Anzahl der gemessenen Reflexe	16042	
Unabhängige Reflexe	6022 [R(int) = 0.0483]	
Vollständigkeit bis θ = 27.49°	99.3 %	
Max. und Min. Transmission	0.9684 und 0.8514	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix least-squares an F ²	
Daten / Restraints / Parameter	6022 / 2 / 348	
Goodness-of-fit an F ²	0.913	
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0389, wR2 = 0.0710	
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0499, wR2 = 0.0736	
Restelektronendichte (max. und min.)	0.557 und -0.398 e.Å ⁻³	

Tabelle 8.7: Kristallographische Daten für Verbindung [(Cp*TiCl)- μ -(α -MedPhmGlc)]₂ (**21**)

Summenformel	C ₆₅ H ₈₂ Cl ₂ O ₁₂ Ti ₂	
Molmasse	1222.01	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	71.073 pm	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	
Zellparameter	a = 1395.58(8) pm	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 2065.60(12) pm	$\beta = 90^\circ$.
	c = 2137.22(13) pm	$\gamma = 90^\circ$.
Volumen	6.161(6) nm ³	
Z	4	
Dichte (berechnet)	1.317 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.407 mm ⁻¹	
F(000)	2584	
Flack	-0.013(10)	
Kristallgröße	0.43 x 0.29 x 0.26 mm ³	
Gemessener θ -Bereich	1.76 bis 32.50°.	
Indexgrenzen	-21 ≤ h ≤ 21, -31 ≤ k ≤ 31, -31 ≤ l ≤ 32	
Anzahl der gemessenen Reflexe	161624	
Unabhängige Reflexe	22281 [R(int) = 0.0531]	
Vollständigkeit bis $\theta = 32.5^\circ$	100.0 %	
Max. und Min. Transmission	0.9016 und 0.8445	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix least-squares an F ²	
Daten / Restraints / Parameter	22281 / 0 / 744	
Goodness-of-fit an F ²	1.031	
Endgültige R-Werte [$l > 2\sigma(l)$]	R1 = 0.0368, wR2 = 0.0762	
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0495, wR2 = 0.0818	
Restelektronendichte (max. und min.)	0.433 und -0.278 e.Å ⁻³	

8.4 Spektren der besprochenen Substanzen

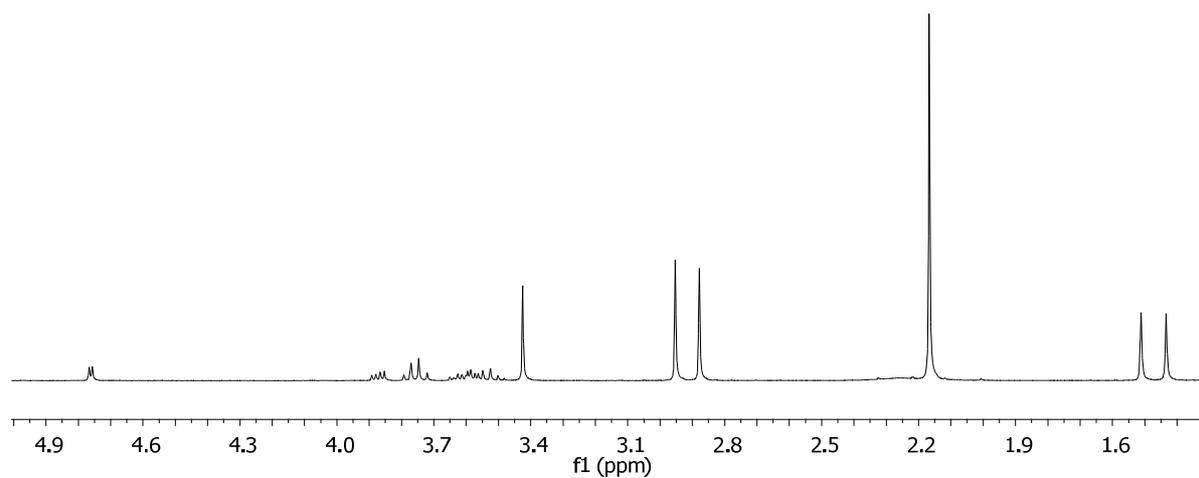


Abbildung 8.1: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von **13** ($\alpha\text{-Me/PrGlcH}_2$) in CDCl_3 .

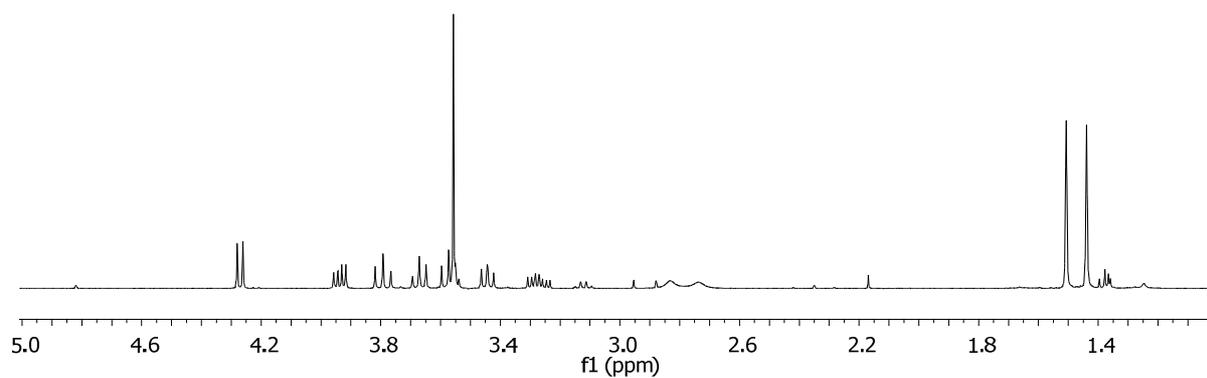


Abbildung 8.2: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von **14** ($\beta\text{-Me/PrGlcH}_2$) in CDCl_3 .

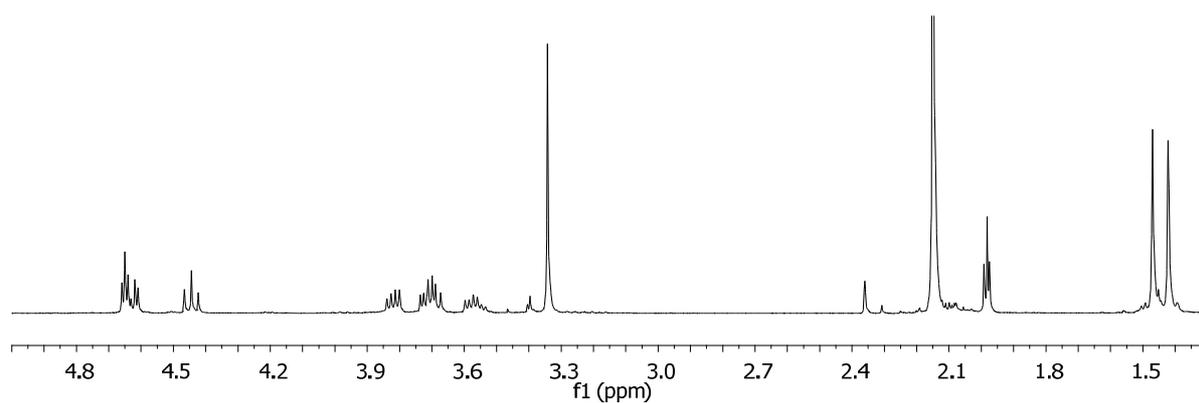


Abbildung 8.3: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von **15** ($[(\text{Cp}^*\text{TiCl})\text{-}\mu\text{-}(\alpha\text{-Me/PrGlc})]_2$) in CDCl_3 .

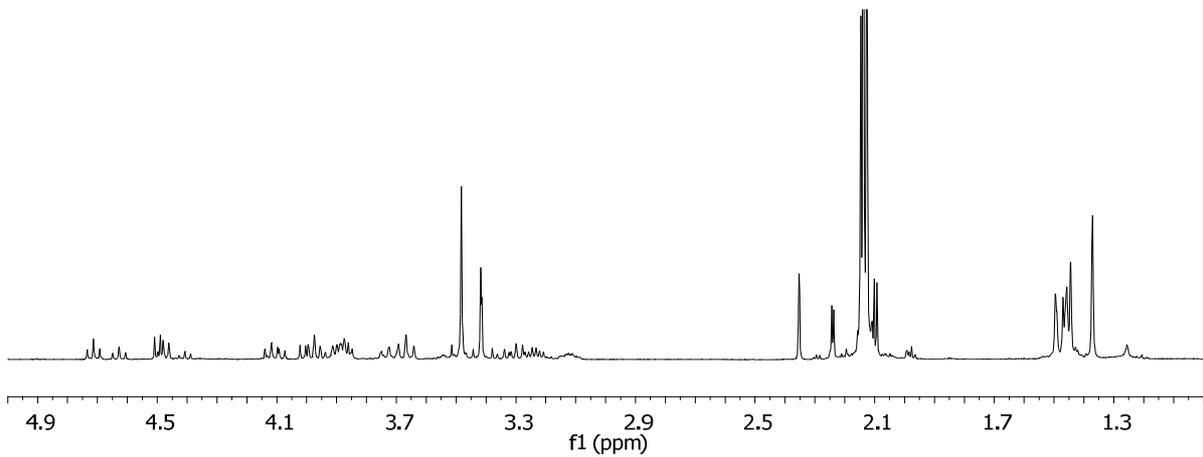


Abbildung 8.4: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von **16** ($[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\beta\text{-Me/PrGlc})]_2$, Isomerengemisch) in CDCl_3 .

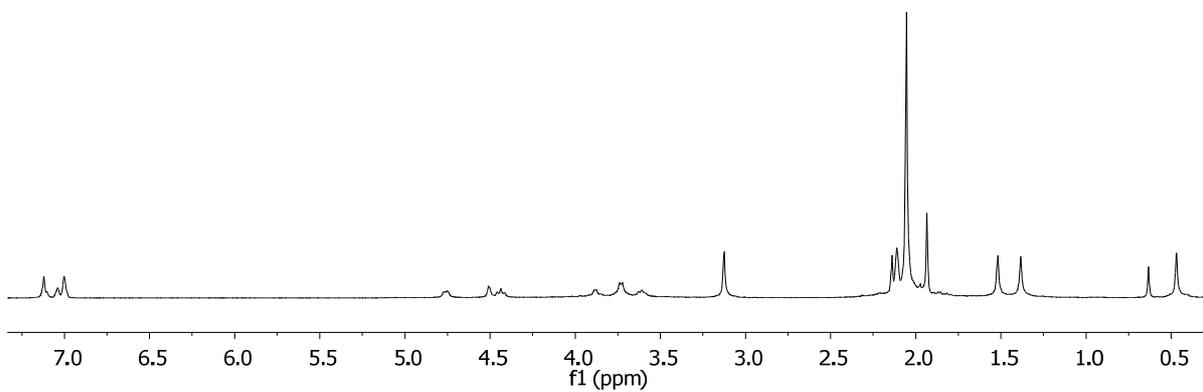


Abbildung 8.5: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von **17** ($[(\text{Cp}^*\text{TiMe})-\mu-(\alpha\text{-Me/PrGlc})]_2$) in Toluol-d_8 .

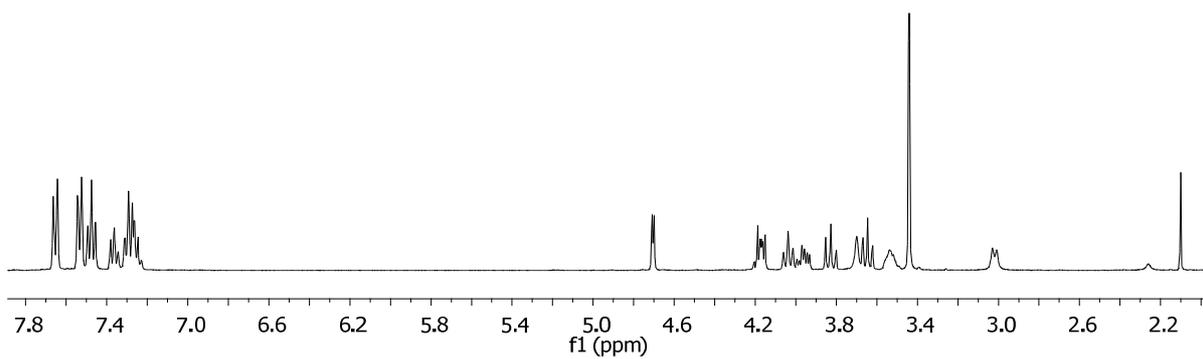


Abbildung 8.6: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von **19** ($\alpha\text{-MedPhmGlcH}_2$) in CDCl_3 .

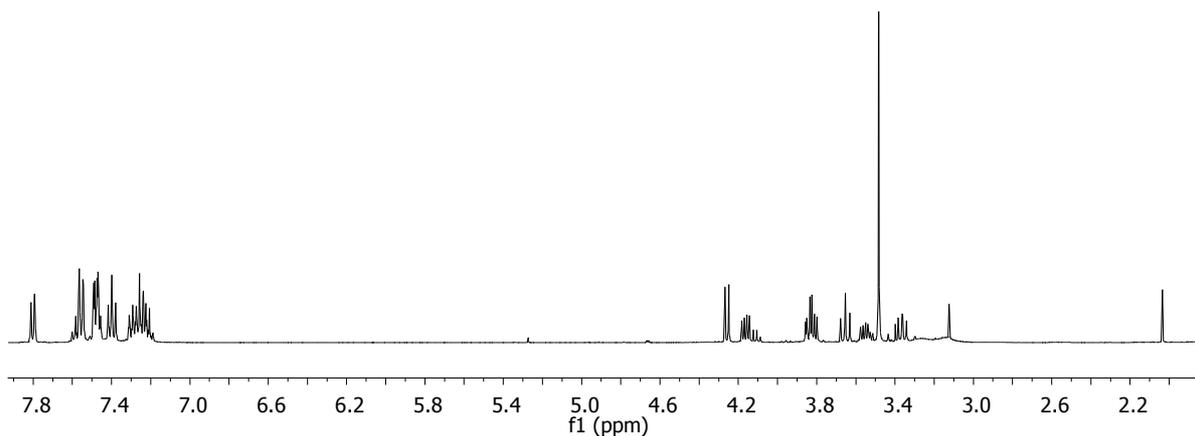


Abbildung 8.7: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von **20** ($\beta\text{-MedPhmGlcH}_2$) in CDCl_3 .

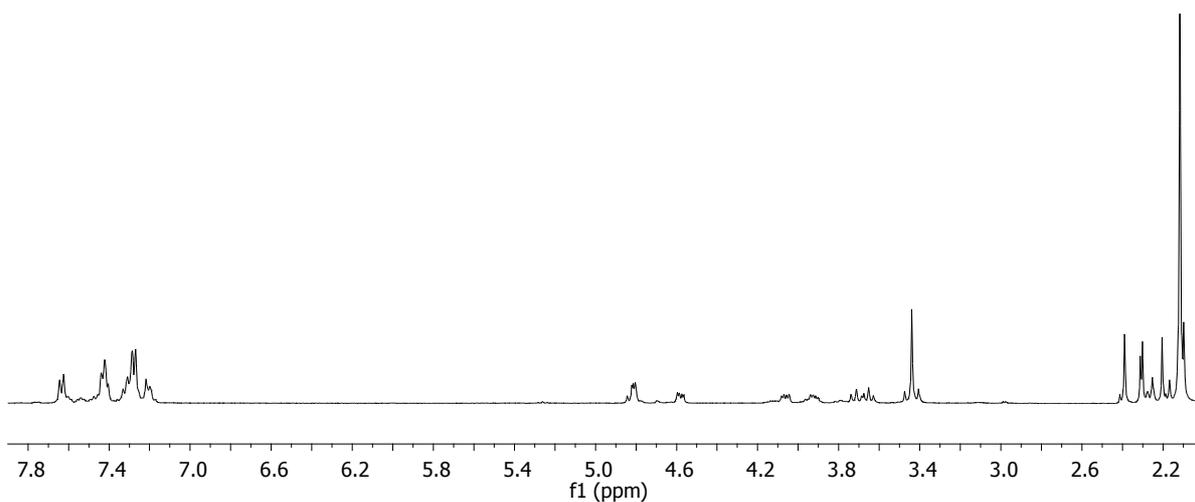


Abbildung 8.8: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von **21** ($[(\text{Cp}^*\text{TiCl})\text{-}\mu\text{-(}\alpha\text{-MedPhmGlc)}]_2$) in CDCl_3 .

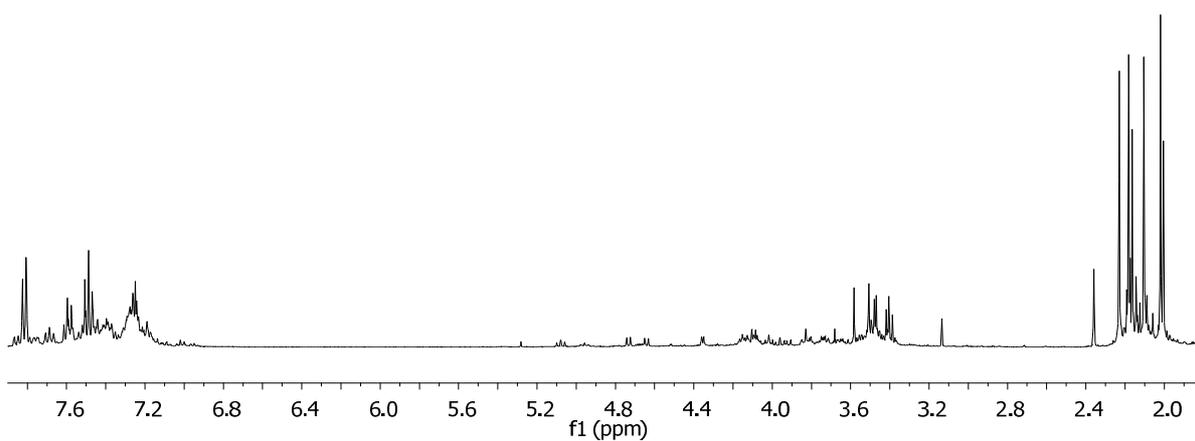


Abbildung 8.9: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von **22** ($[(\text{Cp}^*\text{TiCl})\text{-}\mu\text{-(}\beta\text{-MedPhmGlc)}]_2$, Isomerengemisch) in CDCl_3 .

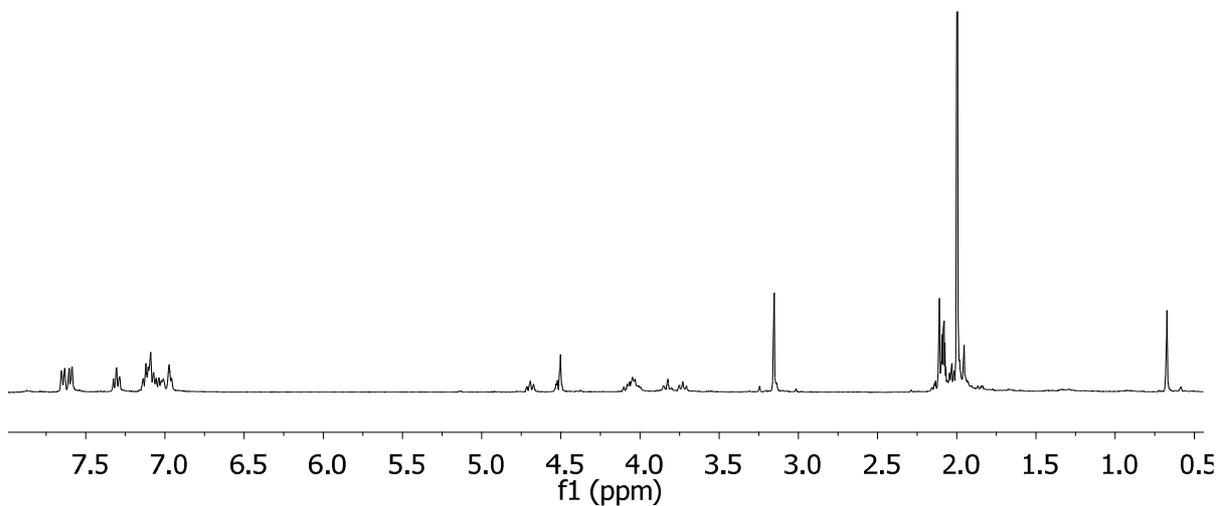


Abbildung 8.10: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von **23** ($[(\text{Cp}^*\text{TiMe})-\mu-(\alpha\text{-MedPhmGlc})_2]$) in Toluol- d_8 .

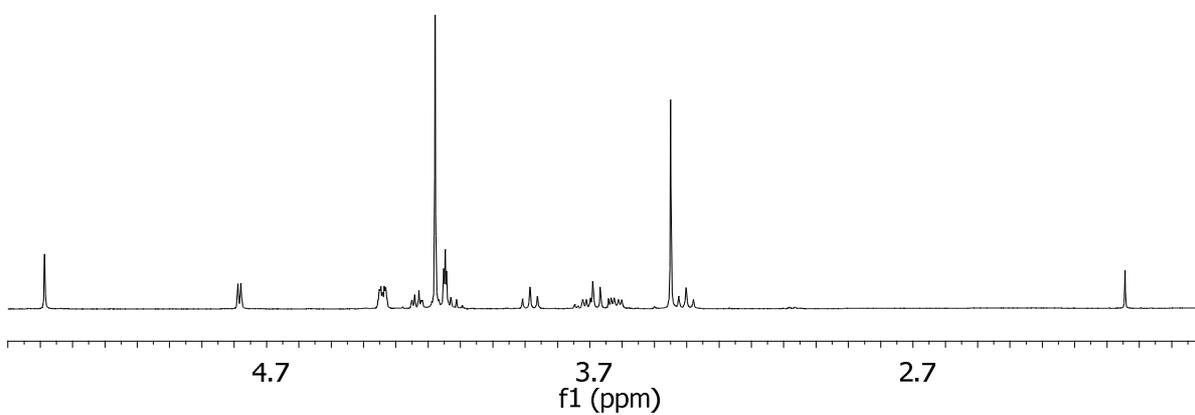


Abbildung 8.11: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von **25** ($\alpha\text{-MeFcmGlcH}_2$) in CDCl_3 .

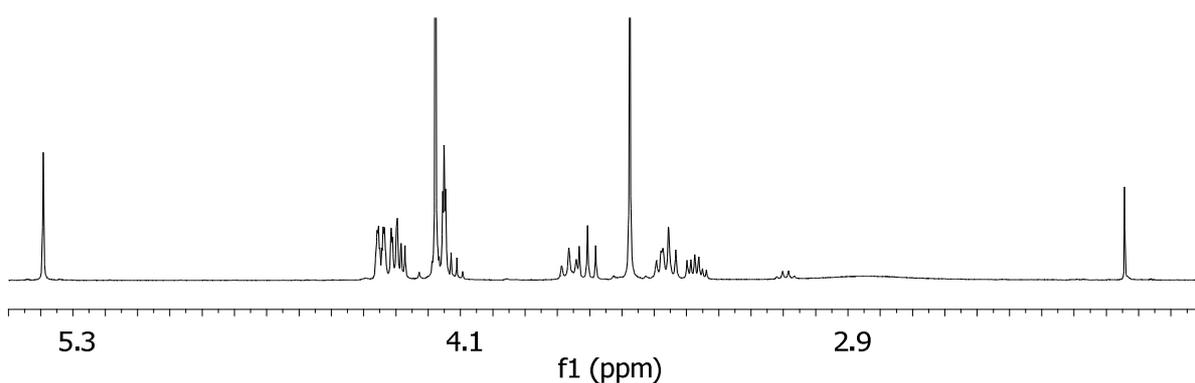


Abbildung 8.12: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von **26** ($\beta\text{-MeFcmGlcH}_2$) in CDCl_3 .

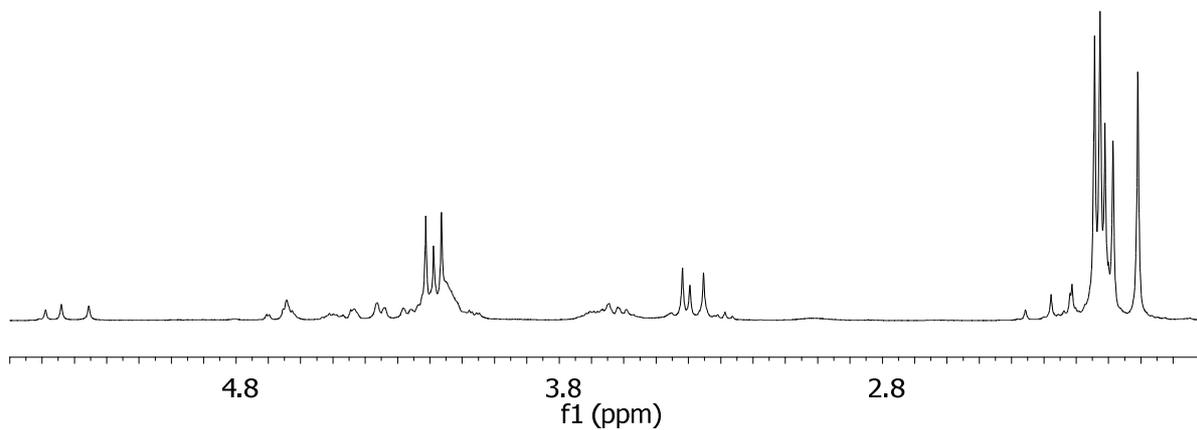


Abbildung 8.13: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von **27** $([(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\alpha\text{-MeFcmGlc})]_2)$, Isomerengemisch) in CDCl_3 .

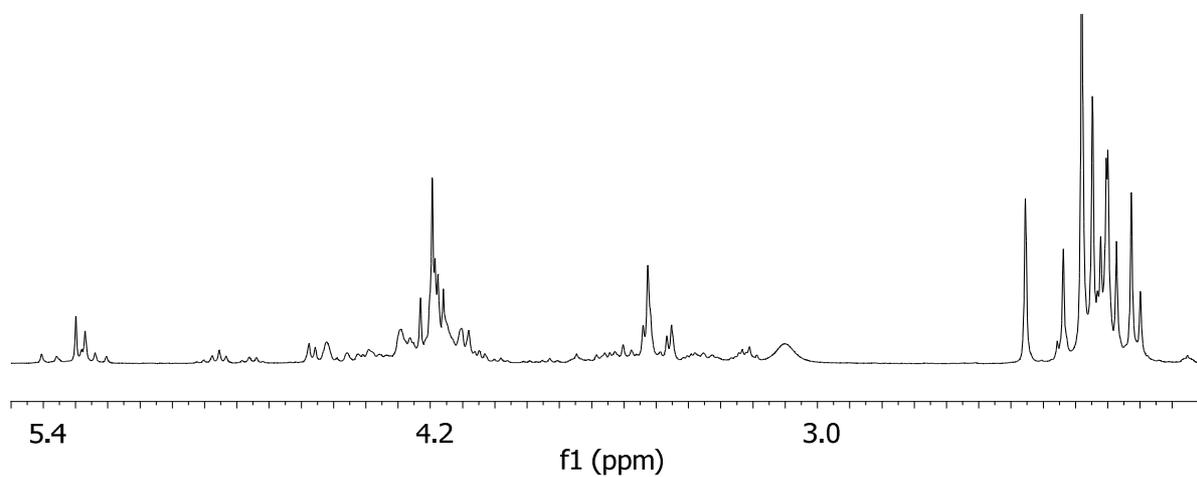


Abbildung 8.14: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von **28** $([(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\beta\text{-MeFcmGlc})]_2)$, Isomerengemisch) in CDCl_3 .

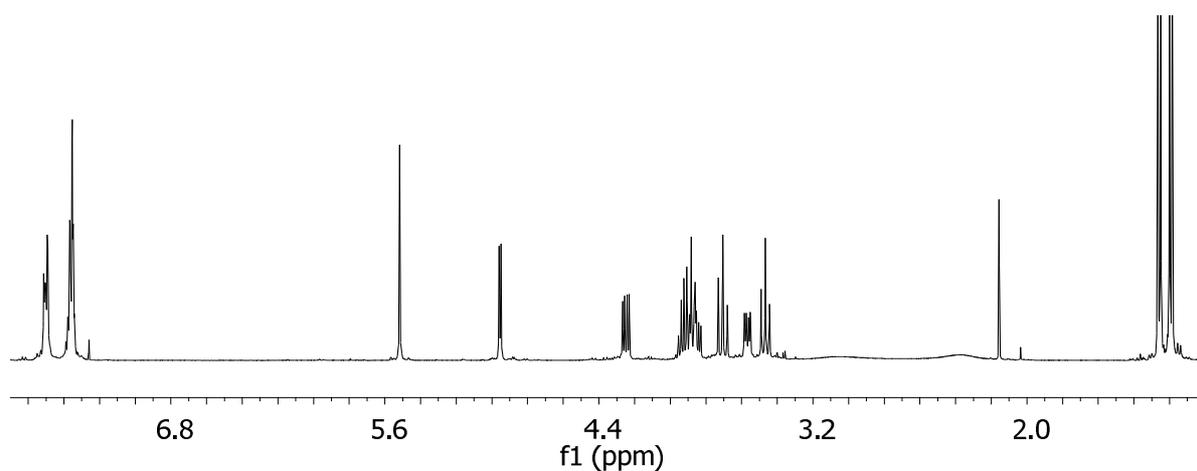


Abbildung 8.15: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von **32** $(\alpha\text{-}i\text{PrBnGlcH}_2)$ in CDCl_3 .

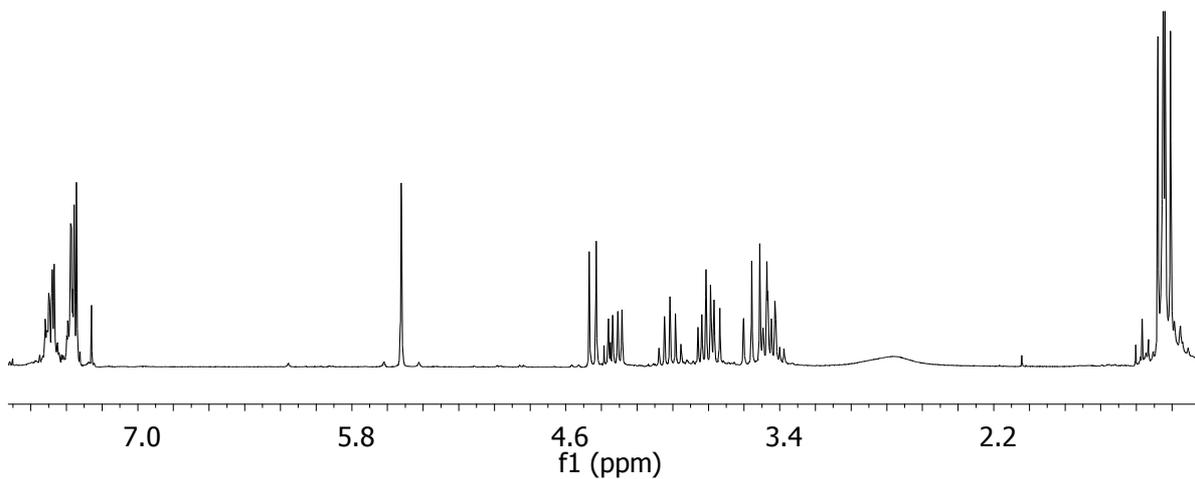


Abbildung 8.16: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von **33** (β -*i*PrBnGlcH₂) in CDCl₃.

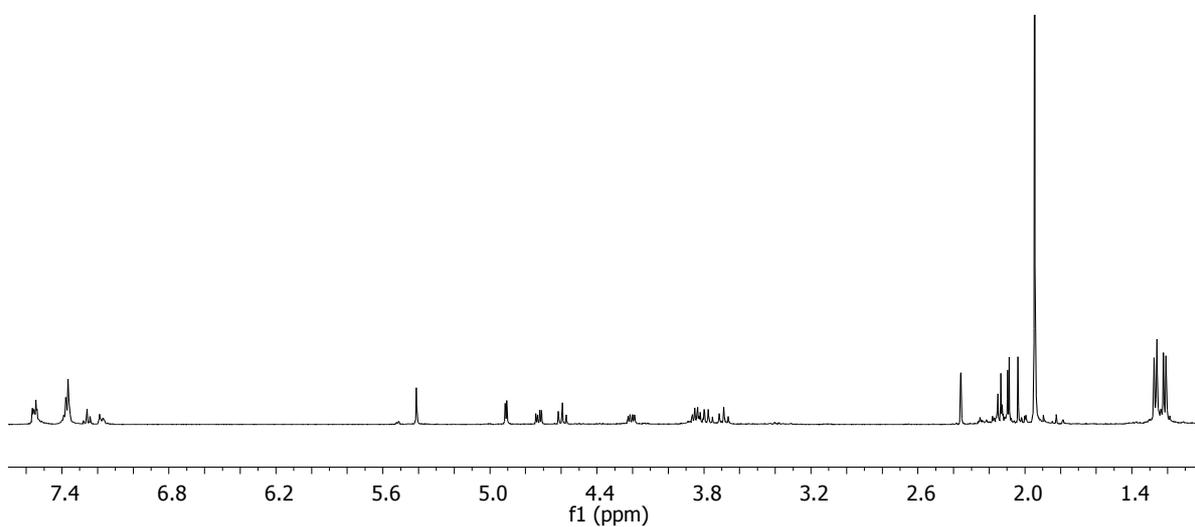


Abbildung 8.17: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von **34** ($[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\alpha\text{-}i\text{PrBnGlc})_2]$) in CDCl₃.

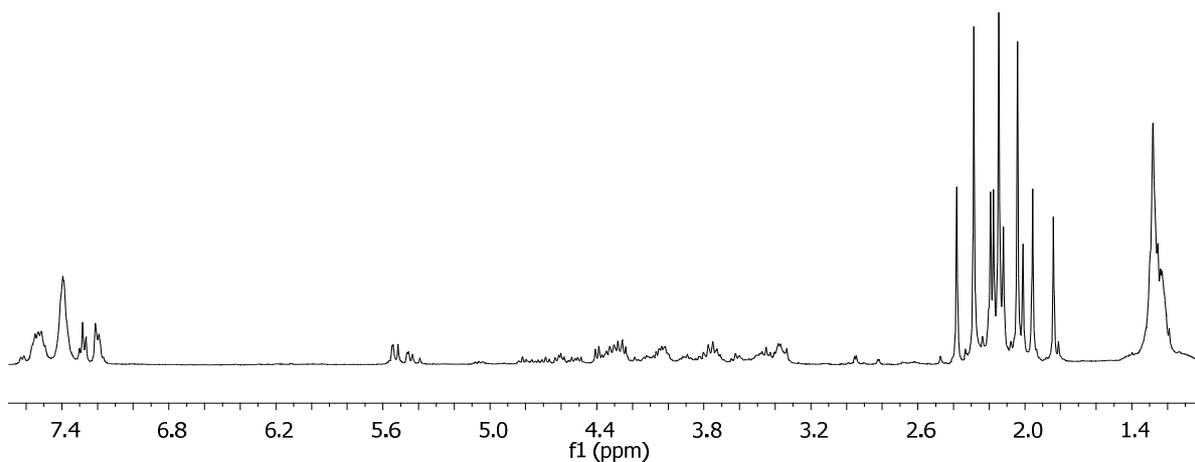


Abbildung 8.18: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von **35** ($[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\beta\text{-}i\text{PrBnGlc})_2]$, Isomerengemisch) in CDCl₃.

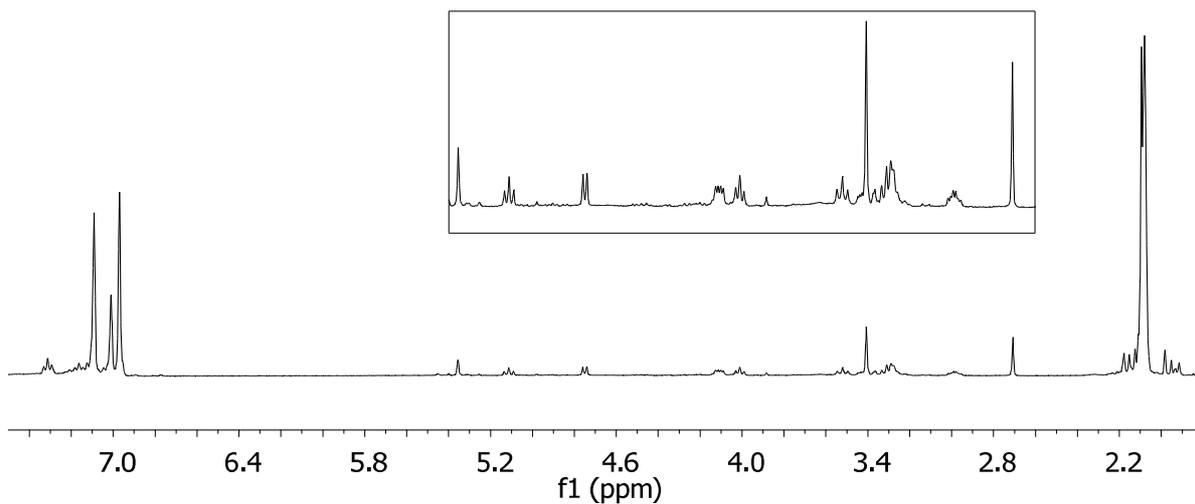


Abbildung 8.19: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von **41** ($[(\text{Cp}^*\text{TiBn})-\mu-(\beta\text{-MeBnGlc})]_2$) in Toluol-d_8 .

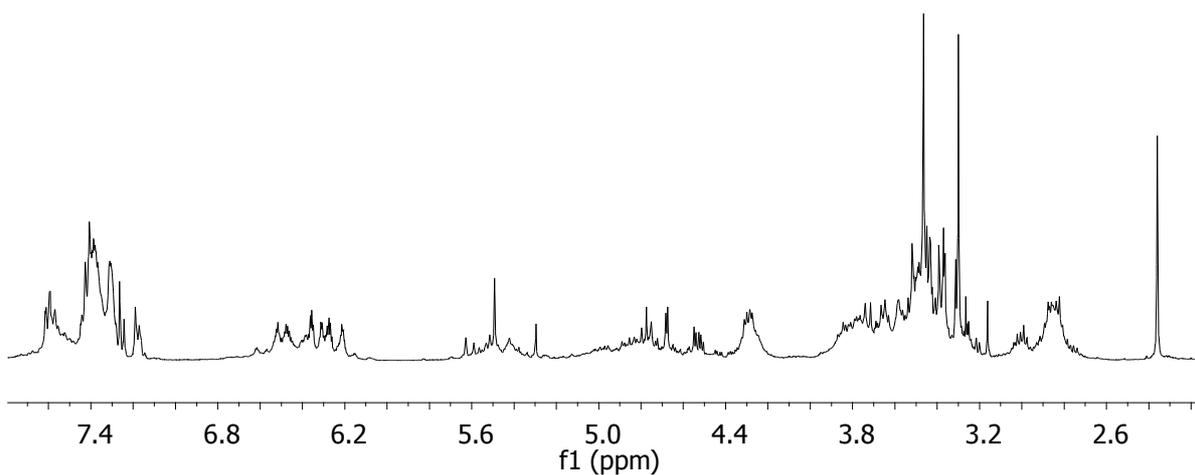


Abbildung 8.20: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von **46** ($[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\alpha\text{-MeBnGlc})]_2$) in CDCl_3 .

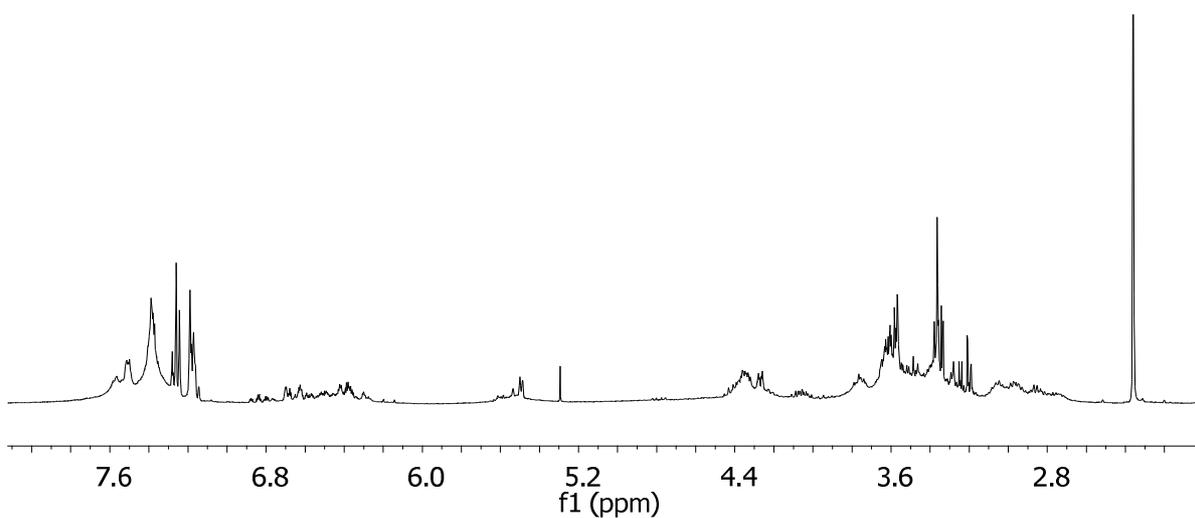


Abbildung 8.21: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von **47** ($[(\text{Cp}^*\text{TiCl})-\mu-(\beta\text{-MeBnGlc})]_2$) in CDCl_3 .

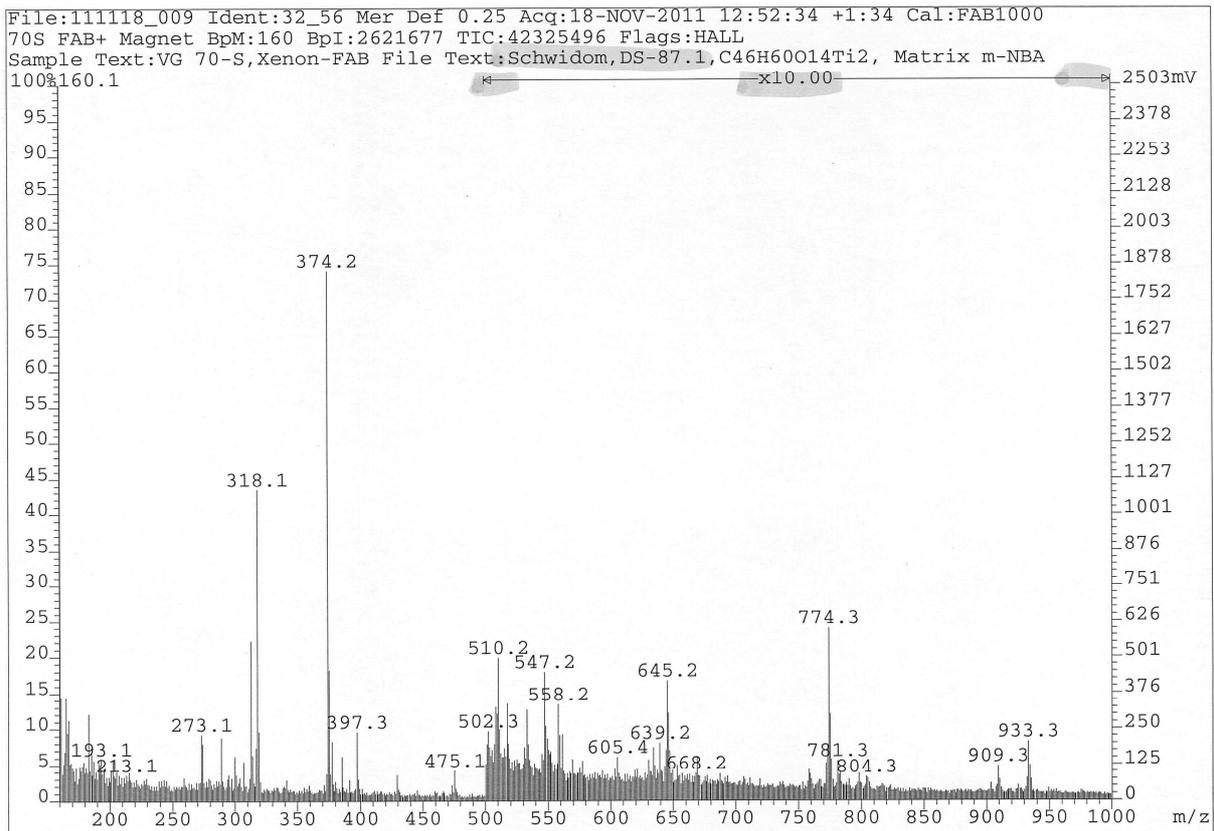


Abbildung 8.22: FAB-MS (*m*-NBA) von **48** $[(\text{Cp}^*\text{TiMe})-\mu-(\alpha\text{-MeBnGlc})_2]$.

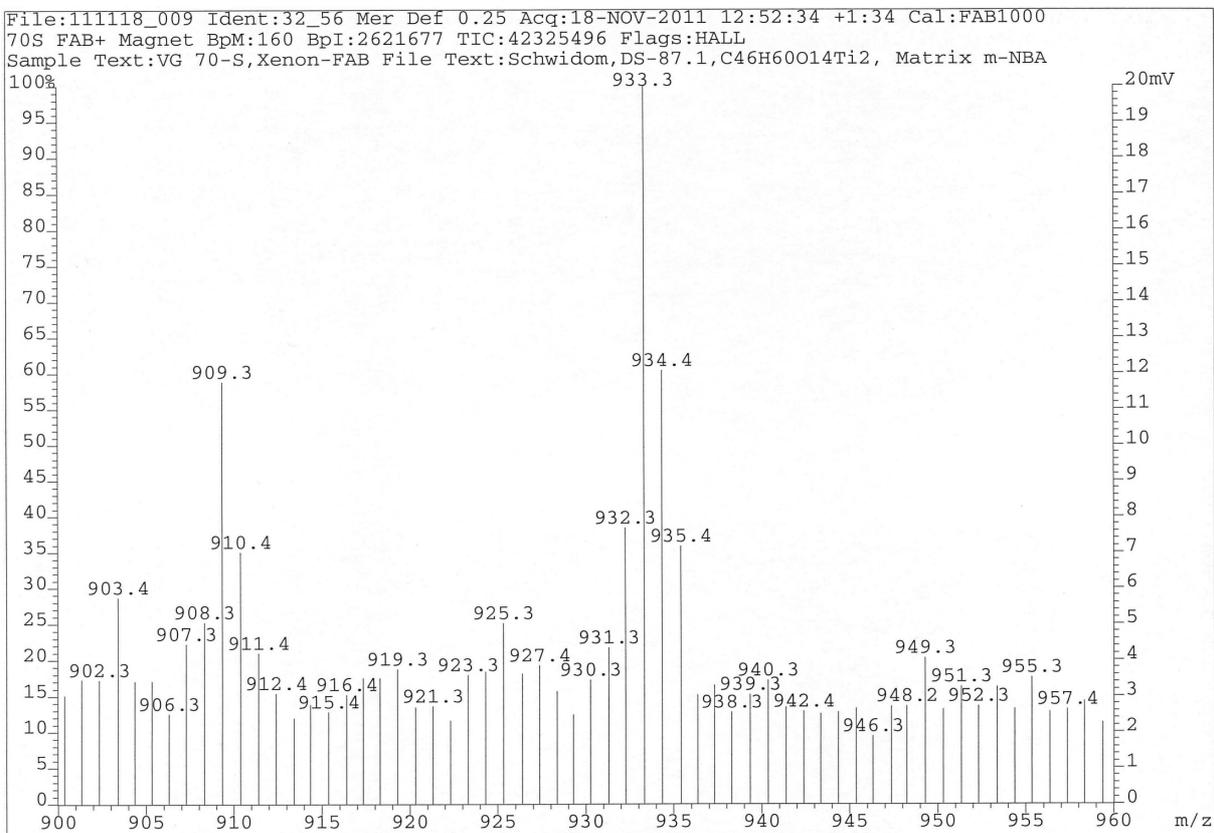


Abbildung 8.23: FAB-MS (*m*-NBA) von **48** $[(\text{Cp}^*\text{TiMe})-\mu-(\alpha\text{-MeBnGlc})_2]$, Ausschnitt.

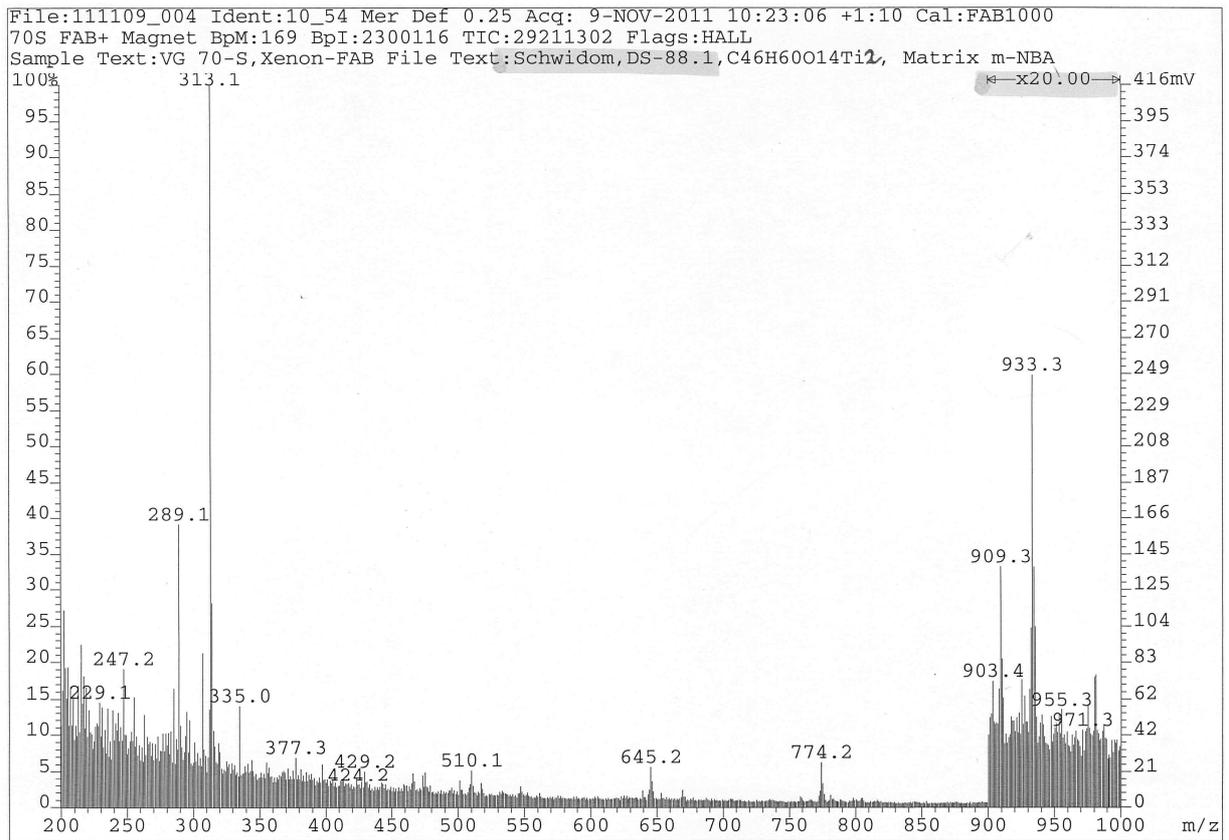


Abbildung 8.24: FAB-MS (*m*-NBA) von **49** $[(\text{Cp}^*\text{TiMe})-\mu-(\beta\text{-MeBnGlc})_2]$.

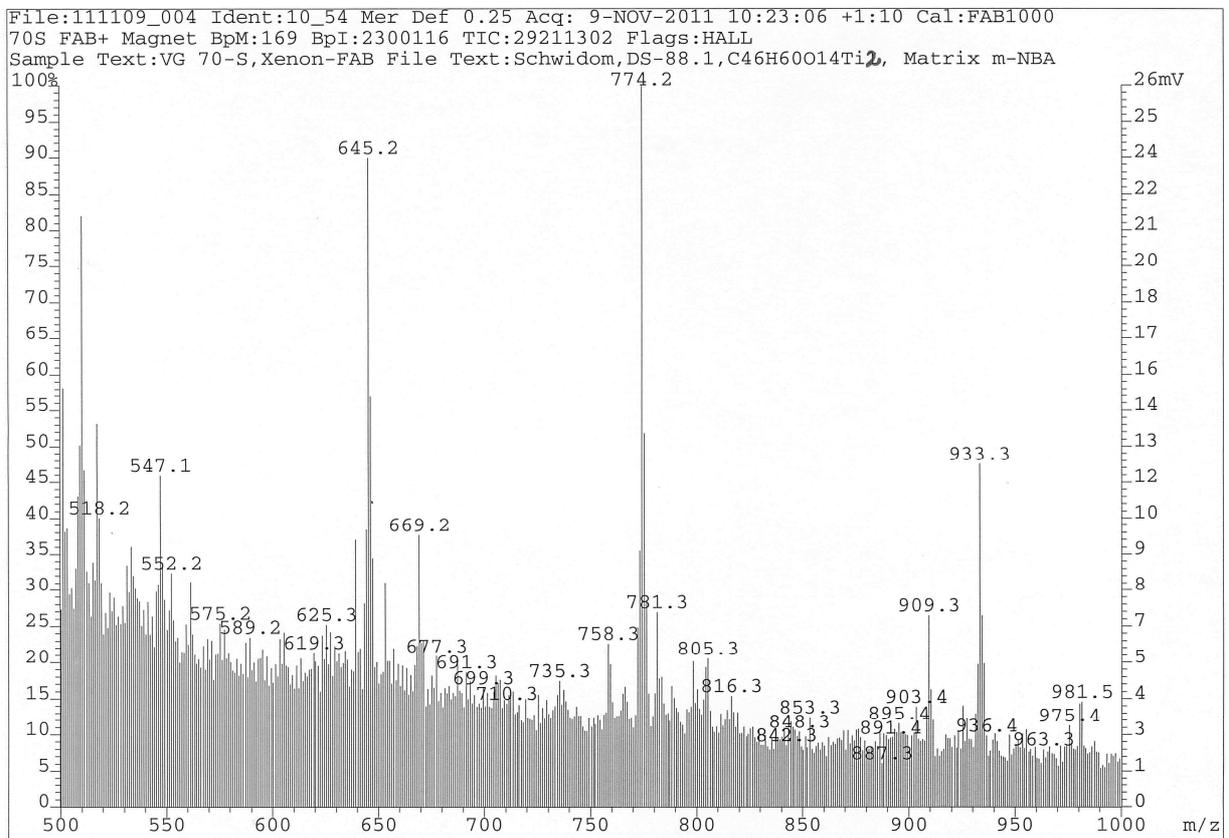


Abbildung 8.25: FAB-MS (*m*-NBA) von **49** $[(\text{Cp}^*\text{TiMe})-\mu-(\alpha\text{-MeBnGlc})_2]$, Ausschnitt.

8.5 Veröffentlichungen

8.5.1 Publikationen

1. Q. Yu, D. Schwidom, A. Exner, P. Carlsen, *Molecules* **2008**, *13*, 3092 - 3106.
2. D. Schwidom, D. Zeysing, M. Schmidt, J. Heck, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *13*, 5292 - 5295.
3. S. Tschersich, M. Böge, D. Schwidom, J. Heck, "Sweet Organometallics", *Rev. Inorg. Chem.* 2011, *31*, 27–55.

8.5.2 Posterveröffentlichungen

1. J. Heck, D. Zeysing, D. Schwidom, *23rd European Colloquium on Heterocyclic Chemistry*, Antwerpen (B) **2008**, P087.
2. J. Heck, D. Zeysing, D. Schwidom, *EuCOMC XVIII*, Göteborg (S) **2009**, P-48.
3. D. Schwidom, D. Zeysing, J. Heck, *GDCh Wissenschaftsforum Chemie 2009*, Frankfurt a. M. (D) **2009**, GLY04.
4. D. Schwidom, D. Zeysing, J. Heck, *3rd EuChEMs*, Nürnberg (D) **2010**, IVa.031.
5. D. Schwidom, D. Zeysing, J. Heck, *13. Norddeutsches Doktorandenkolloquium*, Greifswald (D) **2010**, P15.

8.5.3 Vorträge

1. D. Schwidom, S. Tschersich, J. Heck, *12. Norddeutsches Doktorandenkolloquium*, Rastede (D) **2009**, V7.

Erklärung über frühere Promotionsversuche

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

Hamburg, 27.01.2012

Eidesstattliche Versicherung

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

Hamburg, 27.01.2012