

Optisch aktive Cyclopentadienylliganden mit
[2.2.1]-bicyclischen Substituenten aus dem
chiral pool und deren Komplexe
mit Titan und Zirkonium

Vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern zur Erlangung des
akademischen Grades „Doktor der Naturwissenschaften“ genehmigte Dissertation

(D 386)

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Christian Färber

aus Leisel

Betreuer der Arbeit: Prof. Dr. H. Sitzmann

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 25.11.2005

Kaiserslautern 2005

Die vorliegende Arbeit wurde im Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern im Arbeitskreis von Prof. Dr. H. Sitzmann in der Zeit von Oktober 1999 bis Oktober 2005 angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Sitzmann für seine Betreuung und kompetente Beratung während des Entstehens der Arbeit. Viele Ergebnisse sind aufgrund des wissenschaftlichen Freiraums und der steten Unterstützung bei den praktischen Arbeiten entstanden.

Vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern am 25.11.2005 als
Dissertation angenommen.

Dekan: Prof. H.J. Krüger Ph.D.

Prüfungskommission:

Vorsitzender: Prof. Dr. S. Kubik

1. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Sitzmann

2. Berichterstatter: Prof. H.J. Krüger Ph.D.

Bezeichnungen und Verzeichnisse der Verbindungen

Cyclopentadiene der Bornylreihe:

Damit sind alle chiralen Cyclopentadiene bezeichnet, die Isobornyl- bzw. Isocamphylreste tragen. Diese Reste verbindet eine mechanistische bzw. genetische Verwandtschaft, da sie durch Umlagerungsprozesse ineinander überführbar sind. Bei vorliegender Arbeit ist das ursprüngliche bicyclische Gerüst das Camphangerüst.

Cyclopentadiene der Fenchylreihe:

Damit sind alle chiralen Cyclopentadiene bezeichnet, die bicyclische Reste tragen, welche sich mechanistisch bzw. genetisch vom Fenchylcyclopentadien ableiten. Bei vorliegender Arbeit ist das ursprüngliche bicyclische Gerüst das Fenchangerüst. Bekannt geworden ist im Rahmen dieser Arbeit das Bonniequaryl-cyclopentadien.

Allgemeine Information zum Nummerierungsmodus:

Verbindungen **X** mit aciden Protonen können auch metalliert vorliegen. Sie werden dann als **X-M** bezeichnet, wobei **M** ein Alkalimetall **Li**, **Na** oder **K** sein kann (im Falle von Grignard-Verbindungen entsprechend **X-MgCl**, wobei hier Solvatmoleküle keine Erwähnung finden). Liegen enantiomere Verbindungen vor, so gilt für beide Enantiomere die gleiche Nummernbezeichnung **X**. Wird auf ein bestimmtes Enantiomer Bezug genommen, so werden die Zusatzbezeichnungen **Xa** bzw. **Xb** verwendet. Komplexe mit gleichen Ligandsystemen, aber unterschiedlichen Zentralatomen werden im Kapitel „Einleitung“ mit **X-ÜM** gekennzeichnet, wobei ÜM für das entsprechende Übergangsmetall steht (z.B. ÜM = Ti, Zr,..). Kationische Spezies werden mit römischen Ziffern versehen.

Abkürzungsverzeichnis:

μl	Mikroliter
amu	atomic mass units
Cp	Cyclopentadienyl-
Cp _{cent}	Cyclopentadienylcentroid
CpMgCl	Etherat des Cyclopentadienyl-Grignards
de	Diastereomenüberschußwert (diastereomeric excess)
DIBALH	Diisobutylaluminiumhydrid
DME	1,2-Dimethoxyethan
EBTHI	Ethylen-bistetrahydroindenyl
ee	Enantiomenüberschußwert (enantiomeric excess)
eV	Elektronenvolt
GC-MS	Gaschromatographisch und massenspektrometrisch
I	Intensität [%] (GC) bzw Integral [Anzahl Protonen] (NMR)
ig.	insgesamt
ⁱ Pr	Isopropyl-
M	Molekülmasse
MAO	Methylalumoxan
Me	Methyl-
n-BuLi	n-Butyl-Lithium
NMR	nuclear magnetic resonance
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
RSA	Röntgenstrukturanalyse
^t Bu	<i>tert.</i> -Butyl
THF	Tetrahydrofuran
t _R	Retentionszeit [min]

Verzeichnis einiger organischer Verbindungen

2	Neomenthylcyclopentadien
3	Menthylcyclopentadien
4	2-Phenyl-1-buten
4-H ₂	2-Phenylbutan
15	Campher
43	Bornylidencyclopentadien
110	<i>endo</i> -Bornyltosylat
111	<i>endo</i> -Borneol
112	<i>endo</i> -Bornylchlorid
115	<i>exo</i> -Bornylchlorid
116	Bornen
117	<i>exo</i> -Bornylbromid
120	Isocamphan
121	Camphen
122	Isobornylcyclopentadien
123	Isocamphylcyclopentadien
141	<i>exo</i> -Norbornylcyclopentadien
142	<i>endo</i> -Norbornylcyclopentadien
143	Adamantylcyclopentadien
150	Fenchon
154	<i>endo</i> -Fenchyltosylat
155	<i>endo</i> -Fenchol
158	β -Fenchen
162	α - <i>exo</i> -Fenchenhydrat
163	β - <i>exo</i> -Fenchenhydrat
171	Bonniequarylcylopentadien
177	Camphan
180	<i>exo</i> -Fenchylbromid

Verzeichnis der synthetisierten Komplexe:

- 105** Bornenylcyclopentadienyl-tricarbonyl-methyl-molybdän
- 118** Isobornylcyclopentadienyl-tricarbonyl-methyl-molybdän
- 119** Isocamphylcyclopentadienyl-tricarbonyl-methyl-molybdän
- 139** Bis(*exo*-norbornylcyclopentadienyl)-eisen (II)
- 140** Bis(*endo*-norbornylcyclopentadienyl)-eisen (II)
- 148** Adamantylcyclopentadienyl-tricarbonyl-methyl-molybdän
- 149** Bis(adamantylcyclopentadienyl)-eisen (II)
- 172** Bonniequaryl-cyclopentadienyl-tricarbonyl-methyl-molybdän
- 173** Bis(bonniequaryl-cyclopentadienyl)-eisen (II)
- 181** Bonniequaryl-cyclopentadienyl-pentamethylcyclopentadienyl-titandichlorid
- 182** Bonniequaryl-cyclopentadienyl-cyclopentadienyl-zirkoniumdichlorid
- 183** Cyclopentadienyl-isocamphylcyclopentadienyl-zirkoniumdichlorid
- 184** Bis(bonniequaryl-cyclopentadienyl)-titandichlorid
- 185** Bis(bonniequaryl-cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid
- ohne
Nummer Bis(isocamphylcyclopentadienyl)-eisen (II)
- ohne
Nummer Bis(isobornylcyclopentadienyl)-eisen (II)

1	Einleitung	1
1.1	Hinführung zum Thema	1
1.1.1	Enantioselektive Katalyse mit Metallkomplexen – ein kurzer historischer Überblick	1
1.1.2	Das Cyclopentadien im Metallkomplex wird für die Katalyse entdeckt	3
1.2	Klassifizierung von chiralen Komplexen und Liganden	4
1.2.1	Betrachtungen chiraler Komplexe	4
1.2.2	Von der Natur chiraler Verbindungen	5
1.2.3	Sinnvolle Einteilung von Liganden als Komplexbausteine	7
1.3	Zur Darstellung chiraler Cyclopentadiene	8
1.3.1	Molekülbausteine aus dem <i>chiral pool</i>	9
1.3.2	Synthesen chiraler Cyclopentadiene	11
1.3.2.1	Das monosubstituierte Cyclopentadien	11
1.3.2.2	Substituierte Indene	18
1.3.2.3	Eine kleine Auswahl an annelierten Derivaten	21
1.3.2.4	Chirale, verbrückte Ligandsysteme – einige wichtige Vertreter	24
1.4	Optisch aktive Metallkomplexe und Aspekte zu ihrer Anwendung in der enantioselektiven Katalyse	26
1.4.1	Metallkomplexe mit monosubstituierten Cyclopentadienyl-Liganden	26
1.4.2	Metallkomplexe mit mehrfachsubstituierten Cyclopentadienyl-Liganden	30
1.4.3	Komplexe mit substituierten Indenylliganden	33
2	Problemstellung	39
3	Eigene Ergebnisse	41
3.1	Synthese und Charakterisierung neuer, chiraler Cyclopentadienyl-Liganden mit Edukten aus dem <i>chiral pool</i>	41
3.1.1	Synthesepotential von Fulvenen zur Darstellung optisch aktiver Cyclopentadienyl-Liganden ...	41
3.1.1.1	Darstellung und Reaktivität von Bornylidencyclopentadien 43	41
3.1.1.2	Möglichkeiten zur Synthese von substituierten Alkylidencyclopentadienen – gescheiterte Versuche	50
3.1.2	Optisch aktive Cyclopentadiene durch Substitution – Erforschung geeigneter Edukte für das Bornylsystem	52
3.1.2.1	<i>Endo</i>-Borneol, <i>endo</i>-Bornyltosylat, <i>endo</i>- und <i>exo</i>-Bornylchlorid - Synthese und erste Untersuchungen der Reaktivität	52
3.1.2.2	Neue Synthese für <i>exo</i>-Bornylchlorid 115	60
3.1.2.3	Übertragung der Erkenntnisse auf <i>exo</i>-Bornylbromid 117	67
3.1.2.4	Trennung der diastereomeren chiralen Cyclopentadiene	69
3.1.2.5	Gaschromatographische Untersuchungen zu den freien Cyclopentadienen	71
3.1.2.6	Typisches NMR-Spektrum eines metallierten chiralen Cyclopentadiens	73
3.1.2.7	Charakterisierung der neuen chiralen Liganden – Neue Komplexe und röntgenstrukturanalytische Untersuchungen	74

3.1.2.8	Mechanistische Überlegungen	85
3.1.3	Ligandsynthese mittels Ultraschall	103
3.1.4	Die Methode zur Nukleophilen Substitution mit Alkylhalogenid und Cyclopentadienylmagnesiumchlorid-Etherat in Toluol	109
3.1.4.1	Darstellung von Norbornylcyclopentadienen	109
3.1.4.2	Darstellung und Charakterisierung von Adamantylcyclopentadien 143	115
3.1.5	Weitere optisch aktive Cyclopentadiene durch Substitution – Erforschung geeigneter Edukte für das Fenchylsystem und Reaktivitätsstudien	122
3.1.5.1	Erforschung geeigneter Edukte und erste Reaktivitätsstudien	123
3.1.5.2	Das NMR-Spektrum des Lithium-Salzes eines neuen Cyclopentadiens	129
3.1.5.3	Charakterisierung eines neuen, optisch aktiven Cyclopentadiens	130
3.1.5.4	Ein neuer Trivialname im Bereich der optisch aktiven Cyclopentadiene	136
3.1.5.5	Mechanistische Überlegungen	137
3.1.5.6	Eine effektive Trennmethode der diastereomeren Liganden – Trennung im Multigramm-Maßstab	140
3.1.5.7	<i>exo</i>-Fenchylbromid 180 – Vorstellung einer neuen Synthese	141
3.1.5.8	Exkurs: Fenchylchlorid 114 und Fenchyliodid	151
3.1.5.9	Ligandsynthese mit <i>exo</i>-Fenchylbromid 180	152
3.2	Neue optisch aktive Komplexe	155
3.2.1	Bonniequaryl-cyclopentadienyl-pentamethylcyclopentadienyl-titandichlorid 181	155
3.2.2	Bonniequaryl-cyclopentadienyl-cyclopentadienyl-zirkoniumdichlorid 182	160
3.2.3	Isocamphylycyclopentadienyl-cyclopentadienyl-zirkoniumdichlorid 183	165
3.2.4	Bis(bonniequaryl-cyclopentadienyl)-titandichlorid 184	167
3.2.5	Bis(bonniequaryl-cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid 185	171
3.2.6	Erste Katalyseexperimente	174
4	Experimenteller Teil	179
4.1	Analysenmethoden und Analysengeräte	179
4.2	Ausgangsverbindungen	180
4.2.1	Funktionalisierte Bornylderivate	180
4.2.2	Darstellung von Cyclopentadienylmagnesiumchlorid-Etherat	181
4.2.3	THF-Addukte der Magnesiumhalogenide	182
4.2.4	1,2-Disubstituierte Cyclopentadiene	182
4.3	Versuchsbeschreibungen zu den Ligandsynthesen und neuen Edukten	183
4.3.1	5-(1,7,7-Trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-yliden)cyclopentadien 43	183
4.3.2	Neue Cyclopentadiene durch Hydridaddition an 43	186
4.3.3	Synthese und Metallierung des Gemisches von Isobornylcyclopentadien 122 und Isocamphylycyclopentadien 123	187
4.3.4	Neue Synthese für Isobornylchlorid 115	188
4.3.5	<i>exo</i> -Bornylbromid 117	189
4.3.6	Trennung der diastereomeren Lithium-Salze von 122 und 123	190
4.3.7	<i>exo</i> - und <i>endo</i> -Norbornylcyclopentadien 141 und 142	191

4.3.7.1	<i>exo</i>-Norbornylcyclopentadien 141	191
4.3.7.2	<i>endo</i>-Norbornylcyclopentadien 142	191
4.3.8	Adamantylcyclopentadien 143	192
4.3.9	<i>endo</i> -Fenchyltosylat 154	193
4.3.10	<i>exo</i> -Fenchylbromid 180	194
4.3.11	Synthese und Metallierung der Cyclopentadiene der Fenchylreihe ausgehend von Fenchyltosylat 154	195
4.3.12	Synthese und Metallierung der Cyclopentadiene der Fenchylreihe ausgehend von Fenchylbromid 180	195
4.3.13	Gewinnung von Bonniequaryl-cyclopentadienyl-Lithium 171-Li	197
4.4	Eisen- und Molybdänkomplexe	197
4.4.1	Bis(isobornylcyclopentadienyl)-eisen(II)	198
4.4.2	Bis(isocamphylcyclopentadienyl)-eisen(II)	199
4.4.3	Bis(bonniequaryl-cyclopentadienyl)-eisen(II) 173	199
4.4.4	Bis(<i>exo</i> -norbornylcyclopentadienyl)-eisen(II) 139	200
4.4.5	Bis(<i>endo</i> -norbornylcyclopentadienyl)-eisen(II) 140	200
4.4.6	Bis(adamantylcyclopentadienyl)-eisen(II) 149	200
4.4.7	Isobornylcyclopentadienyl-tricarbonylmethyl-molybdän 118	201
4.4.8	Isocamphylcyclopentadienyl-tricarbonylmethyl-molybdän 119	202
4.4.9	Bonniequaryl-cyclopentadienyl-tricarbonylmethyl-molybdän 172	202
4.4.10	Adamantylcyclopentadienyl-tricarbonylmethyl-molybdän 148	203
4.5	Darstellungen von optisch aktiven Komplexen des Titans und Zirkoniums	203
4.5.1	Bonniequaryl-cyclopentadienyl-pentamethylcyclopentadienyl-titandichlorid 181	203
4.5.2	Bonniequaryl-cyclopentadienyl-cyclopentadienyl-zirkoniumdichlorid 182	204
4.5.3	Cyclopentadienyl-isocamphylcyclopentadienyl-zirkoniumdichlorid 183	205
4.5.4	Bis(bonniequaryl-cyclopentadienyl)-titandichlorid 184	205
4.5.5	Bis(bonniequaryl-cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid 185	206
4.5.6	Katalytische Hydrierung von Phenylbuten 4 mit Titankomplex 184	207
5	Zusammenfassung und Ausblick	208
5.1	Zusammenfassung	208
5.2	Ausblick	211
6	Literaturverzeichnis	215
7	Anhang	220
8	Dank	250
9	Lebenslauf	251

1 Einleitung

1.1 Hinführung zum Thema

1.1.1 Enantioselektive Katalyse mit Metallkomplexen – ein kurzer historischer Überblick

In einer Ausgabe der Zeitschrift „Angewandte Chemie“ des Jahres 1968 kann man einer Arbeitsvorschrift eines Artikels folgendes Rezept entnehmen¹:

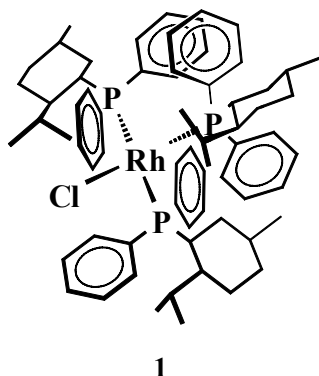
„Zu einer Lösung von $0,5 \cdot 10^{-4}$ mol $[\text{Rh}-(1,5\text{-C}_6\text{H}_{10})\text{Cl}]_2$ in 20 ml Benzol wird in einer Schüttelente $2,2 \cdot 10^{-4}$ mol (S)-(+)-Methyl-phenyl-n-propyl-phosphin unter Wasserstoff zugesetzt. In die homogene gelborangefarbige Lösung werden danach 10^{-2} mol Olefin eingespritzt. Die Reaktion, die 6 bis 8 Stunden dauert, wird gaschromatographisch überwacht. ...“

Dieses Zitat beschreibt die Präparation eines optisch aktiven Rhodium-Komplexes und die anschließende Durchführung eines Katalyseexperimentes. Es handelt sich um die asymmetrische, katalytische Hydrierung eines prochiralen Olefins. Die Autoren, die dem Institut für organische Chemie der Universität in Mainz angehören, dokumentieren dabei eine „optische Ausbeute“ von 7 bis 8 %.

Man kann in der Tat aus diesen wenigen Zeilen viele fachliche Bestrebungen von Chemikern des damaligen Jahrzehnts herauslesen. Von Katalyse im erweiterten, industriell anwendbaren Sinne sprach man schon seit Mitte der fünfziger Jahre, als *Ziegler* und *Natta* im Niederdruckverfahren Ethylen polymerisierten (Bem.: Katalytische Prozesse waren seit etwa 1830 bekannt; auch gab es schon lange industrielle Prozesse wie z.B. die Schwefelsäureherstellung im Kontaktverfahren oder das Haber-Bosch-Verfahren und etliche weitere Verfahren, die auf katalytisch vermittelte Reaktionen zurückgriffen.)². Doch nun prägte man schon den Begriff der asymmetrischen Katalyse und verwies auf die Besonderheit des homogenkatalytischen Verfahrens. Als wesentlichste Neuerung jedoch galt die metallkomplexvermittelte organische Reaktion, wobei dem Metall Rhodium in der Katalyse eine besondere Bedeutung zukam. Der wichtige Wendepunkt in der Chemie, insbesondere der organischen Chemie mit ihren vielfältigen Synthesen, war also die Bemühung, chemische Reaktionen durch Metallkomplexe zu katalysieren. Dieser Umbruch läßt sich historisch fest verankern, denn man verbindet mit dieser Entwicklung direkt die Entdeckung eines wichtigen Komplexes, welcher manchmal als *Wilkinson-Katalysator* bezeichnet wird.

Im Jahre 1965 wurde mit dieser Rhodiumverbindung $[(PPh_3)_3RhCl]$ der erste in homogener Phase anwendbare Hydrierkatalysator gefunden³. Von nun an war ein Katalysekonzept vorhanden, auf das in unzähligen, weiteren Experimenten zurückgegriffen wurde. So auch natürlich in dem oben zitierten Rezept aus dem Jahre 1968. Der dort verwendete Komplex ist dem *Wilkinson*-Katalysator sehr ähnlich, enthält jedoch statt des Triphenylphosphans optisch aktive Phosphanliganden. Der beschriebene Rhodium-Komplex ist demnach optisch aktiv. Die Chiralität ist bedingt durch die asymmetrischen Phosphoratome.

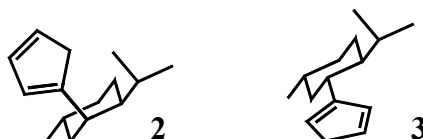
Man war bemüht, die enantioselektive Katalyse zur Blüte kommen zu lassen und spendete im Zuge der Weiterentwicklung der Komplexe der Ligandsynthese größere Aufmerksamkeit. Wenige Jahre nach 1968 versuchte man, optische Aktivität auf einfachere Weise in einen Komplex einzuführen. Dabei kamen tertiäre Phosphanliganden zum Einsatz, deren Chiralität und optische Aktivität in asymmetrischen Kohlenstoffatomen begründet lag. Im genannten Fall bediente man sich bei der Synthese der Phosphane eines Bausteines aus dem *chiral pool*. Ein Beispiel hierfür stellt der chirale Rhodiumkomplex **1** dar. Der optisch aktive Komplex wurde bei der asymmetrischen Reduktion der Methylzimtsäure verwendet⁴.



Im Rahmen der weiteren Forschung zeichnete sich rasch deutlich ab, daß der Ligandsynthese als Bindeglied zur Präparation der Komplexe stets eine große Bedeutung zukam. Dabei versuchte man nunmehr auch aus ökonomischen Gründen von der Natur bereits gelieferte, optisch aktive Synthesebausteine in die Entwicklung neuer Liganden mit einfließen zu lassen. Diesem Bestreben folgten auch auch *Kagan* und *Cesarotti* mit der Synthese völlig neuartiger optisch aktiver Liganden.

1.1.2 Das Cyclopentadien im Metallkomplex wird für die Katalyse entdeckt

Im Jahre 1978 publizierten *Kagan* und *Cesarotti* die Synthese zweier chiraler Cyclopentadiene⁵. Neomenthylcyclopentadien **2** und Menthylcyclopentadien **3** konnten in moderaten Ausbeuten über eine bimolekulare Substitutionsreaktion der beiden diastereomeren Tosylate des Menthols mit Cyclopentadieniden erzeugt werden. Die Verbindungen **2** und **3** waren insofern neuartig, als sich deren optische Aktivität von einem chiralen Substituenten am Cyclopentadien ableitete.



Es war demnach möglich, die Vielfalt an Übergangsmetallen durch die Komplexierung mit chiralem Cyclopentadien für die Katalyse nutzbar zu machen. So sollte nun eine Brücke geschlagen werden von den äußerst teuren Metallen Rhodium und Iridium zu kostengünstigeren Vertretern.

Der Veröffentlichung eines Experimentes aus dem Jahre 1979 in der Zeitschrift „Angewandte Chemie“ kommt nun besondere Bedeutung zu. *Kagan* und *Cesarotti* publizierten die erste homogene, asymmetrische Synthese mit Komplexen, die chirale Alkylcyclopentadienyl-Liganden tragen⁶. Diese asymmetrische Hydrierung von 2-Phenyl-1-buten **4** kann somit als historisches Experiment betrachtet werden, weil erstmals eine völlig neue Klasse von Metallkomplexen zur Durchführung eines bekannten Katalyseexperimentes benutzt wurde.

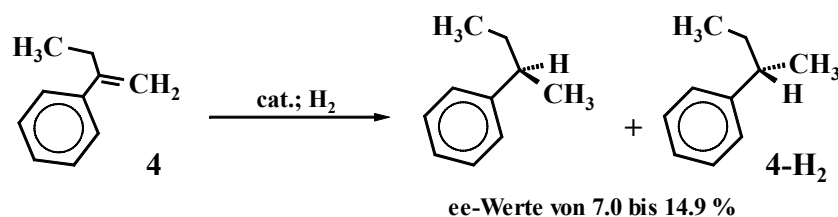
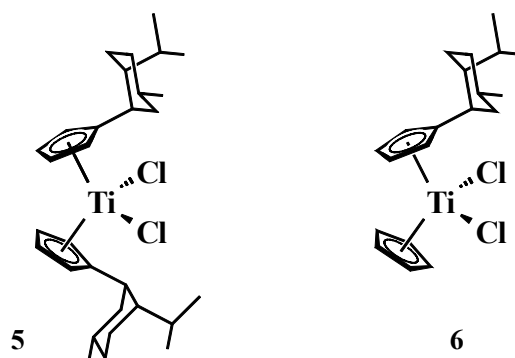


Abbildung 1: Asymmetrische Hydrierung von 2-Phenyl-1-buten **4**

Es wird über Enantiomerenüberschußwerte von 7 bis 14,9 % berichtet. Diese ee-Werte entsprechen also in etwa den Werten, die -wie oben angeführt- durch Katalysereaktionen mit Metallkomplexen, die chirale Phosphane als Liganden tragen, gefunden werden.

Die verwendeten Komplexe sind Verbindungen des Titans mit einem oder zwei optisch aktiven Liganden wie z.B. Bis(menthylcyclopentadienyl)titan dichlorid **5** oder auch (Menthylcyclopentadienyl)(cyclopentadienyl)titan dichlorid **6**.



Die geschilderte Darstellung der neuen Katalysatoren (bzw. Katalysatorvorstufen, da eine Aktivierung notwendig ist; dieser Cokatalysator wird als „Red-Al“ bezeichnet und besitzt die Zusammensetzung $[\text{Li}(\text{H}_2\text{Al}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2)]$) und schließlich die Präsentation eines gewöhnlichen, bekannten Katalyseexperimentes, katalysiert durch ungewöhnliche, neuartige Komplexe stellte die Geburtsstunde für eine neue Forschungsrichtung in der metallorganischen Chemie dar. Von nun an begann eine rege Forschung in der Entwicklung neuer, chiraler, vom Cyclopentadien abgeleiteter Liganden zur Synthese attraktiver Komplexe für die asymmetrische Katalyse.

1.2 Klassifizierung von chiralen Komplexen und Liganden

1.2.1 Betrachtungen chiraler Komplexe

Die Chiralität von Metallkomplexen (und natürlich auch von anderen Verbindungen) ist auf das Vorhandensein eines oder mehrerer asymmetrischer Zentren zurückzuführen. Nun ist es bei Metallkomplexen von Interesse, wo sich das oder die asymmetrischen Zentren befinden. Man diskutiert demnach Chiralität, die sich vom Liganden ableitet (Typ I) und Chiralität aufgrund eines von achiralen Liganden asymmetrisch umgebenen Metall-Zentralatoms (Typ II). Die in Kapitel 1.1 erwähnten Komplexe gehören nach dieser Einteilung zu den hier sogenannten „Typ I-Komplexen“.

Sowohl beim Rhodium-Komplex **1** als auch beim Titan-Komplex **5** leitet sich die Chiralität von im Liganden vorhandenen asymmetrischen Kohlenstoffatomen ab. Bei den besprochenen Komplexen liegen unterschiedliche Ligandensysteme vor (Phosphan, Cyclopentadien).

Im folgenden sollen nur noch Cyclopentadienyl-Metall-Komplexe bzw. auf Cyclopentadien basierende Liganden Beachtung finden. Eine Klassifizierung⁷ von chiralen Metall-Komplexen könnte eine wie folgt beschriebene Form annehmen.

Typ I	Typ II	Typ III
ligandabhängige Chiralität	Chiralitätszentrum am Metall	Kombination aus Typ I /II
<i>ein chiraler oder prochiraler Ligand koordiniert am Zentralmetall</i>	<i>asymmetrische Anordnung achiraler Liganden um ein nichtstereogenes Metallatom als Zentrum</i>	<i>das asymmetrisch substituierte Metallzentrum trägt einen chiralen bzw. prochiralen Cp-Liganden.</i>

Die meisten Komplexe gehören zweifelsohne der Kategorie „Typ I“ an. Die gegebene Klassifizierung soll anhand einiger Beispiele (Komplexe **6** bis **9**) illustriert werden. Komplex **6**⁸ und **7**⁹ sind Typ I-Komplexe, weil das Metallatom kein Chiralitätszentrum besitzt.

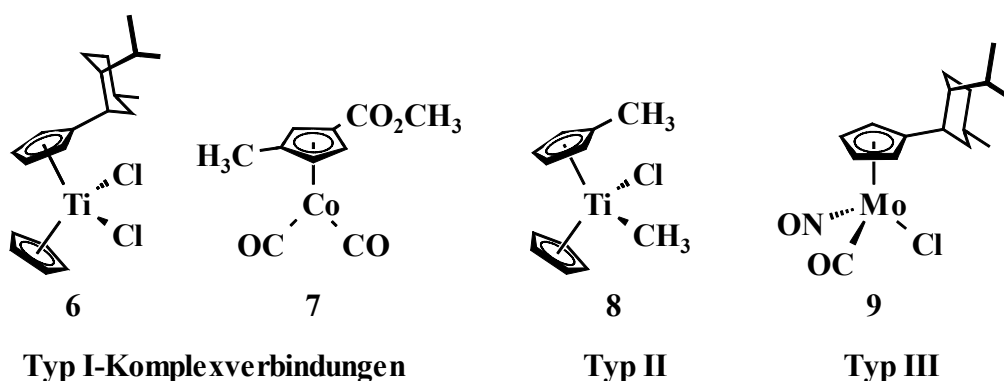
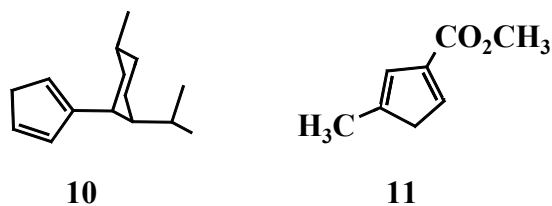


Abbildung 2: Beispiele für Typ I-, Typ II- und Typ III-Komplexverbindungen

Verbindung **8**¹⁰ besitzt ein Chiralitätszentrum am Titan und Verbindung **9**¹¹ hat sowohl ein asymmetrisch substituiertes Molybdänatom als auch einen chiralen Menthylrest in der Ligandsphäre. Das folgende Kapitel soll der besonderen Rolle des Liganden in einem chiralen Komplex gewidmet sein. Liganden, die nach der Komplexbildung einen Komplex zu einer chiralen Verbindung machen, können unterschiedliche Eigenschaften hinsichtlich ihrer Symmetrie besitzen.

1.2.2 Von der Natur chiraler Verbindungen

Es ist augenscheinlich, daß die genannten Komplexe **6** und **7** zwar chiral sind, aber die Natur der Liganden eine andere ist. Betrachtet man die nichtkomplexbildende Spezies **10** und **11**, so wird der Unterschied der beiden substituierten Cyclopentadiene bei einer möglichen tautomeren Form deutlich : Ligand **11** ist nicht chiral, sondern prochiral.



Verbindung **11** wird erst durch eine Metallierung chiral und dabei hängen die absoluten Konfigurationen der substituierten Cyclopentadienyl-Kohlenstoffatome noch davon ab, auf welcher Seite des C₅-Ringes sich das Metall nach der Metallierung bzw. Komplexierung befinden wird. Diese Dinge muß man bei Verbindung **10** nicht beachten, dort sind die absoluten Konfigurationen der asymmetrischen Kohlenstoffatome im exocyclischen C₆-Ring fest verankert. Es erscheint also sinnvoll, die unterschiedlichen Ligandtypen, die zu den Komplexen des „Typ I“ gehören, ebenfalls in verschiedene Arten einzuteilen.

Aus der Einteilung der Komplexe ist dem Unterpunkt „Typ I“ für ligandabhängige Chiralität zu entnehmen, daß in diesem Falle chirale bzw. prochirale Liganden am Metall koordinieren. Von prochiralen Verbindungen ist nun bekannt, daß sie durch chemische Veränderung in chirale Verbindungen übergeführt werden können. Dabei ist zu beachten, daß bei nicht asymmetrischer Reaktionsführung das Produkt racemisch sein wird.

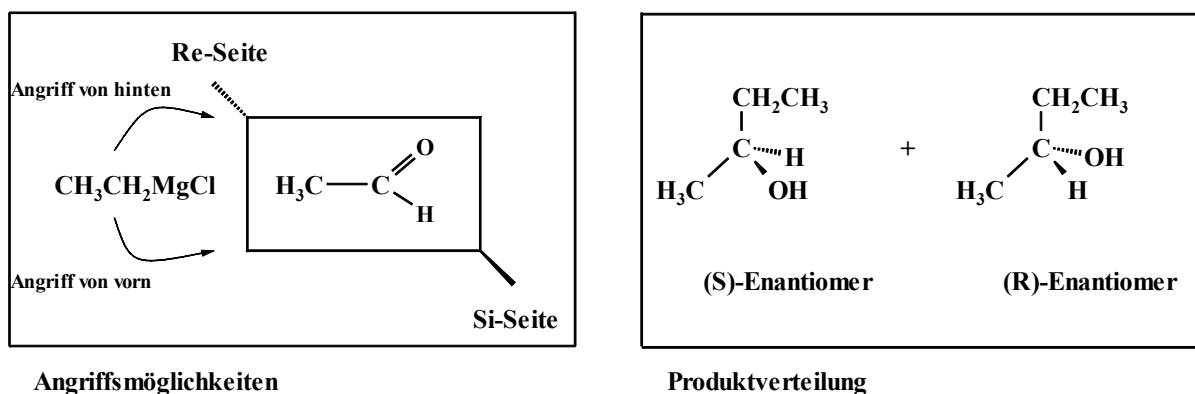
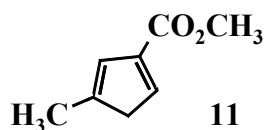


Abbildung 3: Derivatisierung eines prochiralen Eduktes zum Racemat

Wie in der Abbildung durch Aufzeigen einer Ebene angedeutet, handelt es sich bei Acetaldehyd um eine planare Verbindung und dadurch erklärt sich das Vorhandensein zweier verschiedener „Gesichter“ bzw. Seiten des Moleküls.

Man nennt diese auch Halbräume, die von der Ebene, die von CH₃, O und H aufgespannt wird, voneinander getrennt werden. In der Abbildung sind diese Seiten als Re- bzw. Si-Seite gekennzeichnet. Es macht also einen Unterschied im Produktmolekül, ob das Grignardreagenz von der Si- oder von der Re-Seite angreift. Das Produkt wird jeweils anders konfiguriert sein. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Halbräume in einer

„verwandtschaftlichen Beziehung“ stehen: sie können durch eine Spiegeloperation ineinander übergeführt werden, sie sind einander *enantiotop*.



Stellt man sich die Cyclopentadienyleinheit bei Verbindung **11** planar vor (Cyclopentadienid), so treffen die oben gemachten Aussagen auch auf dieses Cyclopentadien zu. Seine Halbräume sind *enantiotop*. Bei Verbindung **10** liegen identische Seiten vor, da der asymmetrische Rest um die C/C-Einfachbindung drehbar ist.

1.2.3 Sinnvolle Einteilung von Liganden als Komplexbausteine

Aufgrund der Art der Beziehung beider Halbräume von Cyclopentadieniden kann nun eine Einteilung in Ligandklassen vorgenommen werden⁷. Man unterscheidet homotope, *enantiotope* und *diastereotope* Cyclopentadienylliganden. Folgende Zusammenstellung informiert über die angesprochenen Eigenschaften der verschiedenen Ligandtypen.

homotope Cp-Liganden	<i>enantiotope</i> Cp-Liganden	<i>diastereotope</i> Cp-Liganden
<i>identische Halbräume durch C₂-Symmetrieeoperation oder aufgrund freier Drehbarkeit eines einzelnen Substituenten</i>	<i>Halbräume lassen sich durch Spiegelung an einer Ebene ineinander überführen</i>	<i>keine Verwandtschaft der Halbräume aufgrund von Symmetrie</i>

Wie oben schon angedeutet, ergeben sich aus diesen Gegebenheiten Konsequenzen für die Metallierung bzw. Komplexierung dieser Cyclopentadienylliganden. Metalliert man einen homotopen Cp-Liganden, so wird ein einziges Stereoisomer gebildet.

Man erhält *Enantiomere*, wenn *enantiotope* Liganden metalliert werden und *Diastereomere*, wenn man *diastereotope* Liganden verwendet. Beispiele für verschiedene Ligandarten sind in der nachfolgenden Abbildung gegeben.

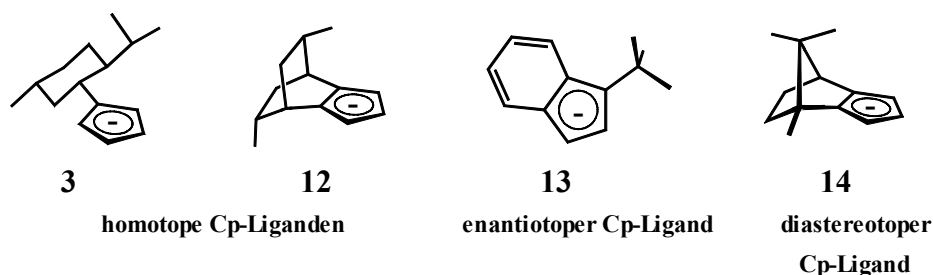


Abbildung 4: Beispiele für verschiedene Ligandklassen

Im Menthylcyclopentadien **3** trägt das Cyclopentadien einen chiralen Rest, der um die C-C-Einfachbindung frei drehbar ist. Diese Eigenschaft bewirkt, daß beide Halbräume des Cyclopentadienids identisch werden. Ähnlich liegt der Fall in Verbindung **12**¹², wo eine C₂-Symmetrieachse vorliegt. Das *tert*-Butyliden **13** liefert enantiomere Komplexe. Geradezu offensichtlich sind die Verhältnisse in Cyclopentadien **14**¹³. Es liegt keine freie Drehbarkeit vor und keine Symmetrieoperation erlaubt die Abbildung des Liganden auf sich selbst. Die Halbräume sind diastereotop.

1.3 Zur Darstellung chiraler Cyclopentadiene

An dieser Stelle sollen prinzipielle Synthesewege zu den unverbrückten und wenigen verbrückten Cyclopentadienylliganden beschrieben und erläutert werden. Besondere Aufmerksamkeit soll dabei den Liganden geschenkt werden, die ganz klassisch aus einem Cyclopentadienylfragment und einem optisch aktiven Fragment aus dem *chiral pool* bestehen.

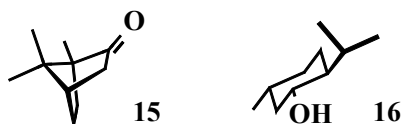
Zu den einfachst denkbaren Ligandsystemen gehören die monosubstituierten Cyclopentadiene oder auch einfach chiral substituierte Indene. Sie werden fast ausschließlich durch Nukleophile Substitution am funktionalisierten chiralen Fragment durch Cyclopentadienyl- oder Indenyl-Anionen generiert. Dieser Methode kommt große Bedeutung zu, weil sie ohne aufwändige Reaktionssequenzen auskommt. Meist können günstige und gut verfügbare Ausgangsstoffe verwendet werden.

Oftmals wird sogar eine mäßige Ausbeute in Kauf genommen, da etwa entstehende Nebenprodukte bei der Aufarbeitung keine Schwierigkeiten bereiten.

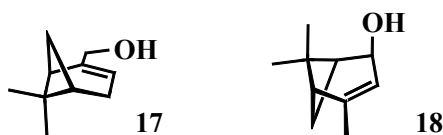
Weitere Methoden sind allesamt von komplexerer Natur, da oft mehrstufige Synthesen vorliegen, bei denen durch Ringschlußreaktionen das Cyclopentadienylfragment erst gebildet wird oder bei denen diffizile Reaktionssequenzen mit nicht-trivialen Reagenzien zu annellierten Ringsystemen führen. Gemeinsam ist jedoch vielen Strategien, von einem Ausgangsstoff zu profitieren, der die Chiralität oder optische Aktivität bereits mit sich bringt. Hierzu leistet die Natur einen wertvollen Beitrag, da sie etliche zur Synthese geeignete Verbindungen in den verschiedensten Pflanzen und auch Tieren zur Verfügung stellt. Einige Verbindungen aus dem *chiral pool*, die auch tatsächlich Eingang in die Synthese chiraler Cyclopentadiene gefunden haben, sollen im folgenden gezeigt werden.

1.3.1 Molekülbausteine aus dem *chiral pool*

Der wohl am häufigsten verwendete und in großer Menge verfügbare Vertreter ist der Campher **15**.

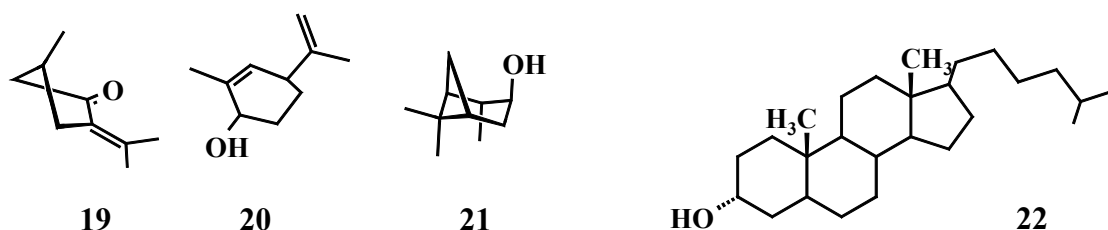


Man gewinnt diesen intensiv und charakteristisch riechenden, farblosen Feststoff durch Wasserdampfdestillation des zerkleinerten Holzes vom Campherbaum (*Cinnamomum camphora*; ein Lorbeergewächs). (-)-Menthol **16** (1R, 3S, 4S) ist Hauptbestandteil des Pfefferminzöls aus der Pfefferminze (*Mentha piperita*).



Ein interessantes etherisches Öl („Myrtenöl“), das vorzugsweise in Frankreich aus den Blättern und Zweigen von *Myrtus communis* gewonnen wird und auch zu Heilzwecken verwendet wird, zeigt eine komplexe Zusammensetzung. Hauptbestandteile des intensiv riechenden, grünlichen Öls sind Limonen, Linalool, α -Pinen und Cineol, aber man findet auch den wohlriechenden Alkohol Myrtenol **17**.

Terpentinöl (Kiefernöl; meist gewonnen aus *Pinus palustris*) enthält Verbenol **18**, das auch ein Teil des Aggregations-Pheromones des Nadelholz-Borkenkäfers darstellt. Im europäischen Poleiöl (aus *Mentha pulegium*) findet man (+)-Pulegon **19**. Carvon **20** ist ein Hauptbestandteil des Kümmelöls (*Carum carvi*).



Weiterhin sei noch das zu den Pinanen zählende (+)-Isopinocampheol **21** und Cholesterin **22** als Beispiel tierischer Herkunft genannt, das auch in allen Organen des menschlichen Organismus vorkommt². Cholesterin **22** wurde in der Synthese optisch aktiver Cyclopentadienylliganden zum Einsatz gebracht; es ist nicht aus Pflanzen gewinnbar, ist an dieser Stelle aber trotzdem als „*chiral pool*-Baustein“ angeführt worden.

Technisch erhält man Cholesterin durch alkoholisch-etherische Extraktion aus gepulverten Gallensteinen oder auch aus tierischem Rückenmark.

Die Verbindungen **16**, **19** und **20** zählt man zu den Cyclohexan-Monoterpenen. Sie leiten sich vom meta- (**20**) bzw para-Menthan (**16**, **19**) ab.

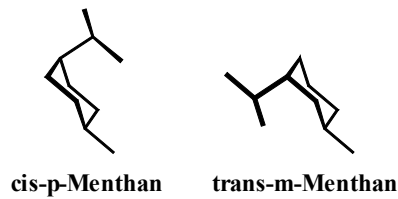


Abbildung 5: Grundstrukturen der Cyclohexan-Monoterpene

Von den vier Enantiomerenpaaren des p-Mentan-3-ols hat das oben genannte (-)-Menthol die größte Bedeutung (die Konfigurationen sind (1R, 3R, 4S)). (+)-Neomenthol **23** findet sich im japanischen Pfefferminzöl.

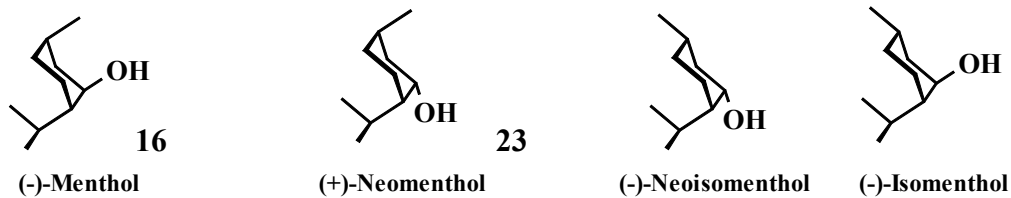


Abbildung 6: Diastereomere Menthole (jeweils ein Enantiomer ist dargestellt)

Die Terpene **15**, **17**, **18** sowie **21** gehören zu der Klasse von „Bicyclischen Monoterpenen“. Die dargestellten Vertreter sind Beispiele für Terpene, die sich von Pinan- bzw. Camphan-Grundstrukturen ableiten.

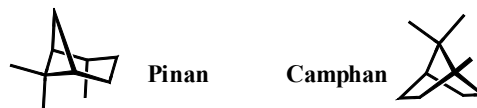


Abbildung 7: Grundstrukturen der bicyclischen Monoterpene

Sowohl Pinane wie auch Camphane werden aus Gehölzen gewonnen. Camphane natürlicher Herkunft sind die Borneole und Campher **15** selbst¹⁴.

1.3.2 Synthesen chiraler Cyclopentadiene

1.3.2.1 Das monosubstituierte Cyclopentadien

Bei der Darstellung der chiral monosubstituierten Cyclopentadiene sind zwei Synthesestrategien von prinzipiellem Interesse. Die Gewinnung der gewünschten Zielverbindungen kann über die Nukleophile Substitution oder die Addition ausgesuchter Reagenzien an Pentafulvene erfolgen. Im folgenden sollen die wichtigsten Vertreter dieser Klasse weitestgehend in chronologischer Ordnung vorgestellt werden.

Das weitaus am häufigsten angewendete Konzept verfährt nach einer Synthesestrategie, die ursprünglich von *Kagan* beschrieben wurde⁵. Es handelt sich hierbei um eine Nukleophile Substitution zweiter Ordnung, wonach ein Cyclopentadienyl-Anion (vorwiegende Verwendung des Natrium-Salzes der Cyclopentadiene) als Nukleophil eine Tosylatgruppe als gute Abgangsgruppe am Mentholfragment unter C/C-Knüpfung verdrängt. Die Reaktionführung erfolgt in THF. Da ein strenger S_N2-Mechanismus befolgt wird, ist die Reaktion stereoselektiv, die Substitution erfolgt also unter Inversion am Reaktionszentrum.

Durch NMR-spektroskopische Befunde konnte gezeigt werden, daß das jeweilige andere Diastereomer nicht gebildet wurde. Auf diese Weise sind Neomenthyl- **2** bzw. Menthylcyclopentadien **3** in 31.5 % bzw. 24.3 % Ausbeute erzeugbar.

Sowohl (-)-Menthol **16** als auch (+)-Neomenthol **23** sind durch Umsetzung mit para-Toluolsulfonylchlorid in Pyridin in das entsprechende Tosylat überführbar, das mit Natriumcyclopentadienid zu den substituierten Cyclopentadienen abreagiert. Die dabei ebenfalls ablaufende Nebenreaktion ist dominant und liefert das Eliminierungsprodukt.

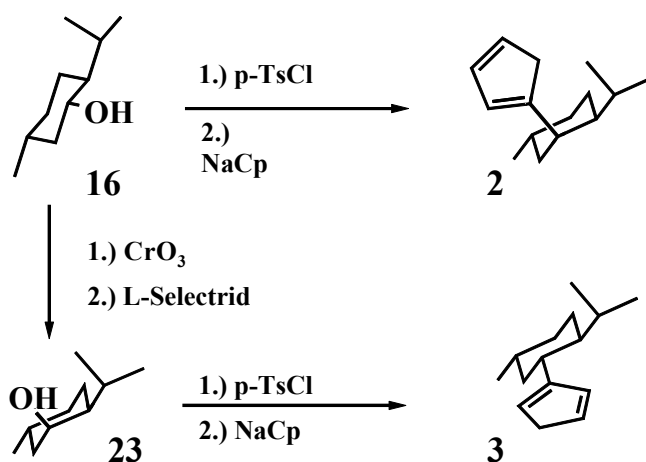


Abbildung 8: Synthese der Menthylcyclopentadiene nach *Kagan*

Die Epimerisierung von (-)-Menthol **16** kann in einer einfachen Reaktionssequenz verwirklicht werden, indem nach der Oxidation zum Keton mit Lithium-tri-*sec.*-butylborhydrid diastereoselektiv zu **23** umgesetzt wird.

Bis zum heutigen Tage hat diese Synthesemethode große Bedeutung behalten. Die beschriebene „Tosylatmethode“ von *Kagan* zur Generierung chiraler Cyclopentadiene ist unzählige Male zitiert worden und auch ist der Menthylrest als Baustein aus dem *chiral pool* zur Darstellung chiraler Übergangsmetallkomplexe aktuell geblieben. Trotz zahlloser Anstrengungen zur effektiven Darstellung interessanter optisch aktiver Liganden nach dem Vorbild des Menthylcyclopentadiens, sind die oben beschriebenen Liganden bis heute in vielerlei Hinsicht konkurrenzlos geblieben. Der Menthylrest ist bis heute praktisch der einzige optisch aktive Rest aus dem *chiral pool*, dem bei der Ligandsynthese und Verwendung als Komplexbaustein Bedeutung zukommt.

Eine weitere Methode zur Darstellung von chiralen Cyclopentadienen, die ebenfalls Anwendung gefunden hat, jedoch eine weitaus geringere Bedeutung besitzt, ist die Verwendung von Pentafulvenen als Ausgangsstoff. Es besteht die Möglichkeit durch Hydridaddition oder durch Addition metallorganischer Reagenzien zum Cyclopentadien reagieren zu lassen. Ein frühes Beispiel einer solchen Addition liefert *Leblanc* mit der Umsetzung von Methyl-phenyl-fulven **24** mit Lithiumaluminiumhydrid in Diethylether. Das optisch aktive Cyclopentadienid **25-Li** wurde durch Reduktion in Gegenwart eines optisch aktiven Hilfsstoffes synthetisiert¹⁵.

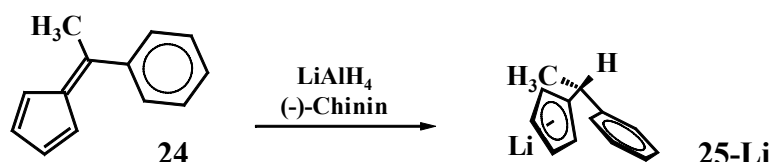


Abbildung 9: Asymmetrische Hydridaddition an ein Pentafulven **24**

Neben einer geringen Ausbeute wurde auch nur eine optische Reinheit von weniger als 20 % erreicht. Solche Hydridadditionen können auch durchaus effektiver sein. In späteren Jahren wurde gezeigt, daß Isobutyllithium via β -Hydridaddition in 60 % Ausbeute Fulven **26** reduzieren kann¹⁶.

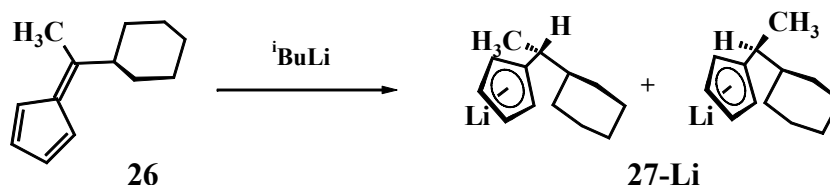


Abbildung 10: Umsetzung eines Pentafulvens **26** mit Isobutyllithium

In diesem Fall ist das Produkt jedoch racemischer Natur. Es gibt aber eine ganze Reihe an diastereoselektiven Additionen, von denen eine wichtige Reaktion zu einem späteren Zeitpunkt in diesem Kapitel vorgestellt werden soll.

Substitutionsreaktionen können auch übergangsmetallvermittelt ablaufen. Im Jahre 1980 wurde die Umsetzung allylischer Acetate mit Natriumcyclopentadienid beschrieben¹⁷.

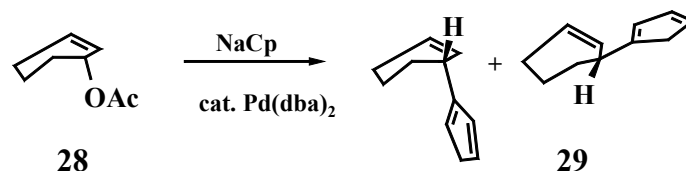
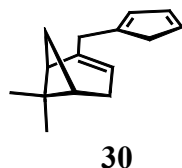


Abbildung 11: Palladiumvermittelte Substitution am Allylacetat 28

Palladium(0) katalysiert diese nicht stereospezifisch funktionierende Substitution. Die Ausbeute beträgt rund 40 %.

Das Edukt kann bei diesem Synthesekonzept allerdings auch so gewählt werden, daß das Zielmolekül optisch aktiv wird, so wie man es bei Verbindung 30 findet.



Dieses Molekül konnte ausgehend von Myrtenylacetat dargestellt werden. Die Autoren zitieren in ihrer Veröffentlichung *Kagan* und weisen auf den Nutzen chiraler Cyclopentadiene für die Präparation chiraler Komplexe zur asymmetrischen Katalyse hin. Jedoch fand Verbindung 30 keinen Eingang in die asymmetrisch katalysierten Reaktionen, vermutlich weil sie geometrische Gegebenheiten aufweist, die für die Ansprüche an optisch aktive Katalysatoren auf Cyclopentadien-Basis nicht genügen. So befinden sich beispielsweise die beiden chiralen Kohlenstoffatome des Myrtenylcyclopentadiens 30 in relativ weiter Entfernung zum Cyclopentadienyl-Fünfring und das Gesamt-Ligandsystem ist durch das Vorhandensein einer Methylengruppierung als Brückenfragment zwischen metallkomplexierendem Cp-Baustein und chiraalem Rahmenfragment als nicht-starr anzusehen.

Das bedeutet im Wesentlichen, daß sich der Myrtenylrest in einem potentiellen Metallkomplex zur asymmetrischen Katalyse mit großer Wahrscheinlichkeit ähnlich wie ein achiraler Rest verhalten würde. Nach 1980 stagnierte die Weiterentwicklung der chiralen Cyclopentadiene.

Schließlich wurde die Problematik 1988 von *Halterman* und *Vollhardt* wieder aufgegriffen, indem der bereits bekannte Menthylrest im Design eine kleine Veränderung erfuhr¹⁸.

Ein neuer, optisch aktiver Ligand wurde produziert, der nunmehr Phenylmenthylcyclopentadien **31** hieß.

**31**

Die Autoren beschreiben die Synthese eines „sperrigen“ Liganden. Im Design des Liganden wurde berücksichtigt, daß die Umgebung des Metalls in einem Komplex, der für die asymmetrische Katalyse genutzt werden soll, größtmögliche Starrheit und auch hohe Asymmetrie aufweisen sollte. Sperrige Reste suchen sich im Komplex Vorzugsorientierungen, die für eine weitgehend konstante Geometrie sorgen.

Das für die Synthese benötigte Phenylneomenthol **33** konnte ausgehend von Pulegon **19** dargestellt werden¹⁹. Eine Kupfer(I)-vermittelte Addition des Phenylgrignards an **19** liefert in guten Ausbeuten das Phenylmenthon **32**.

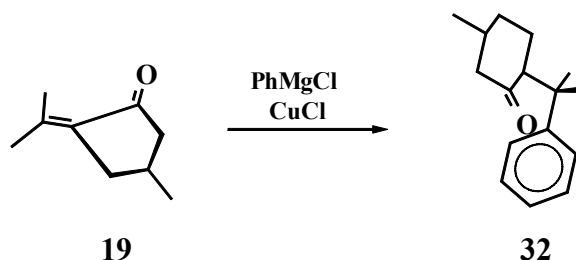


Abbildung 12: Kupfer(I)-vermittelte Addition eines Grignards an eine nicht aktivierte Doppelbindung

Die nachfolgende asymmetrische Reduktion mittels L-Selectrid führt schließlich zum Phenylneomenthol **33**.

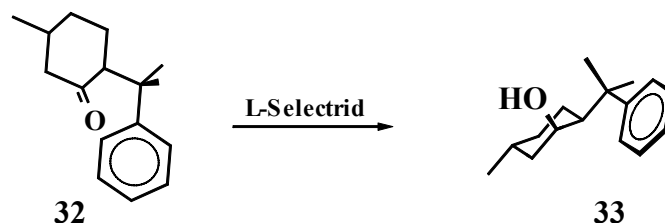


Abbildung 13: Asymmetrische Konversion eines Ketons **32** zum optisch aktiven Alkohol **33**

Von Verbindung **33** konnte jedoch nicht das entsprechende Tosylat hergestellt werden. Das schlankere Methansulfonylchlorid regierte jedoch mit Phenylneomenthol **33** zum

entsprechenden Mesylat. Das Mesylat reagiert in analoger Weise zum Tosylat mit Cyclopentadienylnatrium in siedendem THF zum Substitutionsprodukt **31** ab.

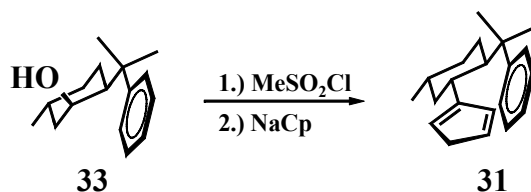
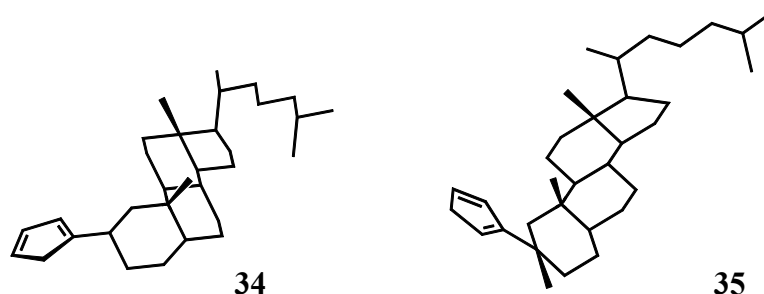


Abbildung 14: Darstellung von Phenylmenthylcyclopentadien **31**

Die Sperrigkeit von **31** äußert sich schon in der Tatsache, daß das entsprechend zum phenylsubstituierten Menthylcyclopentadien **31** anders konfigurierte Neomenthylcyclopentadien nicht darstellbar war. Im Falle dieser versuchten Umsetzung erhielt man nur das Eliminierungsprodukt.

Offenbar gab die neueste Entwicklung auf dem Sektor „chirale Cyclopentadiene“ Anlaß, die Sperrigkeit der Substituenten noch zu erhöhen.

Am Inden schon bekannt (siehe späteres Kapitel²⁰), wurde 1994 am Cyclopentadien der Cholestanylrest eingeführt. Es entstanden zwei interessante, neuartige Ligandsysteme **34** und **35**²¹.



Inwieweit die Sperrigkeit gegenüber einem bereits bekannten Cyclopentadien tatsächlich erhöht wurde, ist nicht ganz klar. Der Cholestanylrest ist sicherlich von hohem Molekulargewicht, doch trägt er seinen sterischen Aufwand zu einem großen Teil in die entferntere Peripherie eines Metalls in einem Metallkomplex.

Der Zugang zu diesen Verbindungen in der Synthese entspricht den schon bekannten Strategien aus früheren Jahrzehnten. Kurz beschrieben, es wurde sowohl die „Tosylat-“ bzw. „Mesylat-“ als auch die „Fulvenmethode“ angewendet. Erstere Methode liefert das Derivat **34**, in dem der Cholestanylrest über ein sekundäres Kohlenstoffatom an die Cyclopentadienyleinheit gebunden ist.

Durch Addition eines metallorganischen Reagenzes an das entsprechende Pentafulven **38** erhält man **35**. Hier liegt ein tertiäres Cholestanyl-Kohlenstoffatom vor, das an das Cyclopentadien gebunden ist. In den folgenden Schemata sind die Synthesewege illustriert.

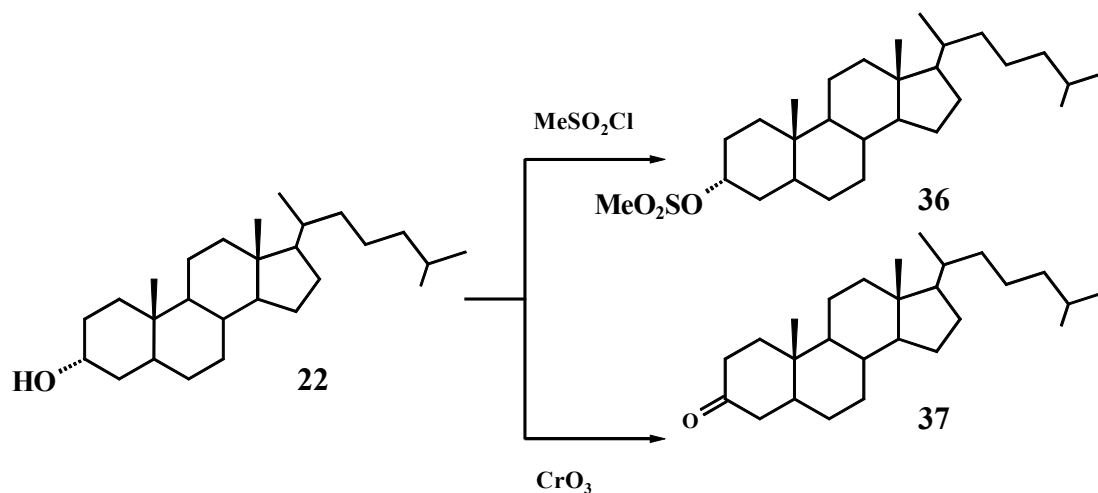


Abbildung 15: Derivatisierung von Cholestanol **22** zum Mesylat **36** und zum Keton **37**

Ausgangsstoff für alle Synthesevarianten ist Cholestanol **22**, das bequem und effektiv in das entsprechende Mesylat **36** oder auch das Oxidationsprodukt **37** überführt werden kann. Die Reaktion von **36** mit Natriumcyclopentadienid führt unter Inversion am Reaktionszentrum lediglich zu 25 % Substitutionsprodukt **34**.

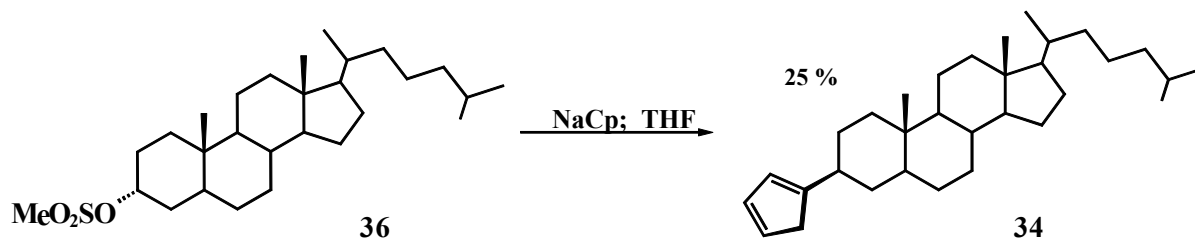


Abbildung 16: Darstellung des Cholestanyl cyclopentadiens **34**

Besser funktioniert die analoge Umsetzung mit dem entsprechenden Diastereomer **40** (das zu **36** anders konfigurierte Mesylat; siehe nächste Abbildung), das letztlich aus dem Keton **37** durch stereoselektiv-reduktive Behandlung mit L-Selectrid und anschließende Umsetzung des Alkohols **39** mit Methylsulfonylchlorid hervorgeht. Man gewinnt das Cyclopentadien **41** mit 62 % Ausbeute. Bemerkenswert erscheint, daß sich Verbindung **35** diastereoselektiv präparieren läßt. Das metallorganische Reagenz, Methyllithium in diesem Fall, greift bei der Addition unter den gegebenen Reaktionsbedingungen das Fulven **38** nur von einer der diastereotopen Seiten an. Mit 82 % Ausbeute liegt eine potente Synthesemethodik vor.

In den Jahren nach 1994 konnten im Bereich der Syntheseentwicklung für die Darstellung der chiral monosubstituierten Cyclopentadiene keine entscheidend neuen Konzepte entwickelt werden. Über die Verwendung von bicyclischen Monoterpenen als Startmaterialien aus dem *chiral pool* ist in diesem Zusammenhang nicht berichtet worden.

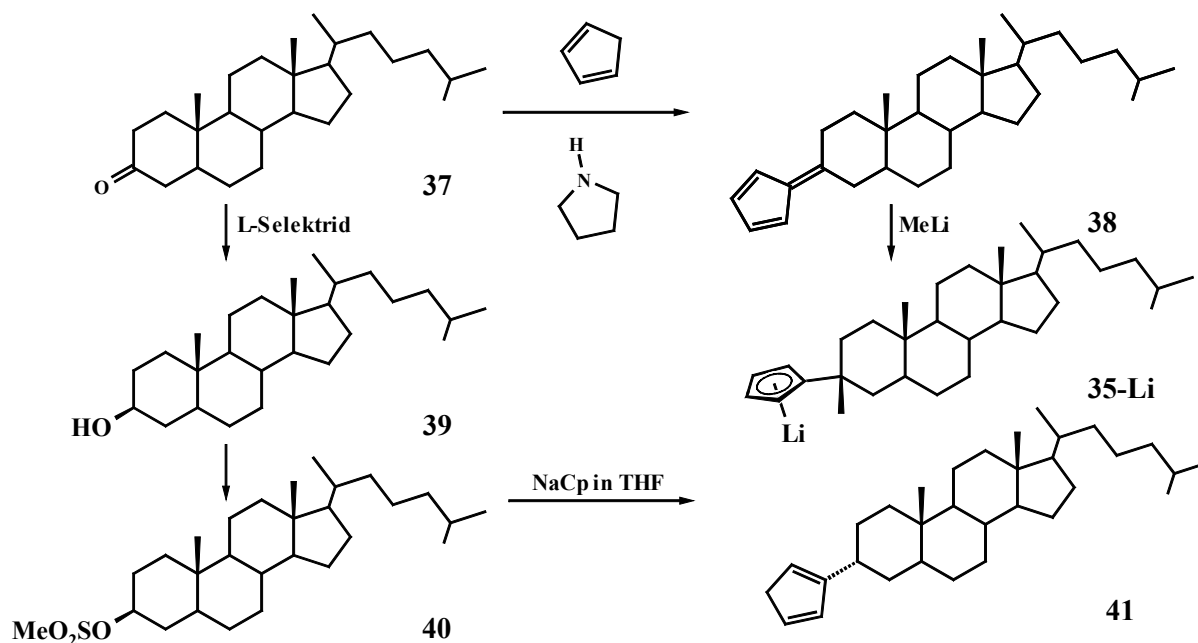


Abbildung 17: Mesylat- und Fulvenmethode

Erste Anstrengungen zur Verwirklichung dieser Ideen wurden 2002 von *Sitzmann* unternommen. Dem veröffentlichten Bericht entnimmt man die erfolgreiche Darstellung des Bornylidenpentafulvens **43** in moderater Ausbeute²².

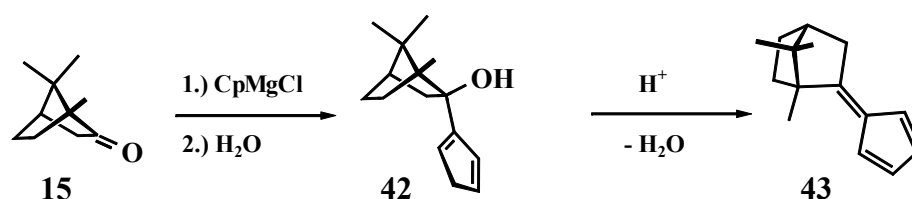


Abbildung 18: Darstellung eines Pentafulvens **43** mit einer [2.2.1]-bicyclischen Einheit

Optisch aktiver Campher **15** konnte durch Behandlung mit Cyclopentadienylmagnesiumchlorid in Diethylether zum Alkohol **42** umgesetzt werden, der nach säurekatalysierter Entwässerung in das Pentafulven **43** überführbar war.

Durch Addition metallorganischer Reagenzien sollte das *exo*-Derivat des (1,2,7,7-tetramethylbicyclo-[2.2.1]heptyl-2)cyclopentadienid **45** erzeugt werden. Untersuchungen von verschiedenen Additionen zeigten jedoch, daß es fast ausschließlich zur Ausbildung des im

Terpenkufig ungesättigten Derivates **44** kam. Nur im Falle der Umsetzung mit Methyllithium konnte in geringster Ausbeute das Zielmolekül **45** per Gaschromatographie detektiert werden.

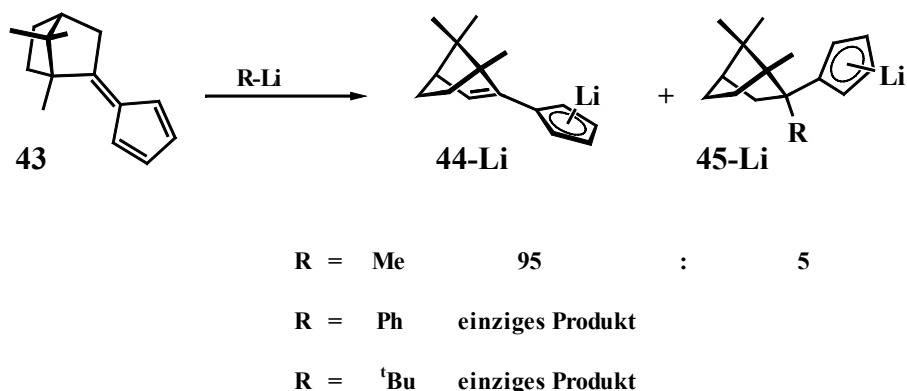
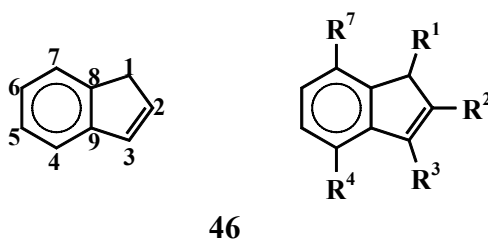


Abbildung 19: Das Pentafulven **43** reagiert mit metallorganischen Reagenzien

Offenbar verhalten sich bicyclische Moleküle bei den angestrebten Additionen anders als ihre monocyclischen oder gar offenkettigen Verwandten. Als Beispiel sei die erfolgreiche Addition von Methyllithium an das Cholestanylinderivat **35** genannt²¹.

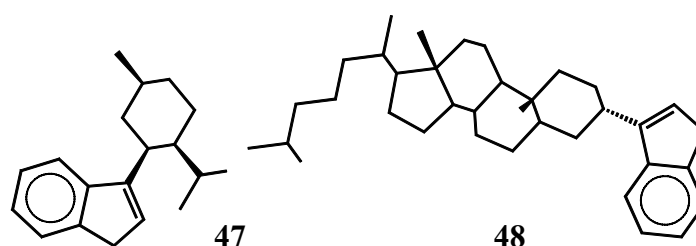
1.3.2.2 Substituierte Indene

Während des Zeitraumes von etwa einer Dekade wurde die Entwicklung von chiral substituierten Indenen entscheidend vorangetrieben. Ab 1992 wurde so neue Liganden entwickelt, deren chirale Substituenten fast alle schon von den monosubstituierten Cyclopentadienen bekannt waren. So kann man auch in diesem Kapitel Moleküle auflisten, die Namen tragen wie Menthyl- und Isomenthyllinden oder aber Neomenthyl- und Neoisomenthyllinden. Auch kennt man das Inden cholestanylsubstituiert. Im Unterschied zum einfachen Cyclopentadien handelt es sich beim Inden **46** um ein annelliertes Ringsystem, worin eine Seite des Cyclopentadienyl-Grundbausteines durch ein aromatisches System ersetzt ist. Die Regioselektivität bei einer Substitution am Inden lässt sich -mit einigem Aufwand- gezielt steuern. So kann etwa die Position 1, 2 oder 3 am Inden von einem Alkylrest besetzt werden.

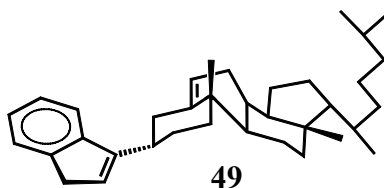


Es besteht ebenso bei der Modellierung eines auf Indenyl basierendem Liganden die Möglichkeit, die Positionen 4 und 7 mit Alkylresten zu besetzen. Das ermöglicht eine weitergehende Fixierung eines Substituenten in der 1- bzw. 3-Position.

Im Jahre 1992 wurden die ersten Vertreter dieser Ligandklasse vorgestellt. *Erker* berichtet über die Darstellung von Neoisomenthylinden **47** und Cholestanylinden **48**²³. Die Synthese entspricht dabei den bereits bekannten Verfahren. So konnte Indenyllithium mit den jeweiligen Tosylaten der Terpenyl- bzw. Steroidgruppe erfolgreich zur Reaktion gebracht werden (siehe auch²⁴).



Ein Jahr später wurde die Darstellung eines nahen Verwandten von Cholestanylinden **48** präsentiert, das Cholesterylinden **49**. In ganz analoger Weise zu den Synthesemethoden von **47** und **48** war auch **49** in ca. 60 % Ausbeute gewinnbar²⁵.



Zur gleichen Zeit berichtet man über die Darstellung von Neomenthylinden **51** ausgehend von (-)-Menthyltosylat **50**²⁶. Das optisch aktive Inden **51** lässt sich mit 37 % Ausbeute isolieren.

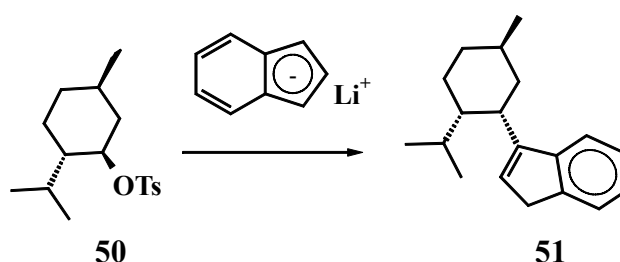


Abbildung 20: Die Tosylatmethode in der Anwendung für substituierte Indene

Ebenfalls in 1993 wurde ein weiterer Vertreter dieser Verbindungsklasse vorgestellt. Der optisch aktive Rest besetzt auch bei diesem Beispiel die 3-Position am Inden. *Erker* stellt erstmals die Einführung eines bicyclischen Alkylsubstituenten aus dem *chiral pool* in das Ligandsystem vor²⁷.

Als Ausgangsmaterial für die Synthese dient (+)-1S,2S,3S,5R-Isopinocampheol **21**, das nach einer Standardprozedur in das entsprechende Tosylat übergeführt werden kann und anschließend, dem üblichen Verfahren entsprechend, über eine S_N2 -Reaktion mit Indenyl-Lithium zum chiral substituierten Inden **52** in 58 % Ausbeute abreagieren kann.



Abbildung 21: Darstellung von Isopinocampheylinden **52**

Die Tosylierungsreaktionen von sekundären Alkoholen sind gut dokumentiert und verlaufen glatt. Die Hydroxyfunktion am Kohlenstoffgerüst wird so in eine gute Abgangsgruppe umgewandelt. Daher eignen sich Tosylate ideal als Eduktmoleküle und werden gerade in diesem Sektor sehr häufig angewendet²⁸.

Neuere Ideen bei dem Design fortschrittlicher Liganden wurden erst wieder im Jahr 2000 und 2001 geliefert. In diesen Verbindungen sind am Inden auch die Positionen 4 und 7 mit achiralen Alkylgruppen besetzt. Ausgehend von Inden **46** bzw. Dimethylinden **53** wurde der Menthylsubstituent erstmals in die 2-Position des Indens eingeführt.

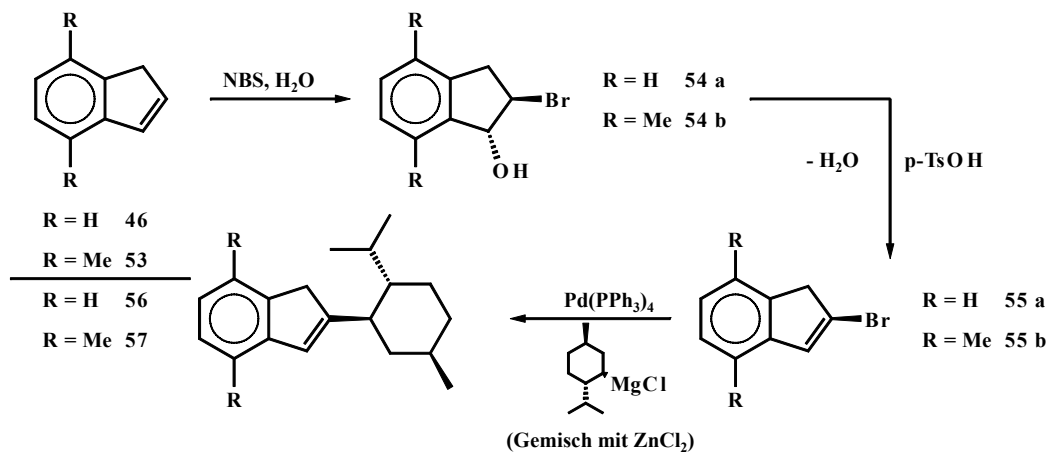
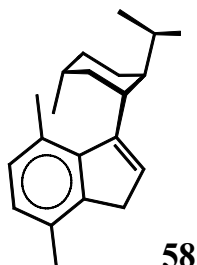


Abbildung 22: Synthese von 2-Menthylinden

Die homotopen Liganden **56** und **57** sind in der Synthese schwieriger zugänglich als die bisher vorgestellten Vertreter. Übliche Substitutionsverfahren führen nämlich lediglich zu den begünstigten 3-Alkyl-Derivaten. Soll allerdings die Regioselektivität in die 2-Position gelenkt werden, so ist es erforderlich, einen differenzierten Syntheseweg zu wählen.

Halterman präsentiert eine Synthese, in der die Reaktionspartner Indenfragment und Menthylfragment gegenüber den gewohnten Verfahren eine umgepolte Reaktivität besitzen²⁹.

Nach Behandlung von Inden **46** oder Dimethylinden **53** mit N-Brom-succinimid und folgender wäßriger Aufarbeitung kann mit p-Toluolsulfonsäure entwässert werden. Aus den Verbindungen **54a** und **b** geht das 2-Bromoinden **55a** bzw 2-Bromo-4,7-dimethylinden **55b** hervor. Nun folgt eine übergangsmetallvermittelte C/C-Kupplungsreaktion der Bromoderivate mit dem Grignardreagenz des Menthyls (siehe Abbildung).



Das in der 4- und 7-Position methylsubstituierte Derivat **58**, das in der 1-Position des Indens einen Menthylrest trägt, ist ebenfalls bekannt³⁰.

1.3.2.3 Eine kleine Auswahl an annelierten Derivaten

Die annelierten Derivate stellen starre Ligandsysteme dar, die eine gut definierte Asymmetrie aufweisen können. Im Unterschied zu den monosubstituierten Verbindungen des Cyclopentadiens, wo der optisch aktive Alkylrest zur freien Rotation um die C/C-Verbindungsachse Rahmenfragment/Cyclopentadienyleinheit befähigt ist, ergeben sich bei dieser Molekülklasse aufgrund der Geometrie stereospezifische Konsequenzen für weitere Umsetzungen wie etwa eine folgende Metallierung. Die Einführung von klassifizierenden Stereodeskriptoren wird notwendig (siehe Kapitel 1.2.3.), die es erlaubt zwischen homotopen, enantiotopen und diastereotopen Cyclopentadienbezogener Halbräume zu unterscheiden.

Für die wichtigen Fälle homotop und diastereotop seien zur Erinnerung nochmals Verbindung **12** und **14** genannt.



Abbildung 23: Homotope und diastereotope Halbräume

Während sich bei erstgenannter Verbindung **12** nach einer Metallierung keine stereospezifischen Folgen ergeben, kann die Metallierung von **14** die Ausbildung von Diastereomeren bewirken.

Liganden diesen Typs besitzen kein Symmetrieelement, sie gehören der Klasse der C_1 -symmetrischen Verbindungen an. Die synthetischen Zugangsmöglichkeiten sind selten trivial und erfordern meist mehrstufige Prozeduren. Die Darstellung von **14** beispielsweise wurde 1986 veröffentlicht³¹.

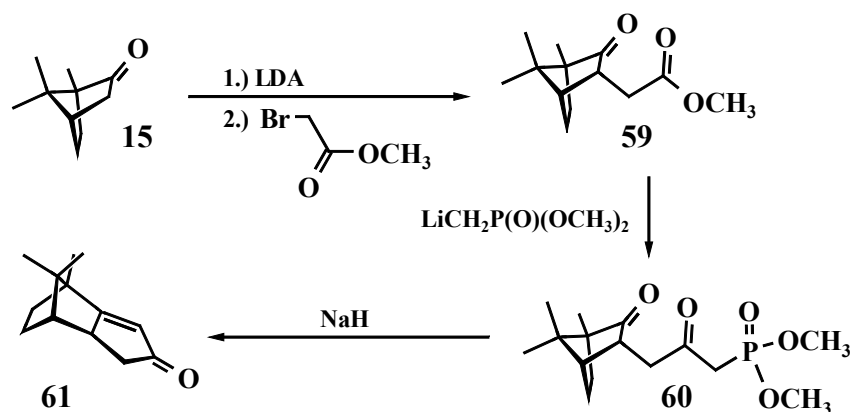


Abbildung 24: Das optisch aktive Enon **61** als Vorstufe für Ligand **14**

So konnte Campher **15** in α -Stellung zur Carbonylfunktion mit Methylbromacetat nach erfolgter Metallierung mit Lithium-diisopropylamid alkyliert werden. Der erhaltene γ -Ketoester **59** kann mit dem Lithium-Salz eines Alkylphosphonsäureesters zum Phosphonsäureester **60** umgesetzt werden. Deprotonierung leitet eine Horner-Emmons-Ringschlußreaktion ein, aus der **61** hervorgeht. Nachfolgende Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid und säurekatalysierte Entwässerung liefert das annellierte Cyclopentadien **14**.

Eine weitere, typische Synthese für das annellierte Derivat **65** geht von Verbenon **62** aus³².

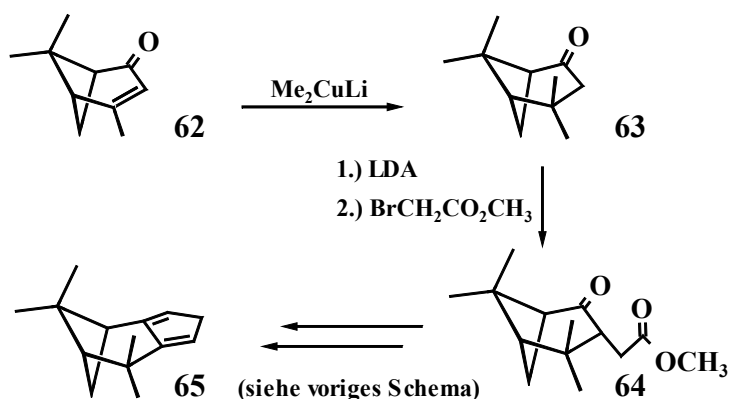


Abbildung 25: Darstellung des annelierten Derivates **65**

Nach Addition einer Methylgruppe an **62** konnte die Ketoverbindung **63** in analoger Weise zur bereits gezeigten Derivatisierung von Campher **15** behandelt werden.

Die ersten C_2 -symmetrischen Liganden wurden ab 1986 vorgestellt. Ihnen galt zunehmendes Interesse, da sie von Natur aus bei einer Metallierung keine Problematik der Diastereomerenbildung aufwerfen. Die entstehenden, chiralen Cyclopentadiene besitzen eine C_2 -Achse als Symmetrieelement. Da nur wenige geeignete Startmaterialien aus dem *chiral pool* zu schöpfen waren, verwendete man bei der Synthese auch achirale Verbindungen. Beispiel hierfür soll die Präparation des annellierten Diphenyl-bicyclo[2.2.2]octan-cyclopentadien-systems **69** sein³³.

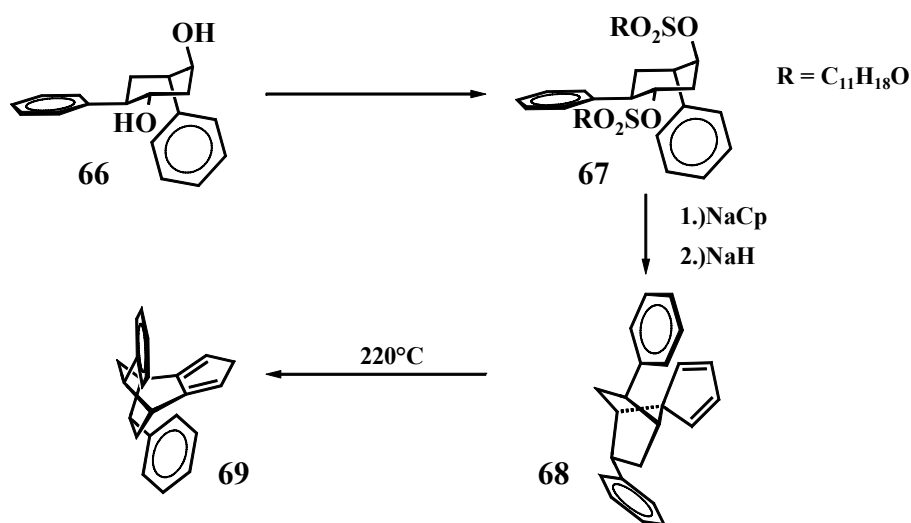
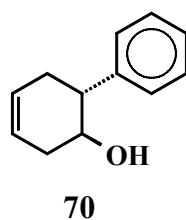


Abbildung 26: Darstellung eines C_2 -symmetrischen Liganden **69**

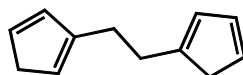
Das Diol **66** kann durch eine Epoxidierung mit nachfolgender regioselektiver Ringöffnung aus trans-(5-Phenyl-4-hydroxy)cyclohex-1-en **70** gewonnen werden.



Nach Tosylierung mit Camphersulfonsäure konnte durch eine Substitutions-Metallierungssequenz die Spiroverbindung **68** gewonnen werden. Eine thermische induzierte sigmatrope Umlagerung liefert das annellierte Cyclopentadien **69**.

1.3.2.4 Chirale, verbrückte Ligandsysteme – einige wichtige Vertreter

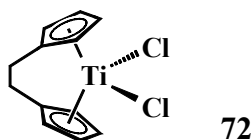
Unter verbrückten Ligandsystemen versteht man zwei kovalent miteinander verknüpfte Cyclopentadienyleinheiten. Verbindung **71** stellt ein einfaches Beispiel dar. In diesem Fall sind zwei unsubstituierte Cyclopentadiene über eine Ethylenbrücke miteinander verbunden³⁴.



71

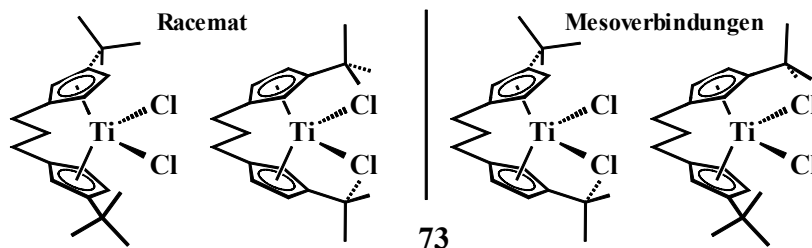
Dieses Liganddesign beabsichtigt eine Methodik der Fixierung. In Biscyclopentadienyl-Metallkomplexen können die Cyclopentadienylringe üblicherweise frei rotieren. In den vorliegenden Fällen ist diese Rotation durch die beidseitige Fixierung mit einem Brückenarm unterbunden. Man nennt die Klasse von Komplexen, die diese Art der Fixierung aufweisen, *ansa*-Metallocene.

Demnach besteht ein verbrücktes Ligandsystem aus drei Bausteinen, von denen die Cyclopentadienyleinheiten entweder nicht-prochiral, prochiral oder aber chiral sein können und der Brückenbaustein entweder achiral oder chiral sein kann. Beispielsweise verfügt **71** über ein achirales Brückenfragment und nicht prochirale Cyclopentadienyleinheiten, die also auch nach einer etwaigen Metallierung nicht chiral werden. Ein Komplex **72** wird folglich nicht chiral sein³⁵. Nach dieser Argumentation richtet sich auch eine mögliche Klassifizierung solcher Brückenliganden³⁶.



72

Einen chiralen Komplex **73** hingegen kann man erhalten, wenn man ein prochirales Bis(cyclopentadien) in der Komplexsynthese verwendet. Ein Beispiel hierfür ist das 1,3-disubstituierte 1,3-Bis(*tert.*-butylcyclopentadienyl)propan. Nach zweifacher Metallierung und Komplexierung beispielsweise am Titan erhält man chirale Moleküle. Allerdings sind die Komplexe nun nicht mehr einheitlich, sondern bestehen aus racemischen und *meso*-Anteilen.

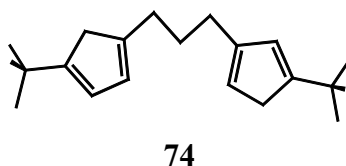


73

Abbildung 27: Racemische und *Meso*-Anteile eines Komplexes mit prochiralem Liganden

Die Titanverbindung **73** ist im übrigen das erste publizierte *ansa*-Metallocen³⁷. Die Mesoverbindungen sind achiral. Eine Abtrennung vom Racemat gelingt oft durch Kristallisation. Es sind eine ganze Anzahl von verbrückten Systemen dargestellt worden. Im folgenden soll nur kurz auf prinzipielle Vorgehensweisen bei der Darstellung eingegangen werden. Man diskutiert auch hier über Strategien, die sowohl Substitutionsverfahren als auch die Verwendung von Fulvenen enthalten.

Natrium-*tert.*-Butylcyclopentadienid kann durch Umsetzung mit 1,3-Dibrompropan gefolgt von einer weiteren Substitutionsreaktion mit einem zweiten Äquivalent Natrium-*tert.*-Butylcyclopentadienid zum Brückenliganden **74** umgesetzt werden³⁷.



Hier ist anzumerken, daß derlei Vorgehen nur mit sterisch anspruchsvolleren Resten wie *tert.*-Butyl-, mindestens aber Isopropyl- durchgeführt werden kann, da ansonsten neben der regioselektiven 1,3-Alkylierung auch 1,2-Substitution stattfinden kann und demnach die Produktvielfalt wesentlich erhöht wird.

Eine weitere grundlegende Vorgehensweise zur Darstellung der Brückenliganden ist die reduktive Kupplung von Fulvenen (oder aber auch Addition von Metall-Cyclopentadienyl-Verbindungen an Fulvene).

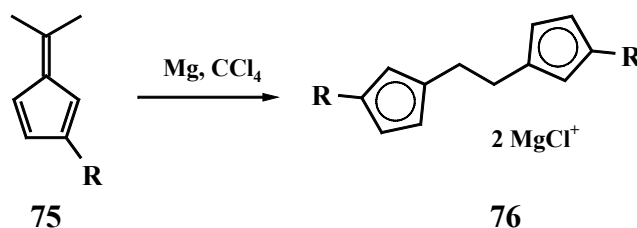


Abbildung 28: Reduktion des Pentafulvens 75 mit Magnesium in Tetrachlorkohlenstoff

Das durch Kondensation gewonnene Fulven **75** kann mit Magnesium in Gegenwart von Tetrachlorkohlenstoff reduktiv zum verbrückten, prochiralen Cyclopentadien **76** gekuppelt werden³⁸.

Gut darstellbar ist auch das ethylenverbrückte, unsubstituierte Inden **77**, das schon 1967 vorgestellt wurde³⁹. Neuere Darstellungsmethoden beinhalten den Gebrauch von Indenyllithium und Reaktionsführung in Tetrahydrofuran⁴⁰.

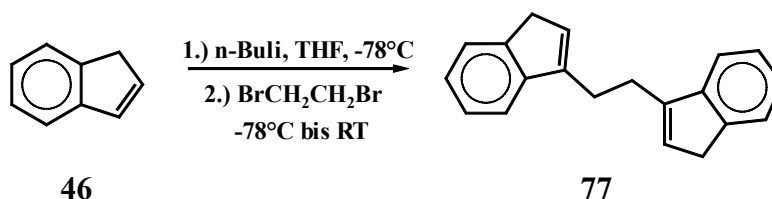


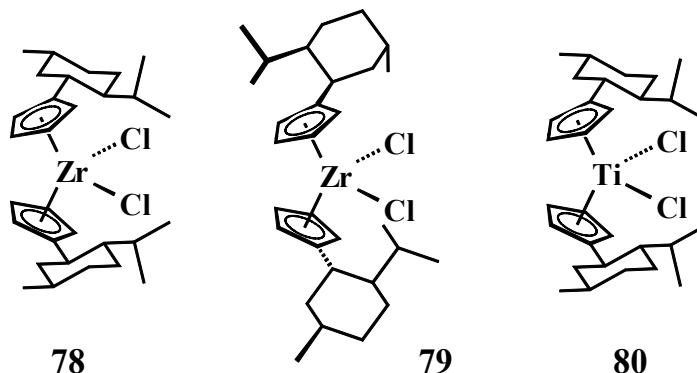
Abbildung 29: Darstellung des Ethylenbisindens 77

1.4 Optisch aktive Metallkomplexe und Aspekte zu ihrer Anwendung in der enantioselektiven Katalyse

An dieser Stelle sollen lediglich wenige typische Vertreter mit ihren Anwendungsmöglichkeiten vorgestellt werden. Besonders wichtige Verfahren oder Komplexe werden dabei betont. Ebenso sollen stets Konsequenzen der Komplexierung verschiedener Ligandklassen wie homotope oder diastereotope Liganden diskutiert werden. Im Kapitel „Komplexe mit Indenylsubstituenten“ sind auch diejenigen enthalten, die den Tetrahydroindenyl-Liganden tragen, da dieser ohnehin meist am Komplex selber durch Hydrierung generiert wird.

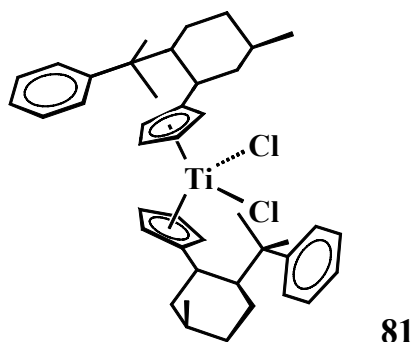
1.4.1 Metallkomplexe mit monosubstituierten Cyclopentadienyl-Liganden

Hier werden die Komplexe vorgestellt, die homotope Cyclopentadienylliganden tragen, deren π -Seiten also durch die freie Drehbarkeit der chiralen Liganden um die C/C-Einfachbindung äquivalent sind. Liegt demnach ein enantiomerenreines Ligandsystem vor, so wird ein einziger Metallkomplex gebildet, was beispielsweise im Falle der Komplexierung von Menthylcyclopentadien **3** oder Neomenthylcyclopentadien **2** zutrifft⁵. So konnte *Kagan* beispielsweise die enantiomerenreinen Komplexe Bis(menthylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid **78**, Bis(neomenthylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid **79** oder auch Bis(menthylcyclopentadienyl)-titandichlorid **80** synthetisieren.



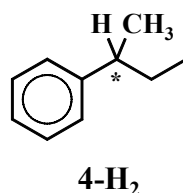
In einem typischen Verfahren wird der freie Ligand mit Methyllithium in THF metalliert. Bei 0°C gibt man die reaktiven Lösungen zur Suspension von Zirkoniumtetrachlorid (bzw. zur Lösung von Titantetrachlorid in Benzol) und rührt über Nacht. Der entstehende Komplex kann mit Chloroform extrahiert werden. Die Ausbeuten liegen bei etwa 30 %. Das beschriebene Metallocen ist enantiomerenrein wie alle Metallfragmente, die chiral monosubstituierte Cyclopentadienylliganden tragen. Es besitzt eine C_2 -Symmetrie. Die am intensivsten untersuchte Gruppe von Metallkomplexen sind die Metallocendichloride der Gruppe 4-Metalle (Ti, Zr, Hf).

1988 wird die „Synthese und asymmetrische Reaktivität eines enantiomerenreinen Cyclopentadienyl-Metallkomplexes“ beschrieben. Das Metallocen **81** trägt den Phenylmenthylliganden¹⁸.



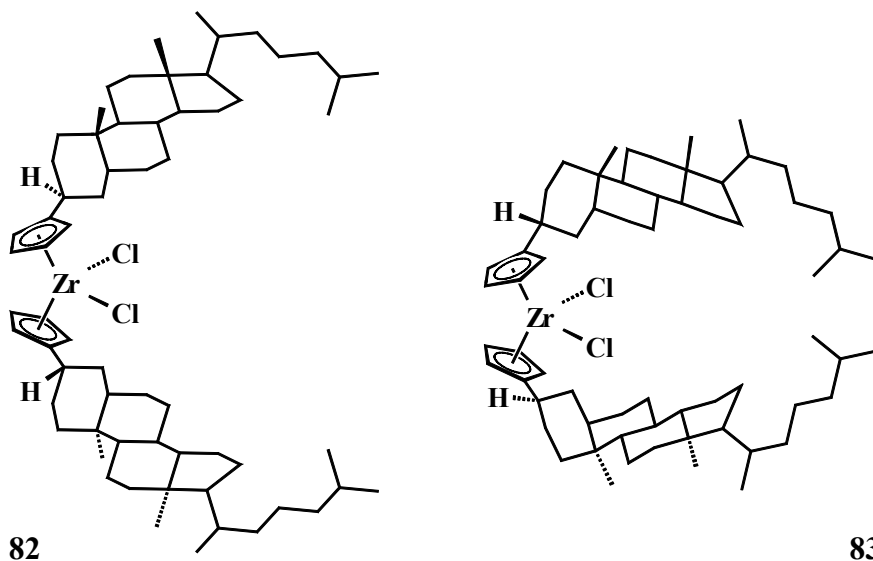
Titanocendichloride sind durch Umsetzung der Lithium-Cyclopentadienide mit Titantrichlorid in siedendem THF zugänglich. Bei der Aufarbeitung wird das Ti(IV)-Derivat durch Behandlung mit konzentrierter Salzsäure gewonnen.

Für Komplex **81** wurde eine Anwendung gefunden, indem man testete, ob er seine Asymmetrie auf ein Reaktionsprodukt übertragen kann. Dazu muß die Verbindung in der Lage sein, eine organische Reaktion in reaktionsvermittelnder Weise zu ermöglichen. Nach Aktivierung mit n-Butyllithium gelang es, Phenylbuten **4** katalytisch mit **81** zum optisch aktiven Derivat **4-H₂** zu hydrieren (vgl. Abb. 1).



Die optische Ausbeute dieser asymmetrischen Hydrierung des prochiralen **4-H₂** betrug 33 %, das heißt ein Enantiomerausbeute von 66,5 % an Enantiomer 1 und 33,5 % an dem weiteren Enantiomer.

In der Katalyse war stets die Propenpolymerisation von besonderem Interesse. Behandelt man die chiral substituierten Zirkonocendichloride mit einem großen Überschuß an Methylalumoxan, so generiert man einen homogenen *Ziegler*-Katalysator, der in der Lage ist, Propen zu polymerisieren. Dabei wächst eine Kohlenstoffkette, die aus chiralen Kohlenstoffatomen besteht. Die Analyse des Polymers gibt Auskunft über die „stereoselektive Arbeit“ des Katalysators. 1994 wurden hierzu die cholestanylsubstituierten Derivate **82** und **83** getestet²¹.



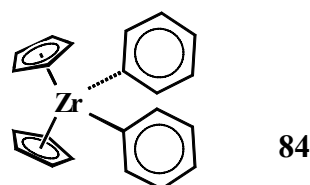
Die Komplexe wurden durch Umsetzung der Cyclopentadienyllithium-Salze von **34** und **41** mit Zirkoniumtetrachlorid im THF/Toluol-Gemisch gewonnen. Als Extraktionsmittel zur Aufarbeitung wurde Methylenchlorid verwendet.

In einem typischen Katalyseverfahren zur Polymerisation wurde eine Lösung des Metallocens in Toluol mit einem sehr großen Überschuß an oligomerem Methylalumoxan versetzt (Al:Zr ungefähr 2000:1) und bei -10°C mit Propen versehen. Die so induzierte katalytisch vermittelte Polymerbildung wurde für drei Stunden aufrechterhalten, bevor die Reaktion durch einen Quenchvorgang abgebrochen wurde. Das als Feststoff gewonnene Polymer wurde einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Die Analyse zeigte, daß in beiden Fällen (Einsatz von **82** oder **83** in der Katalyse) ein Polymer mit niedriger Isotaktizität entstand.

Offenbar übertragen die chiralen Ringsysteme ihre Asymmetrie lediglich ineffektiv in der Phase der katalytischen C/C-Kupplung, die letztlich zum Polypropylen führt. Im Prinzip verhielten sich die Metallocene in der Katalyse wie eine Reihe weiterer achiraler Zirkonocendichloride mit sekundären oder tertiären Liganden.

Die Polymerisation von Propylen mit Hilfe der Komplexe **82** und **83** verläuft unter einer Stereokontrolle, die von dem chiralen Ende der wachsenden Kette ausgeht. Die Chiralität des gewinkelten steroidschstituierten Metallocens hat dabei nahezu keinen Einfluß.

Heterogene *Ziegler-Natta*-Katalysatoren wie z.B. $\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3$ können isotaktisches Polypropylen produzieren. Homogene *Ziegler*-Katalysatoren waren dafür bis 1984 nicht bekannt. Propenpolymerisation mit Gruppe 4 Bis(cyclopentadienyl)-metalldichloriden und Methylalumoxan-Cokatalysator führte lediglich zu ataktischem Material⁴¹. Schließlich wurde mit der Zirkoniumverbindung **84** ein Metallocen vorgestellt, das erstmals als homogenes Katalysatorsystem isotaktisches Polypropylen zu produzieren vermochte.



Damit lag eine entscheidende Entdeckung vor und die Forschung wurde hinsichtlich der Entwicklung neuer homogener *Ziegler*-Katalysatoren beflügelt.

Mit **84** und MAO in der Propenpolymerisation erhält man ein Polymer, das isotaktisch ist, aber eine stereospezifische Zusammensetzung hat, die abwechselnd aus unterschiedlichen Blöcken von gleichkonfigurierten Kohlenstoffatomen besteht. Also spricht man auch hier von einer Stereokontrolle, die von dem chiralen Ende der wachsenden Polymerkette ausgeht. Hierfür hat sich die Bezeichnung *chain-end-control* eingebürgert⁴² (Typ II-isotaktisches Polypropylen). Es existiert eine weitere Art von isotaktischem Polypropylen, das durch eine stereoselektive Katalyse entstanden ist. In diesem Falle überwiegt die Anzahl der C-Atome der gleichen Konfiguration (Typ I).

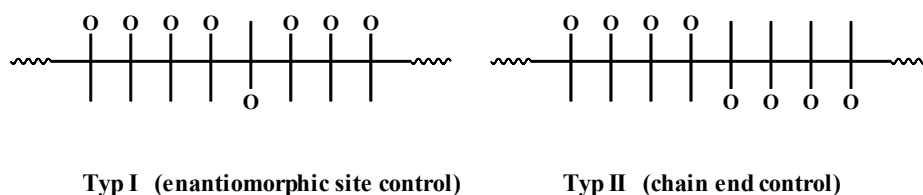
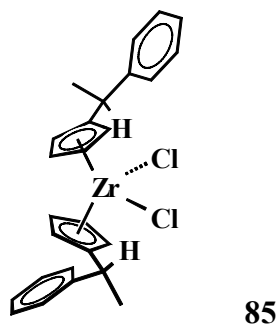
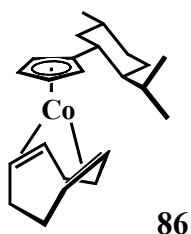


Abbildung 30: Symbolische Darstellung von verschiedenen Polymeren aus Propen-Bausteinen

Typ I-Polypropylen wurde für etliche chirale Katalysatoren gefunden (siehe Kapitel „Indenylsubstituierte Derivate“). Das chirale Metallzentrum ist für die Stereoregularitäten verantwortlich. Man bezeichnet die Art der Reaktion *enantiomorphic site controlled*. Verwendet man demnach einen chiralen Katalysator, so treten bei der Polymerisation naturgemäß Konkurrenzen zwischen den beiden Polymerbildungsweisen auf, so daß es zur Ausbildung eines Blockpolymers aus isotaktischem Polypropylen der Typen I und II kommen kann. Dies konnte beispielsweise durch die Polymerisation von Propylen mit Komplex **85** gezeigt werden⁴³.



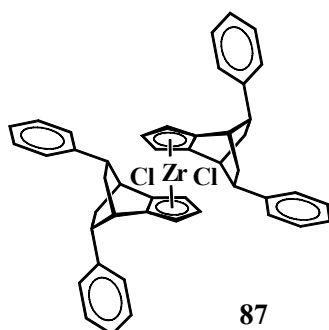
Propenpolymerisationen werden gewöhnlich bei tieferen Temperaturen ($\leq -10^\circ\text{C}$) durchgeführt, da sonst die Bildung von syndiotaktischem Polypropylen bevorzugt sein kann⁴⁴. Ein letztes und aktuelles Beispiel untermalt das anhaltende Interesse an chiralen Substituenten in Übergangsmetallkomplexen. Die einfache Synthese des Kobalt-Komplexes **86** wird beschrieben⁴⁵.



Die Publikation aus dem Jahre 2004 stellt die Synthese einer Reihe von chiralen, nichtracemischen Halbsandwich-Komplexen vor, die in der Co(I)-photokatalysierten Cycloaddition von Acetylenen und Nitrilen zum Einsatz kommen (asymmetrische Versionen der Reaktionen sind angedacht).

1.4.2 Metallkomplexe mit mehrfachsubstituierten Cyclopentadienyl-Liganden

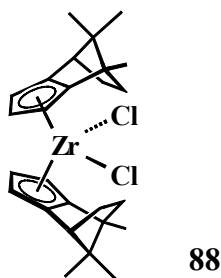
Auch in diesem Kapitel stößt man auf verschiedene Komplexe, die durch die Propenpolymerisation auf ihre Fähigkeiten getestet wurden. Prinzipiell eignen sich natürlich auch einfache Hydrierungsexperimente, in denen prochirale Olefine übergangsmetallvermittelt durch chirale Katalysatoren asymmetrisch hydriert werden. Im Jahre 1987 beispielsweise wird ein C_2 -symmetrischer, im Design völlig neu entwickelter Ligand und dessen Zirkoniumkomplex **87** vorgestellt.



Der Komplex **87** ist enantiomerenrein. Er wurde für die katalytische Hydrierung von **4** zum verwendet³³. Die Zirkoniumverbindung weist eine gedrängte Struktur auf, die sich durch eine genau definierte Verteilung des sterischen Aufwandes auszeichnet. Katalyseexperimente zur Hydrierung wurden mit Ethylstyrol **4** oder auch 2-Ethyl-hex-1-en durchgeführt.

Die beiden prochiralen Olefine tragen am π -System der Doppelbindung jeweils einen kleineren und einen größeren Substituenten. Man vermutet, daß sich das Substrat dann bei der Katalyse in einer bevorzugten Anordnung nahe des Metallzentrums befindet.

Verwendet man (+)-**86** in der Katalyse, so erhält man Hydrierungsprodukte in 68 bis 95 % optischer Ausbeute (in diesem Falle das S-Enantiomer im Überschuß). Untersuchungen, die Katalyseexperimente der vorgestellten Art mit vergleichbaren Metallocenen, die lediglich einen chiralen Cyclopentadienyling tragen, berücksichtigen, heben hervor, daß lediglich sehr geringe optische Ausbeuten zu erreichen sind. Die Enantiomerenüberschußwerte sind natürlich auch von der Reaktionstemperatur abhängig, wobei sich feststellen läßt, daß niedrigere Temperaturen (z.B. -40 oder -75°C) den Grad der asymmetrischen Katalyse positiv beeinflussen. Das eben beschriebene Katalyseexperiment wurde auch mit Komplex **88** durchgeführt¹⁸.



Bei einer Reaktionstemperatur von -20°C lieferte er im Katalyseexperiment eine optische Ausbeute von 34 %. Der Komplex **88** ließ sich in reiner Form gewinnen. Wie in einem vorigen Kapitel erörtert, fallen Komplexe diesen Typs naturgemäß als Gemische an, weil sie C₁-symmetrische Liganden besitzen, die durch das Vorhandensein der diastereotopen π -Flächen des Cyclopentadienylinges in der Synthese mehrere isomere Komplexe liefern.

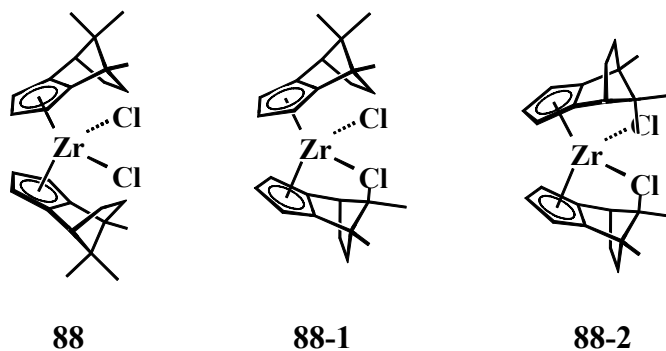
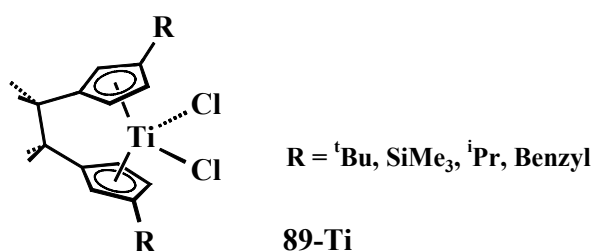


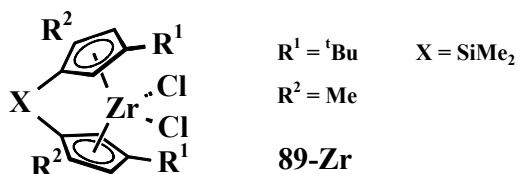
Abbildung 31: *rac-like* und *meso-like* Komplexe

Aufgrund der Tatsache, daß die Bildung der diastereomeren Verbindungen **88-1** und **88-2** aus sterischen Gründen nicht begünstigt ist, findet man nahezu nur Komplex **88**. Nach dem Aufarbeitungsschritt der Kristallisation kann der Komplex in Reinform gewonnen werden.

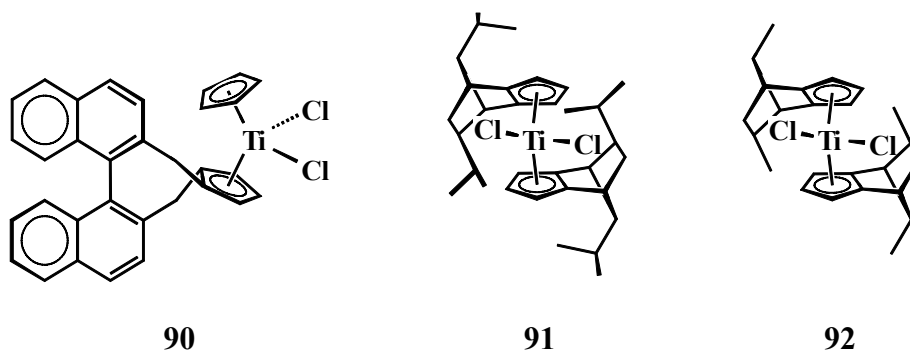
Zehn Jahre nach der Publikation des ersten *ansa*-Metallocens sind Derivate und Katalyseeigenschaften dieser Art von Komplexen von besonderem Interesse. *Brintzinger* beschreibt 1989 die Darstellung des Komplexes **89-Ti** mit verschiedenen Substituenten.



Das Metallocen trägt einen prochiralen Liganden (z.B. **76**) und daher liegt es als Produktgemisch aus *rac*- und *meso*-Form vor. Beide Formen liefern im NMR-Spektrum jeweils einen Signalsatz, da sie zueinander diastereomer sind³⁸. Variationen dieses Komplexes dienen als Modellsysteme zur systematischen Untersuchung der stereo- und regioselektiven Propenpolymerisation⁴⁶.



Man fand, daß Komplex **89-Zr** mit $R^1 = \text{tBu}$, $R^2 = \text{Me}$ und $X = \text{Me}_2\text{Si}$ einen hervorragenden Katalysator für die Propenpolymerisation darstellt. Er liefert ein Polymer mit einer Isotaktizität von mehr als 90 %. Damit ergab sich sogar ein höher isotaktisches Polymer als mit dem „klassischen Katalysator“ Bis(tetrahydroindenyl)-zirkoniumdichlorid **93** (siehe Kapitel „Indenylsubstituierte Derivate“).



Es sind eine ganze Reihe weiterer Komplexe synthetisiert worden, deren Strukturen eine große Vielfalt aufweisen. Verbindung **90** illustriert beispielsweise, daß Chiralität auch durch axial chirale C_2 -symmetrische Liganden in einen Komplex eingebracht werden kann⁴⁷.

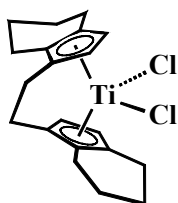
Andere Komplexe wiederum können in ihrem Substitutionsmuster verändert werden, so beispielsweise die beiden annelierten Derivate **91** und **92**⁴⁸.

1.4.3 Komplexe mit substituierten Indenylliganden

Die chiralen indenyl- bzw. tetrahydroindenylsubstituierten Metallocendichloride des Zirkoniums und des Titans stellen die wichtigste Klasse an enantioselektiven Katalysatoren auf Metallocenbasis dar. Sie zeigen eine einzigartige Effizienz bei der Unterstützung der Addition von Kohlenstoffnukleophilen an die nichtaktivierte Carbonyl- oder auch Imidoeinheit und bewirken eine hohe Enantioselektivität⁴⁹. Substituierte Indenylkomplexe bilden nach Aktivierung mit MAO hoch aktive Katalysatorsysteme aus, die sehr häufig als Studienobjekt für die Propenpolymerisation herangezogen wurden (siehe unten).

Besondere Aufmerksamkeit erfahren insbesondere die Zirkoniumderivate aufgrund ihrer Fähigkeit, die Vermittlung der Addition von Alkylmetallverbindungen an die nicht aktivierte C/C-Doppelbindung zu unterstützen. Auf diese Weise können neue chirale Alkylmetallbausteine geschaffen werden, die sich weiter funktionalisieren lassen. Diese Reaktionsmöglichkeit stellt ein Gebiet mit hohem synthetischem Potential dar⁵⁰. Die Forschung an und mit dieser Verbindungsklasse ist vor mehr als 20 Jahren aufgenommen worden und seither sind eine Vielzahl an Publikationen erschienen. Auch wenn die vorliegende Dissertation die Synthese von chiralen Indenylderivaten nicht einschließt, so soll dennoch im Rahmen der Einleitung kurz darüber berichtet werden. Die chronologische Zusammenstellung umfaßt lediglich ausgewählte, aber wichtige Vertreter. Das verbrückte, prochirale Bisinden **77** war bereits seit 1967 bekannt³⁹. Erst 1982 wird über die Metallierung und Komplexierung am Titan berichtet.

Damit war das dominante Feld der chiralen Metallocene auf Indenylbasis in Präparation und Anwendung begründet worden⁵¹. Es wird berichtet über die Darstellung des *ansa*-Titanocendichlorids **93**, das als Gemisch von *meso*- und *rac*-Form eines C₂-symmetrischen Metallocens anfällt. Die beiden Formen konnten per Säulenchromatographie getrennt werden (hierbei handelt es sich um das Tetrahydroindenyl-Derivat, das durch Hydrierung aus der Indenylverbindung gewonnen wurde).

**93**

Um die Ausbeute an chiralem Titanocen zu erhöhen, mußte in irgendeiner Form das *meso*-Derivat unterdrückt werden. Die Menge des anfallenden achiralen Titanocens konnte in der Tat verringert werden, indem eine induzierte Umlagerung des achiralen in das chirale Derivat erreicht wurde.

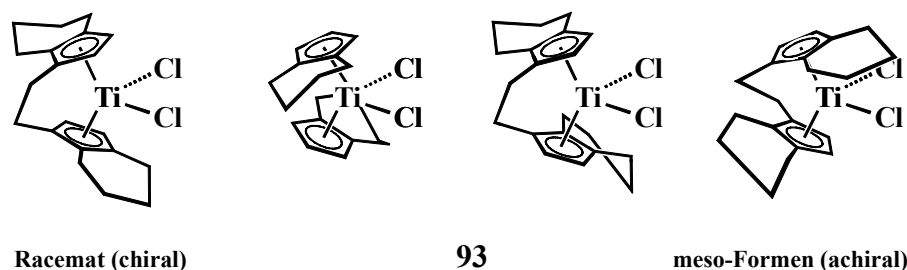


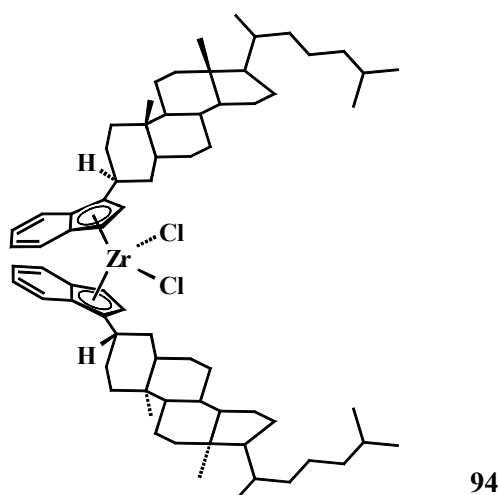
Abbildung 32: Kombinationsmöglichkeiten bei der Komplexbildung

Diese zumindest in gewissen Grenzen funktionierende Umformung wurde erzielt, indem man eine Lösung des Komplexmisches **93** für acht bis zehn Tage dem Sonnenlicht aussetzte. Zur vollständigen Transformation kommt es, wenn man 3 bis 4 Stunden mit einer Quecksilberdampf Lampe bestrahlt. Für diese ungewöhnlichen Reaktionen konnte auch ein experimenteller Beleg angeführt werden, indem man das reine *meso*-Derivat der oben beschriebenen Prozedur unterzog. Man konnte so quantitativ reines Racemat erhalten. Die racemische Form ist bei diesem Komplex ohnehin begünstigt, allein schon aus sterischen Gründen. Auch zeigte alleine diese Form eine hervorragende Kristallisationstendenz. Weiterhin wurden noch alternative Trennmethode für das Racemat gegeben (beispielsweise Überführung des Enantiomergemisches in diastereomere Verbindungen mit anschließender säulenchromatographischer Aufarbeitung)⁵².

Erste Anwendungen wurden 1984 von *Ewen* geliefert, der mit dem *ansa*-Bis(indenyl)-Derivat von **93** Propylen polymerisierte, doch zunächst mit dem Gemisch aus *meso*- und *rac*-Form, das sowohl ataktisches als auch isotaktisches Polypropylen im Gemisch lieferte⁴². Bahnbrechend und als absoluter Meilenstein in der Erforschung dieser Verbindungsklasse gilt die Publikation von *Brintzinger* und *Kaminsky*, in der das Katalysatorsystem aus **93** und $[\text{Al}(\text{CH}_3)\text{-O}]_n$ (Methylalumoxan) als hochaktiv bei der Polymerisation von Propylen geschildert wird und das Polymer selbst als hochisotaktisch beschrieben wird⁵³. Für die Polymerisation wurde das Racemat eingesetzt. Die Aktivität des Katalysators wird als höher im Vergleich zu den heterogenen Systemen beziffert. Mit dem homogenen *Ziegler-Natta*-Katalysator wurden Propen-Moleküle hochgradig stereospezifisch verknüpft, wobei Einbaufehler singular blieben.

Dem Komplex **93** (im gleichen Maße auch das Zirkonium-Analogon) wurde in der Chemie über lange Jahre ein besonderes Maß an Aufmerksamkeit geschenkt. Noch zu Beginn der neunziger Jahre erschienen Publikationen verschiedener Autoren, die beispielsweise verbesserte Darstellungsmethoden, entsprechende Hafnium-Komplexe lieferten oder sich mit Folgechemie beschäftigten⁵⁴.

Im Zuge der weiteren Entwicklung wurden auch die terpenyl- wie auch steroidsustituierten Metallocene für die Propenpolymerisation entdeckt. Beispielsweise gelang mit **94** und Alumoxan gleichfalls die Herstellung von hoch isotaktischem Polypropylen²⁴.



Im Jahre 1992 wurden auch die menthylsubstituierten Derivate hergestellt. Im Falle der 3-substituierten Indene als Komplexligand, wie es in Komplex **94** der Fall ist, ergibt sich für die Produktverteilung naturgemäß ein komplizierteres Bild. Bei der Darstellung der Verbindungen fallen nicht wie bei den vorher beschriebenen Beispielen nur *rac*- und *meso*-Form an, sondern nun treten drei diastereomere Verbindungen auf.

Ein Paar von Komplexen könnte dabei mit einem Racemat verwechselt werden. Ganz in Anlehnung an diese Feststellung und mit der Kenntnis, daß es sich um echte Diastereomere handelt, bezeichnet man solche Verbindungen als *rac-like*-Derivate. Das verbleibende Molekül ist entsprechend das *meso-like*-Metallocen.

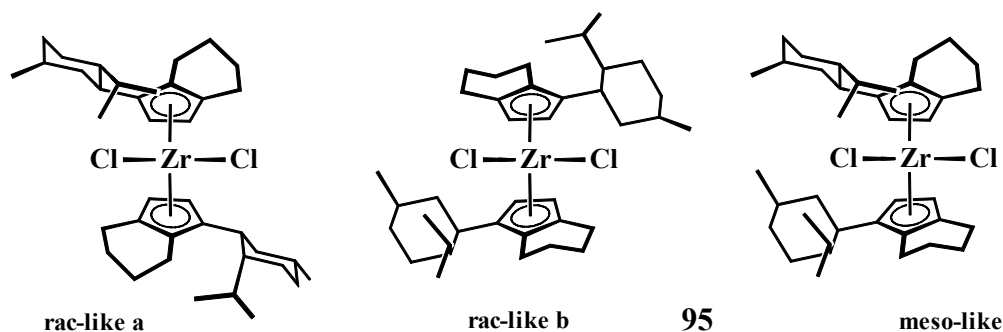
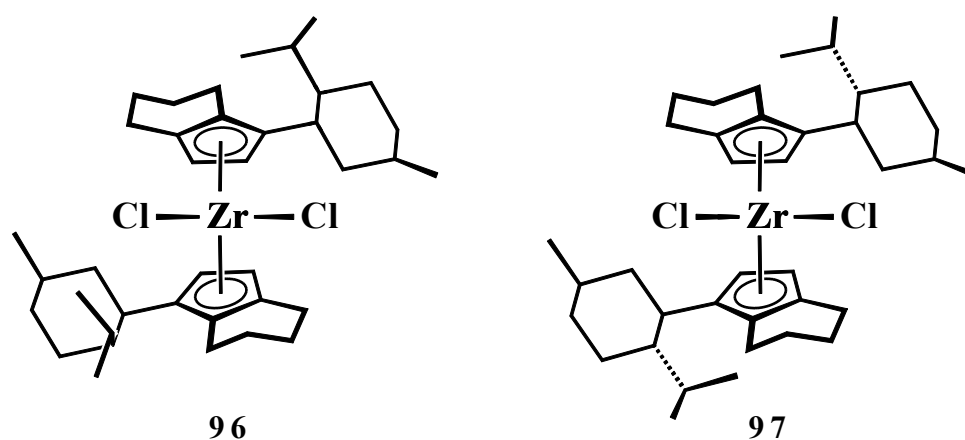


Abbildung 33: *rac-like* und *meso-like* Komplexe

Im Falle der vorgestellten Verbindungen **94** und **95** zeigen sich die Synthesen jedoch stark diastereoselektiv, so daß meist mit einer größeren Ausbeute als 90 % nur eines der beiden *rac-like*-Produkte erhalten wird²³.

Mit den beschriebenen Komplexen konnte im Katalyseexperiment für die Polymerisation von Propen eine effektive Übertragung der chiralen Information des Metallocensystems auf die wachsende Polymerkette erreicht werden. Der Grad der Isotaktizität betrug mehr als 80 %.

Wenig später, 1993, wurden auf substituiertem Tetrahydroindenyl basierenden Metallocene in der Polymerisation getestet. Die mit Neoisomenthyl **96** bzw. Neomenthyl **97** ausgestatteten Zirkonocendichloride polymerisierten mit dominierender „enantiomorphic site control“, wobei **96** mit einer deutlich höheren Effizienz arbeitete²⁶.

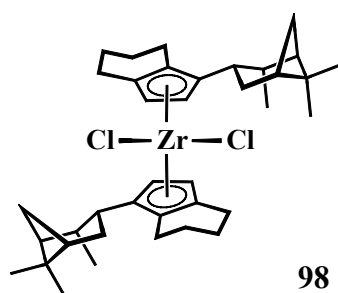


Erklärungen hierfür wurden in der Natur der Komplexe bzw. Ligandbausteine gesucht. Ein Vergleich mit der Klasse von *ansa*-Komplexen zeigt die bestehende Möglichkeit der Torsion der Cyclopentadienyl- bzw. Indenylliganden im gewinkelten Gruppe 4 Metallocen.

In dem starren *ansa*-Metallocen ist dies nahezu unmöglich, während eben die unverbrückten Derivate eine sehr niedrige Torsionsbarriere besitzen. Deshalb ist ein Übergang der Torsionsisomere innerhalb der Moleküle möglich. Die schlechtere Stereoselektivität im Polymer, das aus der Katalyse mit Bis(neomenthyltetrahydroindenyl)-zirkoniumdichlorid **97** stammt, führt man nun darauf zurück, daß dieses Derivat in Lösung zwischen Konformeren equilibriert, die unterschiedliche Symmetrie besitzen (in einem Falle C_1 und im anderen Falle C_2), während Komplex **96** in Lösung nur Rotationsisomere zeigt, die C_2 -symmetrisch sind. Demzufolge nimmt man an, daß einerseits Unterschiede in den Konformationen und auch die Besetzungszahlen (Populationen) der verschiedenen Rotationsisomeren während des Katalysevorganges von entscheidender Rolle bei der späteren stereospezifischen Zusammensetzung des Polymers sind.

Das einzige Beispiel eines Komplexes, bei dem ein bicyclischer ([3.1.1]-bicyclisch) Terpenylrest über ein sekundäres Kohlenstoffatom am Tetrahydroindenylliganden gebunden ist, wurde ebenfalls 1993 vorgestellt²⁷. Bei der Synthese des Isopinocampheyl-substituierten Derivates **98** fiel ein Gemisch von chiralen Verbindungen an.

Man fand eines der beiden möglichen *rac-like*-Isomere (52 %) und das chirale *meso-like*-Derivat (48 %). Durch Kristallisation aus Methylenchlorid konnte das *meso-like*-Derivat in reiner Form gewonnen werden und in der stereoselektiven Propenpolymerisation getestet werden.



Die „relative Enantioselektivität“ des anfallenden Polymers ließ sich mit $ee^* = 0.4$ beziffern, was im Prinzip bedeutet, daß die Polymerisation vorwiegend (wenn auch nicht sehr effektiv) unter „enantiomorphic site control“ verlief (Bem.: (i) der numerische Wert ee^* gibt an, wie effektiv der Transfer der Chiralität im aktiven Katalysator auf das wachsende Polymer ist; Vergleich: Komplex **96** 0.69; Komplex **97** 0.17 (ii) ein Überblick über die stereospezifische Polymerisation von Propylen gibt⁵⁵).

Weitere Anwendungen der chiralen Katalysatoren, vorwiegend von **93**, fanden sich in der regio- und stereoselektiven C/C-Bindungsknüpfung. Diese Carbomagnesierungen wurden mit chiralen und prochiralen Allylalkoholen durchgeführt, aber auch mit einfachen, prochiralen Olefinen.

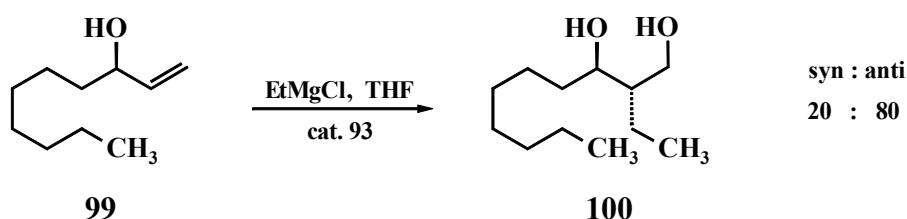


Abbildung 34: Carbomagnesierung am Allylalkohol **99**

Beispielsweise liefert eine diastereoselektive Ethylmagnesierung des nichtracemischen Alkohols **99** mit **93-Zr** in 80% Ausbeute ein Produktgemisch, in dem die anti-Verbindung **100** stark angereichert ist (syn:anti - 20:80)⁵⁶; (für asymmetrische Carbomagnesierungen siehe⁵⁷).

Komplex **96** eignet sich hervorragend für die katalytisch unterstützte Carboaluminierung. In einem einfachen Experiment kann beispielsweise das nichtaktivierte 1-Octen in guter Ausbeute mit einem Enantiomerenüberschußwert von $ee = 72\%$ in den optisch aktiven Alkohol **101** übergeführt werden⁵⁸.

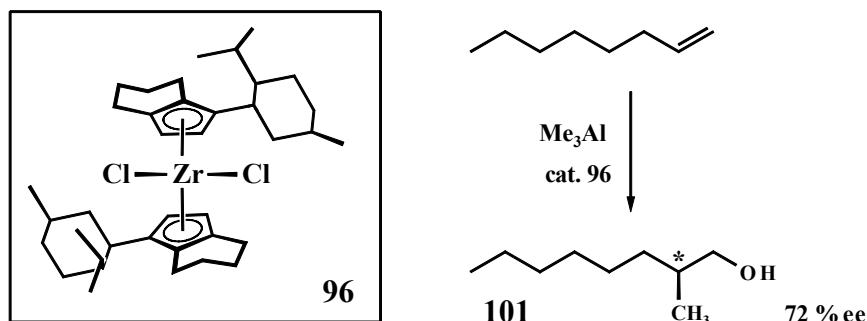
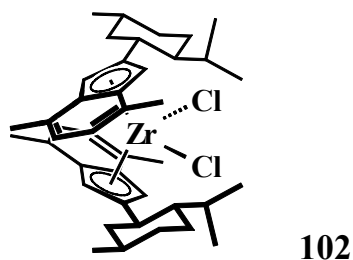


Abbildung 35: Asymmetrische Carboaluminierung

Auch nach 2000 findet man noch Veröffentlichungen, die neue Komplexe menthylsubstituierter Indene vorstellen und ihre Anwendung in der Propenpolymerisation ausführen.



Das Zirkonocendichlorid **102** zeigte sich wenig aktiv in der Polymerisation und lieferte im Polymer niedrige Stereoregularitäten²⁹ (für weitere Synthesen menthylsubstituierter Derivate siehe³⁰ und auch⁵⁹).

2 Problemstellung

Im Sinne der *Kagan*'schen Idee zur Synthese von Neomenthylcyclopentadien **2** und Menthylcyclopentadien **3** sollte ein Synthesekonzept zur Darstellung von Trimethylbicyclo[2.2.1]heptyl-substituierten Cyclopentadienen erarbeitet werden. Dabei sollte die Vorgabe gelten, Ausgangsverbindungen aus dem *chiral pool* zu nutzen. Als typisches Beispiel einer solchen Verbindung kann Campher **15** angeführt werden.



15

Mögliche Zielmoleküle könnten demnach einen *exo*- oder *endo*-1,7,7-Trimethylbicyclo[2.2.1]heptyl-Substituenten tragen („Isobornyl- bzw. Bornylrest“). Bisweilen existieren keine Synthesekonzepte zur Einführung derartiger Reste.

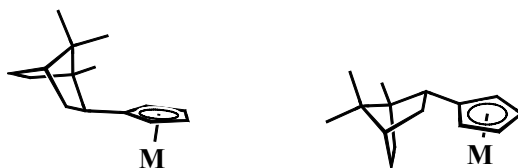
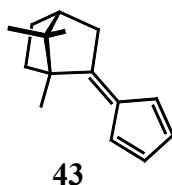


Abbildung 36: Mögliche Zielmoleküle mit Bornylrest

Chirale Cyclopentadienyle mit dieser bicyclischen Struktur gibt es nur als annellierte Ringsysteme (siehe Einleitung). Ansonsten finden sich keine weiteren Beispiele an freien Liganden dieser Art. Der Menthylrest in seinen diastereomeren Formen ist ein monocyclischer Ligand und seit 1978 bis zum heutigen Tage der führende Vertreter dieser Verbindungsklasse geblieben.

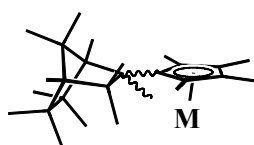
Im Rahmen der Syntheseentwicklung sollten gängige Konzepte ausgeschöpft bzw. modifiziert werden. Dabei war in erster Linie das Tosylat- und Fulvenkonzept auf seine Tauglichkeit zur Produktion von bicyclisch substituierten Vertretern zu überprüfen. Können analoge Konzepte zur „Menthylsynthese“ gefunden werden oder zeigen sich Synthesebarrieren bedingt durch andersartige Reaktivität von funktionalisierten Bicyclen?

Als Einstieg in die Praxis sollte dem Bornylidencyclopentadien **43** Beachtung geschenkt werden, dessen synthetischer Zugang noch einigen Beschränkungen unterlag. Kann für dieses Fulven eine Möglichkeit zur Darstellung von Bornyl- bzw. Isobornylcyclopentadien (oder auch anders derivatisierten Cyclopentadienen) gefunden werden?

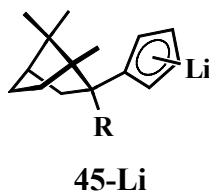


Im Rahmen der weiteren Forschung sollte das Substitutionskonzept aufgegriffen werden. Dabei sollten verschiedene Startmaterialien auf ihre Zugänglichkeit und Reaktivität in Substitutionsreaktionen untersucht werden.

Eine ganz allgemeine und weiterführende Vorstellung formuliert deshalb das Zielmolekül derart, daß eine chirale Bicyclo[2.2.1]heptyl-Einheit mit einer substituierten oder unsubstituierten Cyclopentadienyleinheit konnektiert ist.



Dabei sind Vertreter, bei denen der chirale Baustein über ein quartäres Kohlenstoffatom an das Cyclopentadien gebunden ist, besonders erwünscht (wie man es beispielsweise in Verbindung **45** findet).



Schon *Erker* formuliert die positiven Eigenschaften dieser Art von Liganden, da asymmetrische Synthesen oder stereoselektive Propylenpolymerisation möglicherweise „durch die Verwendung sperriger, chiraler tertiärer Alkyl-Substituenten an dem Cyclopentadienyl-Einheiten erreicht werden“⁴³.

Das neu gewonnene Ligandmaterial soll an Komplexen charakterisiert werden. Die grundlegende Idee und das Interesse an der Entwicklung der neuen Ligandklasse liegt in der besonderen Struktur der sperrigen Alkylreste. Die gewünschten Verbindungen würden der Vorstellung von starren Substituenten entsprechen.

3 Eigene Ergebnisse

Dieses Kapitel läßt sich in zwei größere Unterkapitel untergliedern, von denen sich das erste mit den Aspekten der Ligandsynthese beschäftigt. Zu diagnostischen Zwecken und aufgrund der Möglichkeit der Charakterisierung werden in diesem Abschnitt auch einige ausgesuchte Metallkomplexe diskutiert.

Das zweite Kapitel beinhaltet die Synthese, Charakterisierung und Eigenschaften von weiteren Komplexen. Ein erstes Katalyseexperiment wird vorgestellt.

3.1 Synthese und Charakterisierung neuer, chiraler Cyclopentadienyl-Liganden mit Edukten aus dem *chiral pool*

An dieser Stelle sind Synthesekonzepte aufgegriffen worden, die in der Literatur bereits beschrieben wurden. Inwieweit lassen sich diese Strategien auf die Chemie der funktionalisierten [2.2.1]-Bicyclen übertragen? Ein Einstieg in diese Thematik ist mit dem Edukt Campher **15** gefunden worden, der von *Sitzmann* erfolgreich zur Synthese eines optisch aktiven Fulvens **43** genutzt wurde (siehe unten). Campher **15** besitzt einem charakteristischen Geruch, der auch für eine ganze Klasse von Verbindungen namensgebend ist. Der Geruch wird schlichtweg als *camphrig* bezeichnet. Dieser Camphanabkömmling natürlicher Herkunft stellt ein kostengünstiges Startmaterial dar. Er ist ein Monoterpen mit bicyclischer Struktur. Die Gewinnung erfolgt, wie bereits erwähnt, durch Wasserdampfdestillation des zerkleinerten Holzes älterer Campherbäume, wobei der (+)-Campher teilweise aus dem Destillat auskristallisiert¹⁴.

3.1.1 Synthesepotential von Fulvenen zur Darstellung optisch aktiver Cyclopentadienyl-Liganden

3.1.1.1 Darstellung und Reaktivität von Bornylidencyclopentadien **43**

Fulvene sind reaktive und häufig auch einfach herstellbare Ausgangsmaterialien, die sich sauber und auch in größeren Quantitäten gewinnen lassen. So wurde von *Sitzmann* die Darstellung von Bornylidencyclopentadien **43** beschrieben²².

Das chirale Fulven **43** wurde im Arbeitskreis häufig präpariert, doch konnten stets nur geringe Mengen des gelben Öls gewonnen werden. Die Ausbeuten unterlagen großen Schwankungen, selten waren mehr als 17 % rein isolierbar. Die Versuchsdurchführung ist von simpler Natur (Zutropfen einer Lösung von Campher **15** in eine siedende Suspension von frisch vorbereitetem Cyclopentadienylmagnesiumchlorid), doch gestaltete sich die Aufarbeitung äußerst aufwändig, da im hydrolysierten Reaktionsgemisch als Hauptkomponente das Ausgangsmaterial Campher **15** auftrat. Dieser mußte zunächst absublimiert werden, wobei aber schon Produkt mitdestillierte. Daher war es notwendig, die Destillationsapparatur mehrmals zu wechseln, da sublimierter Campher **15** die Glaswandungen besetzte und sich folglich wieder mit dem Fulven-Destillat vermischen würde. Einer These zufolge ließ sich die übermäßige Anwesenheit des Camphers **15** auch durch eine Reaktionsmöglichkeit des Cyclopentadienylmagnesiumchlorids erklären, wonach dessen basische Eigenschaften dazu führen könnten, daß sich das Enolat des Camphers **15-MgCl** bildete, das nach Hydrolyse wieder den Campher **15** freisetzte. Versuche, die Reaktion in größerem Maßstab durchzuführen, scheiterten vollends (Ausbeute unter 5 %).

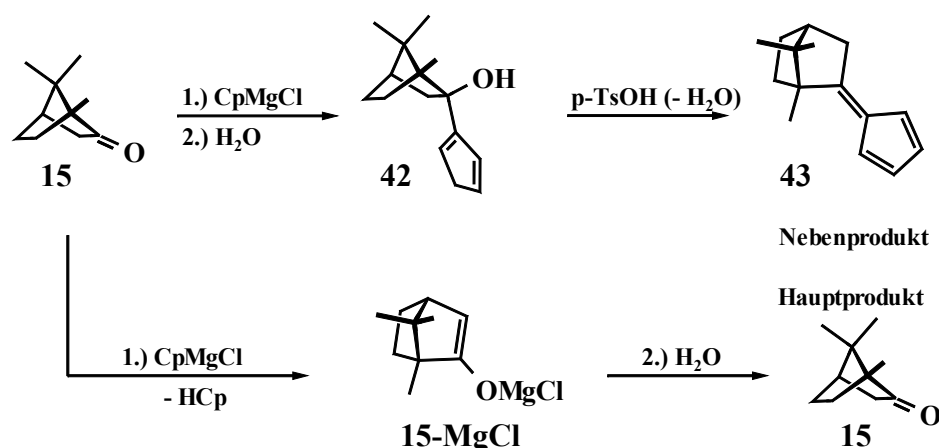
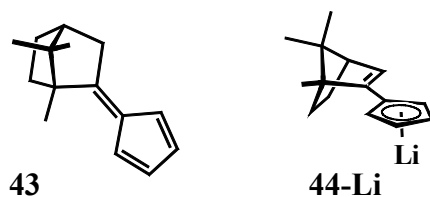


Abbildung 37: Die Synthese von **43** verläuft nicht glatt

Das Pentafulven **43** stellt ein optisch aktives Ausgangsmaterial dar, in dem die Cyclopentadienyleinheit samt der Terpenyleinheit schon vorgebildet ist. Untersuchungen zur Gewinnung des komplexierbaren Teilchens führten in verschiedenen Fällen zur Bildung des ungesättigten Derivates **44-Li**.



Zur Umsetzung wurden metallorganische Reagenzien wie Methyllithium, ^tBuLi oder auch Phenyllithium verwendet. In jedem Fall wirkten die Organolithiumverbindungen basisch und führten zur Protonabstraktion in der 6-Position am Fulven-Fragment, wonach die Bildung von **44-Li** erfolgte²².

In der Literatur sind viele Beispiele bekannt, die die Reaktivität von Fulvenen dokumentieren. Grundlegendes Beispiel ist die Reaktivität des 6,6-Dimethylfulvens **103** gegenüber Methyllithium⁶⁰.

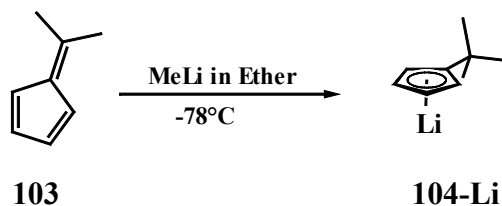


Abbildung 38: Addition eines metallorganischen Reagenzes an ein Pentafulven **103**

Lithium-*tert.*-butyl-cyclopentadienid **104-Li** ist das einzige Produkt bei dieser Umsetzung. Man kann ebenso die Darstellung von Verbindung **35** zur Illustration der Reaktivität von Fulvenen heranziehen.

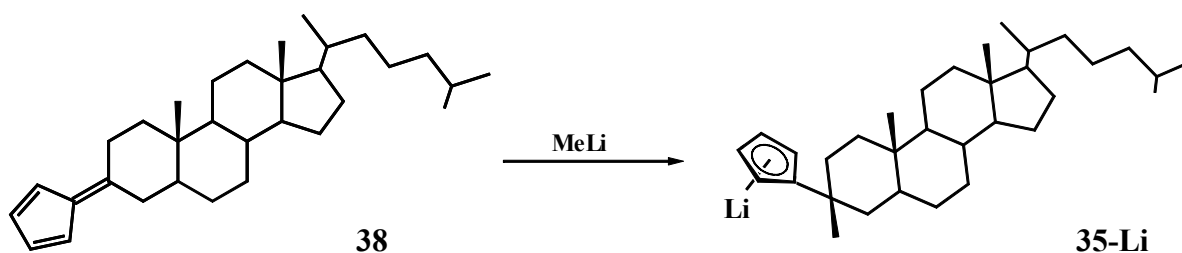
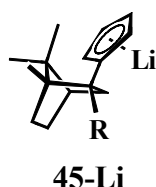


Abbildung 39: Analoge Umsetzung zur Reaktion in Abbildung 38

In diesem Fall konnte Methyllithium sogar diastereoselektiv in Diethylether bei sehr tiefen Temperaturen addiert werden²¹. Um so verwunderlicher erschien es, daß das entsprechende Additionsprodukt **45-Li** (R = Me) überhaupt nicht darstellbar sein sollte.



Sämtlich beschriebene Verfahren zur Präparation der Additionsprodukte verweisen auf eine Reaktionsführung in Diethylether bei einer Temperatur von -78°C . Das Eliminierungsprodukt **45** wurde bei Eisbadtemperatur in Petroleumbenzin erhalten.

Dies gab Anlaß, das Experiment noch einmal zu wiederholen, um festzustellen, ob bei anderen Reaktionsbedingungen (Reaktion in Ether, Aceton-Trockeneisbad) eventuell die Addition begünstigt sein könnte.

Zu diesem Zweck wurde das Fulven **43** nochmals präpariert. Dabei wirkten sich Änderungen an der beschriebenen Versuchsdurchführung positiv auf den Reaktionsfortschritt aus. Die Reaktion wurde in größerer Verdünnung ausgeführt und die Grignard-Verbindung wurde als farbloses Pulver abgewogen vorgelegt (die Komponente ist in Substanz isolierbar; exakte Stöchiometrie). Entscheidend war offenbar lediglich die Verlängerung der Reaktionszeit, die von zwei Stunden auf 20 Stunden angehoben wurde.

Das Experiment wurde bei Raumtemperatur durchgeführt. Nach wäßriger Aufarbeitung konnte das Fulven **43** in weit über 50 % Ausbeute gewonnen werden. Das Destillat enthielt nur wenige Prozent Campher **15** und keine Anteile des Alkohols **42-H** (NMR- und GC-Untersuchung).

Diese Beobachtungen konnten durch einem weiteres Experiment bestätigt werden. Dabei wurde die Rührzeit auf einige Tage verlängert. Ständige Reaktionskontrolle mittels Gaschromatographie führte zu der Erkenntnis, daß die Reaktion beim Vorliegen eines Verhältnisses von 80 : 20 von Fulven **43** und Campher **15** beendet ist. An dieser Stelle muß noch angemerkt werden, daß bei nachfolgender Aufarbeitungsprozedur auf eine Entwässerung mit p-Toluolsulfonsäure verzichtet werden kann, da das intermediär in der Reaktion entstehende Alkoholat **42-MgCl** sofort unter Freisetzung des Fulvens eliminiert. Der entsprechende Alkohol **42-H** wird nicht beobachtet. Das Fulven konnte mit einer Ausbeute von 75 % isoliert werden.

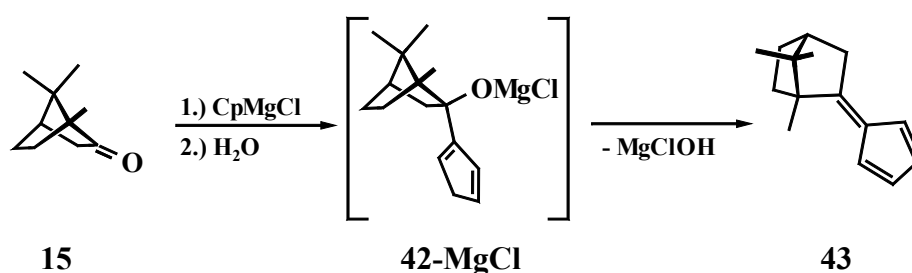


Abbildung 40: Spontane Bildung des Fulvens **43**

Entgegen früherer Annahmen²² existiert der Alkohol **42-H** offenbar nicht als dominante Spezies (bzw.: kann nur in Spuren detektiert werden). Schon in Vorversuchen, in denen zwecks einer Isolierung von eventuell gebildetem Alkoholat **42-MgCl** die Reaktionslösung mit Trimethylchlorsilan versetzt und aufgearbeitet wurde, erhärtete sich dieser Verdacht. Eine

Untersuchung des gewonnenen Materials lieferte lediglich die Bildung eines Produktes, des Fulvens **43**.

Dieser Befund ist durchaus ungewöhnlich, da man zur Erklärung annehmen muß, daß ein intermediär gebildetes Salz **42-MgCl** nicht stabil ist und sich spontan unter Ausscheidung von basischem „MgClOH“ zersetzt. Vergleicht man diesen Eliminierungsprozeß mit etablierten Mechanismen aus der organischen Chemie, so kann man Analogien formulieren. Die säurekatalysierte Dehydratisierung von Alkanolen wird durch die Anlagerung eines Protons an freie Elektronenpaare am Sauerstoffatom der Hydroxyfunktion eingeleitet. Die so erreichte erhöhte Austrittsbereitschaft der protonierten Hydroxygruppe fördert die Ionisation. Es kommt zur heterolytischen Bindungsspaltung und Wasser wird freigesetzt. In der vorliegenden Reaktion ist „MgClO“ das zu Wasser analoge Eliminierungsprodukt..

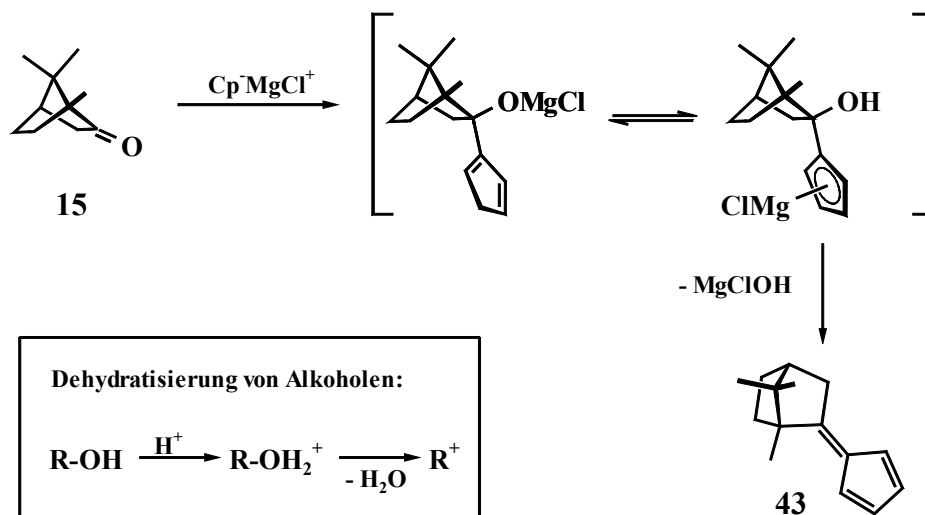


Abbildung 41: Mechanistische Betrachtungen; Vergleich mit der „klassischen“ Dehydratisierung

Ähnlich der starken Lewis-Säure H^+ weist auch das MgCl^+ -Fragment Eigenschaften einer harten Lewis-Säure auf und bildet das Säure-Base-Addukt, in dem vergleichbar mit der OH_2^+ -Gruppierung eine Abgangsgruppe generiert wurde. Denkbar wäre auch, daß das gebildete Alkoholat mit seinen basischen Eigenschaften **42-MgCl** in der Lage ist, entweder inter- oder intramolekular das Cyclopentadien zu metallieren. Dementsprechend würde ein Cyclopentadienid gebildet werden, das mit einer Hydroxygruppe noch funktionalisiert wäre (siehe Abbildung 41 und 42). Eine Salzabspaltung müßte dann eine Form annehmen, bei der man ein ionisches Teilchen formuliert, in dem eine Abgangsgruppe ClMg(H)O^- analog dem Teilchen H_2O^+ vorliegt. Die Triebkraft einer solchen Reaktion könnte die Ausbildung des konjugierten π -Systems im Fulven **43** sein.

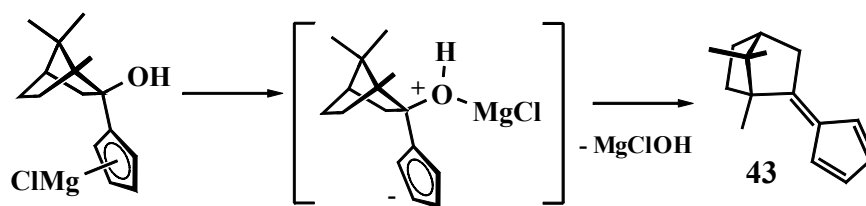


Abbildung 42: Salzabspaltung führt zur Fulvenbildung

Beispielsweise ist in unserem Arbeitskreis bekannt, daß eine zu **42-H** analoge Verbindung mit dem Menthylgerüst durchaus isolierbar ist. Der vorliegende Alkohol läßt sich auch auf die hier beschriebene Weise ohne Säurekatalyse zum entsprechenden Fulven entwässern. Dazu ist einfach eine Erwärmung des Reaktionsansatzes notwendig⁶¹.

Neuere Experimente schließlich erschlossen den analytischen Zugang zu dem Alkohol **42-H**, indem eine Umsetzung im großen Maßstab zu dem Fulven **43** gaschromatographisch untersucht wurde (GC und GC-MS). Neben dem bekannten Peak mit der Retentionszeit $t_R = 26,5$ min (Fulven) wurde ein dominanter weiterer Peak bei $t_R = 29,0$ min registriert. Eine massenspektrometrische Untersuchung ergab, daß es sich zweifelsfrei um den gesuchten Alkohol handelte.

Die Umsetzung des Fulvens **43** mit Methyllithium erfolgte nun unter den bereits geschilderten Bedingungen. Dabei war beobachtbar, daß die intensiv gelb-gefärbte Lösung keinerlei Veränderung zeigte. Das Reaktionsgemisch wurde sukzessiv über Stunden hinweg langsam aufgewärmt, wobei sich auch bei -20°C keine augenscheinlichen Veränderungen ergaben. Der Reaktionsansatz wurde für weitere zehn Stunden (auftauen: -20°C bis Raumtemperatur) gerührt, wonach die intensive Färbung völlig verschwand. Eine gaschromatographische Untersuchung ergab, daß ein 1:1-Gemisch aus noch vorhandenem Fulven und einer neuen Verbindung vorlag. Dabei waren die Retentionszeiten der beiden Verbindungen kaum unterschiedlich. Offenbar mußte sich in der Reaktionslösung also eine metallierte Komponente befinden, die aufgrund ihrer geringen Löslichkeit in Petroleumbenzin von der Fulvenkomponente abgetrennt werden konnte. Eine eindeutige Identifizierung des neuen Produkts sollte an einem Metallkomplex geschehen. Hierzu eignet sich in besonderer Weise ein Cyclopentadienyl-molybdän-tricarbonyl-methyl-Komplex.

In einer typischen Verfahrensweise wurde das Lösungsmittel des oben beschriebenen Reaktionsansatzes unter vermindertem Druck entfernt und der feste, farblose Rückstand mehrmals mit kleinen Petrolether-Portionen gewaschen. Es wurde mit einigen Millilitern THF aufgenommen. Man versetzte mit Molybdänhexacarbonyl (Überschuß) und refluxierte für einige Stunden, wonach sich die Reaktionslösung orange färbte.

Nach Methyljodid-Zugabe bei Raumtemperatur rührte man für eine weitere Stunde unter Rückfluß. Die Aufarbeitung erfolgte anschließend durch eine Extraktion mit n-Pentan. Der isolierte Komplex war von orange-brauner Farbe und von öliger Konsistenz. Das diagnostisch wertvolle ^{13}C -NMR-Spektrum zeigte neben einer Verunreinigung, die eindeutig als Fulven **43** identifiziert werden konnte, exakt eine weitere Verbindung an. Dabei handelte es sich um den Molybdänkomplex **105**.

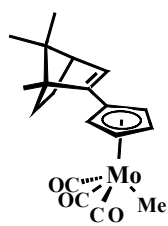
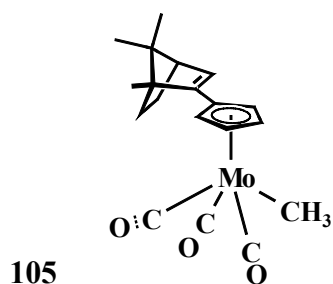
Verschiebung [ppm]	Zuordnung	Verschiebung [ppm]	Zuordnung
240,07 227,00 226,87	3 C; CO-Liganden	57,21 55,11 51,50 31,36 25,82 19,52 19,51 13,01	8 C; Käfig-C
140,01	1 C; Käfig-C-Cp (vinyl)		
133,16	1 C; Ring-C-Bornenyl	-19,18	Mo-CH ₃
109,18	1 C; Käfig-CH	^{13}C -NMR-Daten 105 CDCl ₃ 	
91,35 91,11 90,52 90,46	4 C; Ring-CH		

Tabelle 1: ^{13}C -NMR-Daten für den Molybdän-Komplex **105**

Das Indiz hierfür ist das Vorhandensein eines einzigen Signals für die metallgebundene Methylgruppe oder auch das Auftreten von drei Signalen für die CO-Einheiten (pro Metallkomplex ein Signal für die Methylgruppe und im Falle von chiralen Komplexen jeweils drei Signale für die Carbonyle). Man detektiert bei $\delta = 133,16$ ppm das Signal für ein substituiertes Kohlenstoffatom des Cyclopentadienylringes und die verbleibenden C-Atome als Schar von vier Signalen um $\delta = 90,5$ ppm. Im Bereich von $\delta = 57,2$ ppm bis 13,0 ppm zählt man acht Signale, die allesamt dem Terpen-Käfig zugeordnet werden können. Als verbleibende Signale detektiert man Resonanzen bei $\delta = 140,01$ sowie 109,18 ppm, die eindeutig belegen, daß der Bornylkäfig zwei ungesättigte Kohlenstoffatome beinhaltet. Das Molybdän trägt in diesem Komplex **105** also den Bornenylcyclopentadienyl-Liganden.



Es konnte demnach einmal mehr gezeigt werden, daß das Synthesepotential des Fulvens **43** hinsichtlich der Reaktion mit metallorganischen Reagenzien beschränkt ist. Die gewonnene Verbindung entspricht aufgrund der ungesättigten Einheit im Terpenylkäfig nicht der Zielvorstellung. Dennoch wurden Testreaktionen mit weiteren Organometallverbindungen und Hydrierungsreagenzien bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt und einer gaschromatographischen Untersuchung unterzogen. Dabei zeigte sich in keinem Falle eine Reaktivität, die Reaktionslösung behielt stets die charakteristische gelbe Färbung; in den einzelnen Gaschromatogrammen zeigte sich auch nicht ansatzweise das Auftreten von neuen Verbindungen.

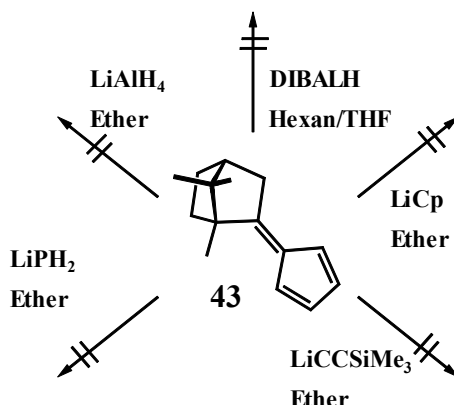


Abbildung 43: Versuche zur Derivatisierung des Fulvens **43**

Äquimolare Mengen an Bornylidencyclopentadien **43** wurden in Diethylether unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemperatur mit Cyclopentadienyllithium, Lithiumphosphid und auch trimethylsilylsubstituiertem Alkynyllithium versetzt und für einige Tage gerührt. Nach hydrolytischer Aufarbeitung entnommener Proben wurden Gaschromatogramme angefertigt, die allesamt belegten, daß keine Reaktion stattgefunden hatte. Folglich wurde die Reaktionstemperatur erhöht, wonach sich ebenfalls kein Erfolg abzeichnete.

Die Umsetzungen zur Synthese der gewünschten Cyclopentadiene funktionieren nach dem neu gewonnenen Verständnis also nicht analog zu den schon bekannten Reaktionen, sondern ungewünschte Nebenreaktionen sind bevorzugt oder es kommt erst gar nicht zur Umsetzung. Die gewonnenen Erkenntnisse dokumentieren die „andere Reaktivität“ der [2.2.1]-bicyclischen Systeme.

Schließlich konnte aber doch eine Möglichkeit der Derivatisierung des Fulvens **43** gefunden werden. Da diese Untersuchungsergebnisse erst gegen Ende der praktischen Arbeiten im Rahmen der Promotion nach gewonnener Erfahrung erfolgten, liegen noch keine fundierten Ergebnisse vor. Im folgenden sollen die gemachten Beobachtungen und Deutungsversuche kurz skizziert werden.

Die Umsetzungen zur Hydrierung des Fulvens **43** wurden nochmals aufgegriffen und unter anderen Reaktionsbedingungen wiederholt. Es zeigte sich, daß die durch das Fulven intensiv gelb gefärbte Reaktionslösung durch Rühren mit dem Hydrierungsreagenz in heißem Toluol im Druckschlenkrohr völlig entfärbt werden konnte. Dieses Verfahren konnte sowohl mit Lithiumaluminiumhydrid als auch Diisobutylaluminiumhydrid (DIBALH) durchgeführt werden, wobei die Reaktion im ersten Falle wesentlich schneller und offenbar auch selektiver war.

Die gaschromatographischen Untersuchungen belegten, daß nach der Hydrierungsreaktion kein Fulven mehr vorhanden war. Man detektierte im wesentlichen zwei Produkte, die im Falle der jeweiligen Reagenzien in unterschiedlichen Verhältnissen vorlagen. Hierbei könnte es sich um das *exo*- und *endo*-Bornylcyclopentadien handeln. Eine der beiden Komponenten (*exo*-Bornylcyclopentadien) ist aus mechanistischer Sicht sterisch begünstigt und sollte im Falle der Hydrierung mit Lithiumaluminiumhydrid als Hauptprodukt entstehen.

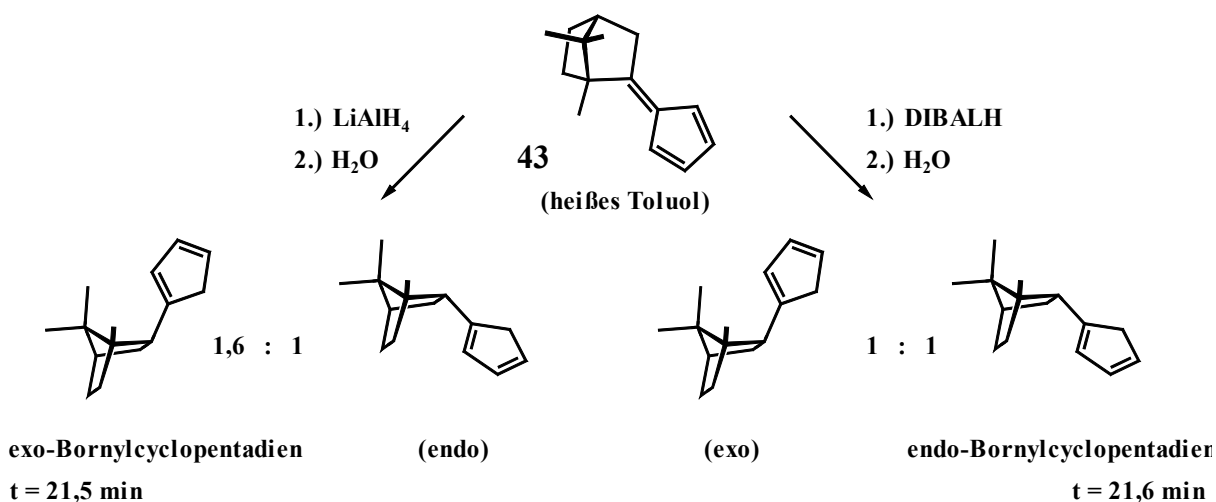


Abbildung 44: Hydrierung des Fulvens **43** mit verschiedenen Hydridadditionsreagenzien

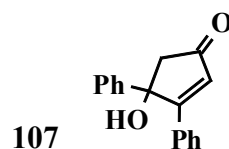
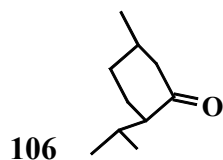
Als metallierbare Komponenten konnten nach Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid farblose Salze der Cyclopentadiene in ca. 60 % Ausbeute gewonnen werden.

Das isolierte Material bestand aus vier Komponenten, wobei 84 % der Menge zwei Signalen entsprach, welche dem *exo*- und *endo*-Derivat des Cyclopentadiens zugeordnet wurden (zunächst ohne experimentelle Beweise; gesichert gilt das *exo*-Derivat, da es aus vorangehenden Experimenten gaschromatographisch als gesichert galt). Zu den verbleibenden (ebenfalls als metallierte Spezies gewonnenen) Verbindungen kann keine konkrete Aussage gemacht werden. Möglicherweise handelt es sich hierbei um Moleküle, die ein umgelagertes Kohlenstoffgerüst besitzen. Die erhaltenen Befunde sollten Gegenstand späterer Studien sein (siehe Ausblick).

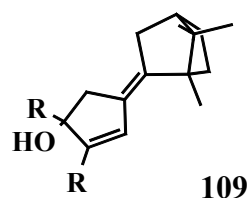
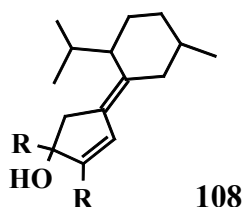
3.1.1.2 Möglichkeiten zur Synthese von substituierten Alkyldicyclopentadienen – gescheiterte Versuche

Da bisher die Synthese von mehrfach substituierten, chiralen Cyclopentadienen über die Fulvenmethode nicht gelungen war, sollte ein bereits ausgearbeitetes Synthesekonzept auf die Herstellung definiert substituierter Vertreter angewendet werden. In der Literatur wird eine weitläufig bekannte Namensreaktion mit der Komposition verschiedenster, auch aufwändiger über eine C/C-Doppelbindung verbundener „Molekülbausteine“ verknüpft. Es handelt sich dabei um die titanvermittelte C/C-Kupplung zweier Carbonylfragmente. Den reduktiven Prozeß, der mindestens stöchiometrische Mengen an Titantrichlorid verlangt, nennt man *McMurry*-Kupplung⁶². Die Carbonylkupplung wird durch eine niederwertige Titanspezies bewerkstelligt, die durch Reduktion von Titantrichlorid mit Lithium erzeugt wird.

Als Studienobjekte sollten dazu der monocyclische Vertreter Menthon **106** und auch Campher **15** dienen. Ein substituiertes Cyclopenten-ol-on **107** sollte als Kupplungskomponente eingesetzt werden. Dieses Keton, das noch eine Hydroxyfunktion trägt, ist in großen Mengen durch eine simple Kondensationsreaktion zugänglich. Aceton und Benzil reagieren unter Säurekatalyse innerhalb einiger Tage ohne Rühren vollständig zum phenylsubstituierten Keton-ol **107** ab⁶³. Menthon **106** wird bei dieser Verfahrensweise im großen Überschuß eingesetzt. Um zu erreichen, daß alle Ketokomponenten im Reaktionsverlauf abreagieren, wird Titantrichlorid in sehr großem Überschuß verwendet.



Die *McMurry*-Kupplung verläuft unter Toleranz einiger funktioneller Gruppen wie beispielsweise der Hydroxyfunktionen des Moleküls **107**. Zwar konnte gezeigt werden, daß vollständiger Umsatz zu den verschiedenen denkbaren Kupplungsprodukten mit einer Präferenz zu den gewünschten Produkten (Diastereomergemisch) **108** bzw. **109** erreicht werden kann, jedoch mußten erhebliche Nachteile in Kauf genommen werden. Titantrichlorid ist in der Anschaffung sehr teuer und muß in großem Überschuß eingesetzt werden. Zudem sind große Mengen an Lithium-Metall notwendig, die nur unzureichend abreagieren und die wäßrige Aufarbeitung erschweren.



Neben den gewünschten Kupplungsprodukten liegen auch noch die unerwünschten Nebenprodukte vor, die durch C/C-Verknüpfung von zwei Menthon- im ersten Fall bzw. Campher-molekülen bei der Reaktion von Campher **15** mit **107** entstehen. Diese können zwar weitgehend durch Waschen entfernt werden, nachdem **108** und **109** zum unlöslichen Alkoholat derivatisiert wurden, allerdings beschränken sie die ohnehin geringe isolierte Ausbeute. Eine anschließende Entwässerung würde die entsprechenden Fulvene liefern. Aufgrund der enormen Schwierigkeiten im präparativen und ökonomischen Bereich der Reaktion und der nicht in Aussicht stehenden Möglichkeit, solche Fulvene in größeren Mengen (seien es nur wenige Gramm) zu gewinnen, wurde auf weitere Untersuchungen verzichtet.

Eine weitere Prozedur zur gezielten Fulvensynthese steht mit dem von *Neuenschwander* gelieferten Konzept zur Verfügung, nachdem Acetylchlorid unter Aktivierung mit frisch sublimiertem Aluminiumchlorid an Ketofunktionen addiert werden kann und anschließend die Chloro-Funktion mit Cyclopentadieniden in Substitutionsreaktionen ausgetauscht werden kann. Anschließende Essigsäure-Eliminierung mittels Triethylamin soll in guten Ausbeuten das entsprechende Fulven liefern⁶⁴.

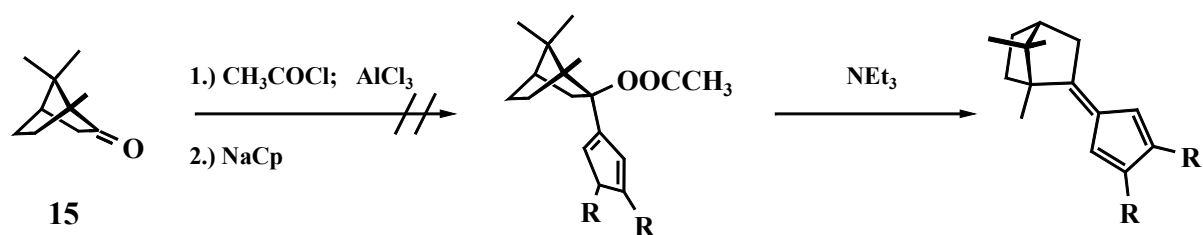


Abbildung 45: Versuch einer Fulvendarstellung

Das beschriebene Konzept konnte mit Campher **15** nicht getestet werden, da eine saubere Addition des Acetylchlorids an die Ketofunktion nicht gelang. Unter den vorgeschlagenen milden Reaktionsbedingungen konnte keine Reaktion beobachtet werden, während eine Verschärfung der Bedingungen zu einer Vielzahl von Produkten führte, unter denen sicherlich auch Umlagerungs- und Eliminierungsprodukte zu finden wären.

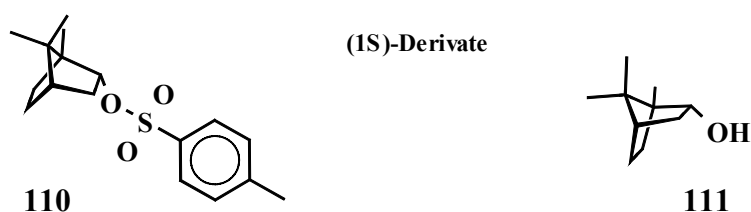
Wie gezeigt werden konnte, ist der Fulvenweg als Route zu optisch aktiven Cyclopentadienen nicht breit gefächert. Es konnte zumindest *eine* Möglichkeit aufgezeigt werden, die im Rahmen dieser Arbeit nicht abschließend untersucht wurde.

3.1.2 Optisch aktive Cyclopentadiene durch Substitution – Erforschung geeigneter Edukte für das Bornylsystem

3.1.2.1 *Endo*-Borneol, *endo*-Bornyltosylat, *endo*- und *exo*-Bornylchlorid - Synthese und erste Untersuchungen der Reaktivität

Funktionalisierte Camphane

Wie in der Einleitung ausführlich beschrieben, stellen Tosylate hervorragende Ausgangsstoffe für die Synthese der optisch aktiven Cyclopentadiene via nukleophile Substitution dar. Eine sehr gute Zugänglichkeit weist das Bornyltosylat **110** auf⁶⁵. In einer quantitativ verlaufenden Reaktion kann *endo*-Borneol **111** in Pyridin bei Raumtemperatur mit einem geringen Überschuß an Toluolsulfonylchlorid umgesetzt werden. Das entstehende Tosylat kann nach saurer Aufarbeitung aus Pentan umkristallisiert werden, wobei eine hervorragende Kristallisationstendenz beobachtet wird. Man erhält ein farbloses, kristallines und gut handhabbares Material, das auch in großen Quantitäten zur Verfügung stehen kann.



Das bei den praktischen Arbeiten im Rahmen dieser Untersuchung verwendete Borneol **111** wurde von der Firma Aldrich erworben und ist (1S)-konfiguriert.

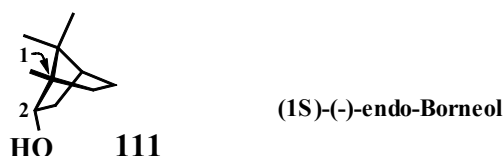
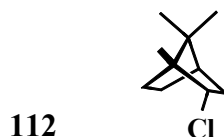


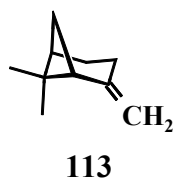
Abbildung 46: Kohlenstoffnummerierung und Konfiguration im (1S)-(-)-Borneol 111

Borneol **111** ist wie der Japan-Campher ((+)-Campher) ebenfalls aus dem Campherbaum (*Cinnamomum camphora*) gewinnbar. Man findet die Verbindung auch in der Curcuma-Wurzel (*Curcuma aromatica*, Ostasien, ingwerartige Pflanze, „Borneo-Campher“) ¹⁴. Der Geruchseindruck ist wie bei allen kugelförmigen Verbindungen dieser Klasse camphrig. (Bem.: über die Struktur-Wirkungsbeziehung/Geruchseindruck von Isocamphanderivaten siehe ⁶⁶)

Um die Bandbreite der zur Verfügung stehenden Edukte vielseitig zu gestalten, sollten auch halogenierte Derivate unter verschiedenen Reaktionsbedingungen getestet werden. Häufige Erwähnung in der Literatur findet das Bornylchlorid. Gute Zugänglichkeit wird offenbar dem *endo*-Bornylchlorid **112** zugeschrieben. Erste Synthesevorschriften stammen aus den Anfangsjahren des 20. Jahrhundert ⁶⁷.



Üblicherweise gewinnt man das farblose, wachsartige und intensiv riechende (campherähnlich, erfrischend und belebend) Material durch Einleiten von HCl-Gas in eine gekühlte Lösung von β -Pinen **113** in Chloroform oder auch Petroleumbenzin.



Dabei addiert Chlorwasserstoff an die ungesättigte C/C-Funktion unter Umlagerung des Kohlenstoffgerüsts. Nach einigen Stunden wird das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt und die Reaktionsprodukte können mit Chloroform extrahiert werden. *endo*-Bornylchlorid **112** wird durch Sublimation gewonnen, wobei dieser Vorgang mehrmals zu wiederholen ist.

Dies ist notwendig, da das flüchtigere Ausgangsmaterial und weitere, während der Reaktion entstandene Eliminierungsprodukte die gewünschte Verbindung kontaminieren. Bornylchlorid **112** selbst wird bei dieser Prozedur nicht rein gewonnen, sondern ist mit ca. 25 % Fenchylchlorid **114** belastet⁶⁸.



Beide Verbindungen können nicht auf effiziente Weise voneinander getrennt werden (bei Verwendung von größeren Quantitäten; die Verbindungen haben ähnliche Siedepunkte).

Die gezielte Darstellung von Isobornylchlorid (*exo*-Bornylchlorid) **115** ist mit weit weniger vielen Prozeduren in der Literatur vertreten.



In einem ersten Versuch zur Synthese wurde die selenoxid-katalysierte Umwandlung von Alkoholen in die entsprechenden Alkylchloride durch Chlortrimethylsilan getestet. Die angegebene Ausbeute für *exo*-Bornylchlorid **115** ausgehend von Borneol **111** wird mit 98 % als nahezu quantitativ beschrieben⁶⁹. In verschiedenen Experimenten konnten diese Versuchsergebnisse nicht bestätigt werden, stets bildete sich der Silylether des Borneols **111**, der durch Destillation in quantitativer Ausbeute gewonnen werden konnte. Es mußte ebenso festgestellt werden, daß keine genaue Angabe über die Verwendung von *exo*- oder etwa *endo*-Borneol **111** als Ausgangsmaterial in der Versuchsschrift gegeben worden ist. Es wird lediglich über eine unter Retention verlaufende Reaktion berichtet. Die Aufarbeitung soll stets destillativ erfolgen, obwohl in etlichen älteren und auch neueren Literaturstellen sowohl *endo*- als auch *exo*-Bornylchlorid **115** als sublimierbare Feststoffe beschrieben wurden (siehe unten).

Eine exakt dokumentierte Vorschrift (aktuellste Veröffentlichung zur Darstellung) zur Synthese von *exo*-Bornylchlorid **115** wurde von *Marinetti* geliefert, die im wesentlichen einer herkömmlichen Halogenierungsreaktion unter Inversion am Reaktionszentrum entspricht⁷⁰. Dabei setzt man ausgehend von *endo*-Borneol **111** mit zwei Äquivalenten Triphenylphosphan für eine Reaktionszeit von 16 h in siedendem Tetrachlorkohlenstoff um.

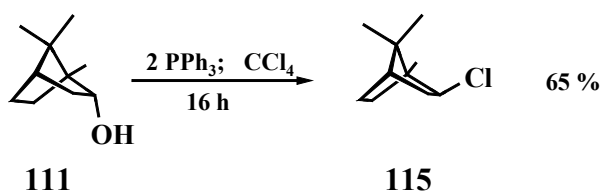


Abbildung 47: Synthese von Isobornylchlorid **115** nach *Marinetti*

Exo-Bornylchlorid **115** kann nach aufwändigen Extraktionsprozeduren mit Hexan nach Entfernung des Lösungsmittels sublimativ gewonnen werden.



Allerdings ist eine Mehrfachsublimation notwendig, da ein niedrigsiedendes Nebenprodukt aus der Reaktion (Bornen **116**) stets das Sublimationsgefäß kontaminiert. Bornen **116** ist ein farbloses Öl, das hartnäckig an etwaigem sublimiertem Material anhaftet. Produkttrennungen sind in jedem Fall schwierig.

Größere Quantitäten an Bornylchlorid **115** konnten daher in einem Versuch nicht gewonnen werden. Die Literaturvorschrift beschreibt die Gewinnung von 8,7 g des farblosen, leicht wachsartigen Materials durch Einsatz von 220 ml Tetrachlorkohlenstoff und 200 ml Hexan (zur Extraktion) nebst 41 g Triphenylphosphans und 13 g des entsprechenden Alkohols **111**. Diese Ausbeute (65 %) konnte in keinem Fall erreicht werden. Durch Reinigungsversuche (Sublimation) wurden größere mechanische Materialverluste eingetragen. Dennoch eignete sich das Material nach einfacher Sublimation hervorragend für Reaktionstests zur Cyclopentadienyl-Alkylierung, da eine etwaige Kontamination mit Bornen **116** (ca. 15 %) für die Reaktion unbedenklich war. Lediglich größere Ansätze zur Darstellung von *exo*-Bornylchlorid **115** erforderten sehr lange Reaktionszeiten (mehrere Tage; mangelnde Durchmischung) oder aber sehr große Mengen an Tetrachlorkohlenstoff als Reagenz und Lösungsmittel. Häufige Reaktionskontrollen zeigten an, daß praktisch nie vollständiger Umsatz erreicht wurde. In einem solchen Fall gestaltete sich die Aufarbeitung um so schwieriger. Die beschriebene Ausbeute von 65 % wurde nicht erreicht, doch lag das gewonnene Material in ca. 25 % Ausbeute analysenrein vor.

(Bem.: Auch die entsprechenden Bromoderivate wurden hergestellt, konnten aber nie besonders rein erhalten werden; die Darstellung von *exo*-Bornylbromid **117** wurde im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls untersucht und gegenüber Literaturprozeduren wesentlich verbessert; siehe späteres Kapitel.)

Nun standen also unterschiedlich funktionalisierte Bornylderivate zur Verfügung, die mit verschiedenen Cyclopentadieniden zur Reaktion gebracht werden konnten. Die Konzepte zur Reaktionsdurchführung orientierten sich an literaturbekannten Standardprozeduren (die eingesetzten Cyclopentadienylsalze wurden nach bekannten Verfahren selbst hergestellt; siehe „Experimenteller Teil - Ausgangsverbindungen“).

Erste Untersuchungen der Reaktivität

Zu den einfachst denkbaren Umsetzungen zur Substitution am Cyclopentadienylsystem gehören basenkatalysierte Alkylierungen mit Alkoholen. Beispielsweise konnten in guten Ausbeuten disubstituierte Indene durch Reaktion von Isopropanol mit einem halben Äquivalent Inden **46** in der Gegenwart von Isopropanolat durch achtstündiges Tempern bei 200°C im Stahlgefäß erreicht werden⁷¹. Eine vergleichbare Umsetzung mit *endo*-Borneol **111** scheiterte. Die Edukte konnten quantitativ zurückgewonnen werden.

Weitere Verfahren sollten sich nun an dem *Kagan*'schen Konzept orientieren, indem die Hydroxyfunktion zu einer Abgangsgruppe derivatisiert wurde oder durch ein andere Funktionalität ersetzt wurde. Die Hydroxyfunktion von **111** selbst kann in solche Arbeitsweisen nicht eingebracht werden, da sie im herkömmlichen Sinne keine Abgangsgruppe darstellt.

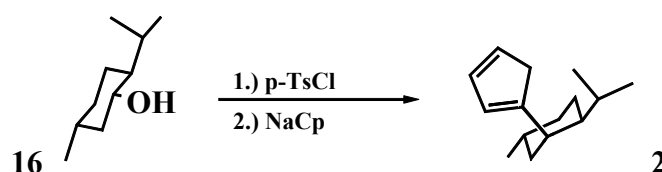


Abbildung 48: Synthese von Neomenthylcyclopentadien 2

Kagan beschreibt die Entstehung von **2** in siedendem THF, nachdem Menthol **16** zunächst ins entsprechende Tosylat umgewandelt wurde. In ähnlicher Weise wurden nun eine Reihe von Reaktionstests mit den bicyclischen Monoterpenen durchgeführt. Die Reaktionskontrolle erfolgte in jedem Falle per Gaschromatographie. Zunächst wurde zu Reaktionsbeginn bei Raumtemperatur gerührt. Die hauptsächlich verwendeten Lösemittel waren Diethylether und Tetrahydrofuran. Als Nukleophile kamen verschiedene Salze des Cyclopentadiens zum Einsatz. Dabei wurde auch das Cyclopentadienylfragment variiert, indem verschiedene 1,2-disubstituierte Vertreter verwendet wurden (im einzelnen: Grignardreagenzien bzw. Na-, Li- oder K-Salze von Tetrahydroinden, 1,2-Dimethylcyclopentadien, 1,2-Diphenylcyclopentadien und auch Inden).

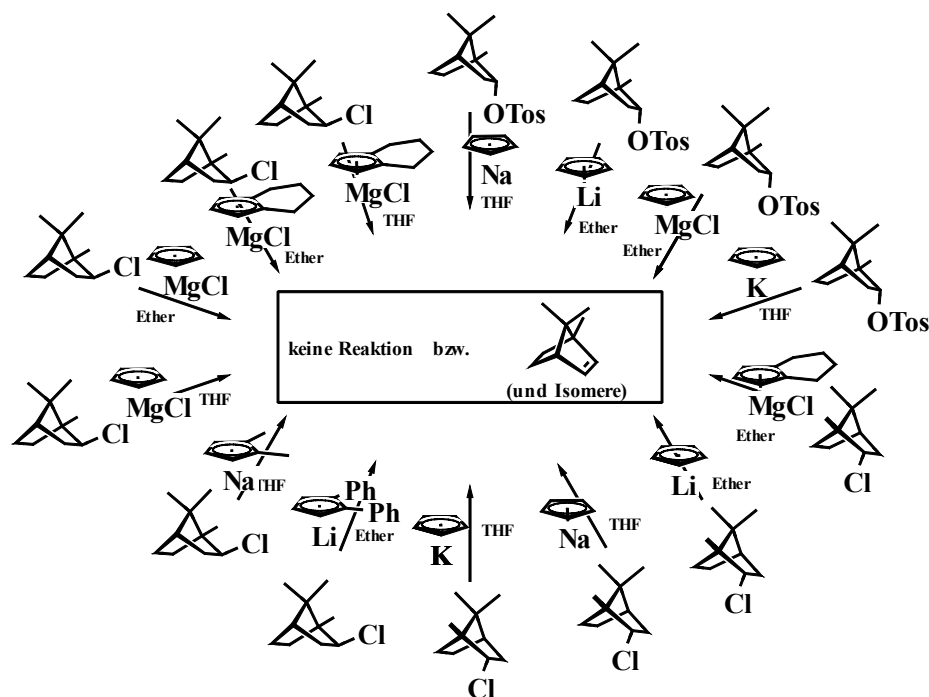


Abbildung 49: Erfolgreiche Versuche zur Substitution

In Abbildung 49 sind einige der Versuche dargestellt. Es wurden auch Experimente mit Dimethoxyethan oder sogar flüssigem Ammoniak als Lösungsmittel unternommen. Die Temperaturen wurden in nahezu allen Fällen variiert. Für die Übertragung des Cyclopentadiens wurde auch Magnesocen in verschiedenen Lösungsmitteln getestet. Die Untersuchungsergebnisse waren bei allen getesteten Reaktionen sehr ähnlich: bei niedrigen Temperaturen war keine Reaktion zu beobachten und nach Erhöhung der Reaktionstemperatur konnte einsetzende Eliminierung detektiert werden. Alle Umsetzungen verliefen ohne das Auftreten von intensiven Farben.

Schließlich wurden auch Versuche unternommen, in Toluol als Lösungsmittel zu arbeiten. Hierbei wurden interessante Beobachtungen zu farblichen Veränderungen des Reaktionsgemisches gemacht und im Gaschromatogramm konnte das Auftreten neuer Verbindungen -wenn anfangs noch nicht reproduzierbar- durch das Registrieren von mindestens zwei Peaks bei Retentionszeiten um 20 Minuten festgemacht werden, also bei höheren Retentionszeiten als *exo*-Boranylchlorid selbst. Einer GC-MS-Analyse zufolge handelte es sich um isomere Verbindungen der gleichen Masse wie Boranylcylopentadien (siehe Abb.36). Diese Beobachtungen konnten allerdings nur dann gemacht werden, wenn als Cyclopentadienid das entsprechende Grignardreagenz in Toluol verwendet wurde. Als Boranylkomponente zeigte sich besonders reaktiv das *exo*-Boranylchlorid **115**.

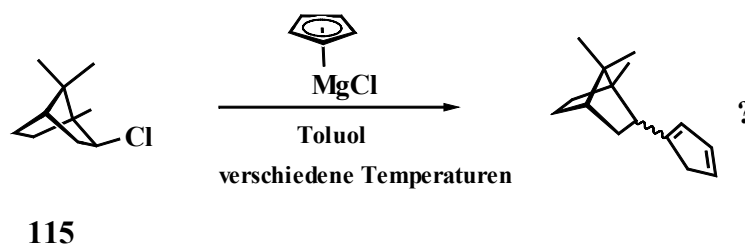


Abbildung 50: *exo*-Bornylchlorid **115** reagiert mit Cyclopentadienyl-Grignard

Es wurden eine Vielzahl von Experimenten zur Nachstellung der Reaktionsbedingungen gemacht, doch verliefen etliche Testansätze schon durch Rühren bei Raumtemperatur lediglich unter vollständiger Eliminierung des Terpeneduktes und die Suspension nahm eine schmutzig graue Färbung an. Weitere Ansätze wiederum veränderten ihr Aussehen nicht und während des Rührens bei Raumtemperatur verblieb die Bildung eines farblosen, manchmal leicht gelben bzw. auch rötlichen Niederschlags, wobei mittels der gaschromatographischen Untersuchung festgestellt werden konnte, daß ein geringer Substitutionserfolg vorlag. Spektakuläre Farbenspiele zeigten sich -allerdings nicht reproduzierbar-, wenn der Reaktionsansatz schnell zur Siedetemperatur des Toluols aufgeheizt wurde:

Nach ca. 20 bis 30 Minuten lag eine tiefrote Suspension vor, die nach einer Stunde Reflux in einen kräftigen Grünton überging. Nach weiteren 2 Stunden bildete sich eine überaus intensiv leuchtender Blauton aus. Danach waren keine weiteren Änderungen mehr zu beobachten. Wurde das Rühren unterbrochen, so setzte sich sehr schnell ein stahlblauer Feststoff ab. Die überstehende Lösung war von grell-gelber Färbung und sie zeigte bei Bestrahlung mit UV-Licht eine visuell intensiv empfundene Fluoreszenz. Auch in dieser Lösung konnte der gewünschte Ligand nachgewiesen werden. Zusammenfassend konnte also festgestellt werden, daß es prinzipiell zwei Reaktionsmöglichkeiten der Komponenten Isobornylchlorid **115** und Cyclopentadienylmagnesiumchlorid-Etherat in Toluol gab: Zum einen kam es in mehr oder minder großen Ausbeute zur Ligandbildung nebst Eliminierung oder aber die Eliminierung war der einzige Reaktionsweg (den auftretenden Farben konnte leider keine Deutung zugewiesen werden und wurden bei der Reaktionsoptimierung auch nie wieder beobachtet). Nach weiteren Testumsetzungen gelang es, den Substitutionserfolg reproduzierbar zu gestalten, da das Verhältnis der Ausbildung des Eliminierungsproduktes gegenüber der Substitution stark abhängig von dem Verdünnungsgrad der Reaktionslösung war. Dabei orientierte sich die Bemessung der Lösemittelmenge an der eingesetzten Stoffmenge eines Eduktes derart, daß die Konzentration bezogen auf eines der beiden Edukte ein mol/l nicht unterschreiten durfte.

In *verdünnten* Lösungen war nämlich stets das Eliminierungsprodukt stark begünstigt bzw. alleiniges Produkt. Höhere Konzentrationen hatten keinen negativen Einfluß auf Substitutionsproduktbildung. In weiteren Untersuchungen wurde festgestellt, daß auch die entsprechenden *endo*-Bornylderivate Bornyltosylat **110** und Bornylchlorid **112** zu diesen Reaktionen befähigt waren, allerdings war hier die Reaktion viel langsamer. Beispielsweise konnte gezeigt werden, daß in einem kleinen Rührexperiment in nur einer Stunde alles *exo*-Bornylchlorid **115** umgesetzt werden konnte (in diesem Fall 20 % Substitution und 80 % Eliminierung), während in einem gleichskalierten Experiment mit *endo*-Bornylchlorid **112** nach über 100 Stunden noch ca. 30 % des Eduktes detektiert werden konnte (15 % Substitution nach 100 h; Abbruch; Erwärmung führte nur zu Eliminierung, die unter den Reaktionsbedingungen schneller als die Substitution war).

Zur Gewinnung der Cyclopentadienylliganden wurde auf die Isolierung der freien chiral-substituierten Cyclopentadiene verzichtet, da diese vermutlich eine starke Neigung zur Dimerisierung besitzen, die bei hoher Konzentration und gleichzeitig erhöhter Temperatur (Destillationsbedingungen) noch begünstigt wird^a.

Stattdessen sollten die Cyclopentadiene nach wäßriger Aufarbeitung durch Metallierung in gut handhabbare Cyclopentadienide überführt werden. Diese lassen sich unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß bedenkenlos lagern und aufreinigen (Waschen mit unpolaren Lösungsmitteln). Eine typische Vorgehensweise zur Darstellung der isomeren Cyclopentadienylliganden konnte schließlich erarbeitet werden. Demnach wurden 35 mmol Cyclopentadienylmagnesiumchlorid (7 g) in 30 ml Toluol suspendiert. Bei 0°C wurde *exo*-Bornylchlorid **115** in fester Form unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß zugegeben. Der Reaktionsansatz verblieb für einige Minuten bei dieser Temperatur (Bem.: Gab man das Chlorid bei Raumtemperatur hinzu, so kam es -je nach Ansatzgröße- zur starken Aufwärmung des Reaktionsgemisches). Danach entfernte man das Eisbad und rührte für weitere zwei Stunden. Der vollständige Umsatz des Bornylchlorids **115** konnte durch eine gaschromatische Überwachung der Reaktion festgestellt werden. Üblicherweise war die Reaktion nach der angegebenen Zeit aber beendet.

Anschließend entfernte man das Lösemittel unter vermindertem Druck nahezu vollständig. Nach einer wäßrigen Aufarbeitung (Extraktion mit Diethylether) wurde das leicht bewegliche, hellgelb gefärbte Rohprodukt am Ölpumpenvakuum entgast und mit 25 ml trockenem Diethylether verdünnt. Bei 0°C tropfte man 18 ml 1,6-molare *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan (Überschuß!) zu und rührte bei Raumtemperatur für weitere zwei Stunden.

^a Kagan und Cesarotti berichten über die Destillation der Menthylcyclopentadiene bei 70 – 80°C unter vermindertem Druck; siehe Lit. 5.

Schon nach kurzer Zeit trübte sich die Reaktionslösung. Es bildete sich eine farblose Suspension aus. Nach der angegebenen Zeit entfernte man etwa die Hälfte des Lösemittels und sammelte den ausgefallenen Feststoff durch Filtration unter Inertgasbedingungen. Das farblose Pulver wurde mit kleinen n-Pentan-Portionen weiter gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

Auf diese Weise erhielt man 2,5 g des Gemisches an chiral substituierten Cyclopentadienyl-lithium-Salzen. Die Ausbeute konnte mit 34 % beziffert werden. Ein kleiner Teil des Pulvers wurde hydrolysiert und einer gaschromatographischen Untersuchung unterzogen. Dabei zeigten sich keinerlei Verunreinigungen und das Auftreten zweier Peaks im Verhältnis 1 : 1,5 bei den Retentionszeiten, die den isomeren Cyclopentadienylliganden entsprechen (1 ($t_R = 21,4$ min) : 1,5 ($t_R = 22$ min)).

Mit dieser Verfahrensweise waren auch durchaus größere Mengen des metallierten Ligandgemisches gewinnbar. So konnten beispielsweise 35 g des Cyclopentadienyl-Grignards (176 mmol) in 70 ml Toluol suspendiert werden und unter Rühren mit 30 g festem Isobornylchlorid **115** versehen werden. Man ließ für einige Stunden rühren und konnte anschließend wäßrig aufarbeiten.

Nach Metallierung waren auf einfache Weise so 12,2 g (34 %) der Lithiumsalze herstellbar. Das farblose Pulver ist sehr luft- und hydrolyseempfindlich. Es ist kompakt und in einer Glove-Box sehr gut handhabbar^b.

3.1.2.2 Neue Synthese für *exo*-Bornylchlorid **115**

Zur Synthese der Ligandgemische waren große Mengen Isobornylchlorid **115** notwendig. Insbesondere in der Phase der Ligandentwicklung bzw. Syntheseoptimierung sind Multigramm-Mengen ohne großen Ligandgewinn verbraucht worden. Die Synthesemethode für Isobornylchlorid **115** zeigte sich sehr schnell als zu aufwändig und auch unökonomisch zur Darstellung von mehr als 10 g des Materials. In einem Versuch zur Darstellung von 30 g des Halogenids wurden neben 50 g Borneol **111** und 160 g des Triphenylphosphans noch weit mehr als ein Liter Tetrachlorkohlenstoff und ebensoviel Hexan verwendet. Die Reaktionszeit belief sich auf mehrere Tage und die gewünschte Ausbeute wurde nicht erreicht. Dementsprechend sollte eine neue, effektive und unkomplizierte Methode gefunden werden, nach der *exo*-Bornylchlorid **115** zu synthetisieren ist. In der Literatur für organische Synthesen zur Produktion von Halogenverbindungen aus Alkoholen wurde schließlich ein einfaches Rezept zum Reaktionsprinzip gefunden.

^b Die Ausbeuten sind reproduzierbar; in vielen Experimenten wurden 33 % mindestens erreicht.

Nach der sogenannten Tosylatmethode⁷² reagieren einfache anorganische Salze wie Lithiumchlorid oder -bromid, Natriumchlorid oder -bromid, aber auch Magnesiumchlorid sowie das entsprechende Bromid mit dem tosylierten Alkohol in Aceton oder in niedrig- bzw. hochsiedenden Ethern zum S_N2-Substitutionsprodukt. Auf die geschilderte Weise sind eine Vielzahl von Organohalogeniden in guten Ausbeuten dargestellt worden. Eine Anwendung auf bicyclische Alkohole wurde jedoch nicht gefunden. Nach etlichen Tests mit verschiedenen Reaktionsvarianten konnte mit Bornyltosylat **110** auf keine der beschriebenen Arten das gewünschte Reaktionsprodukt erhalten werden.

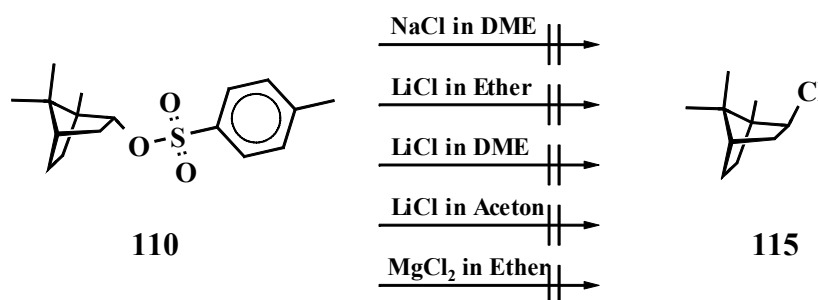


Abbildung 51: Vergebliche Anwendung der Tosylatmethode

Erstaulicherweise konnte keinerlei Reaktivität festgestellt werden. Eine Beobachtung jedoch, die im Rahmen der Ligandsynthese gemacht wurde (siehe 3.1.2.1), gab Anlaß, weitere Studien durchzuführen: Bei einer typischen Reaktionskontrolle der Reaktion *endo*-Bornyltosylat **110** und Cyclopentadienylmagnesiumchlorid konnten neben den Eliminierungsprodukten und Substitutionsprodukten eine weitere Verbindung detektiert werden.

Der Verbindung, die nur in geringer Menge entstanden war, konnte die Retentionszeit $t_R = 12,6$ min zugewiesen werden. Aus vorhergehenden Untersuchungen und Messung mit Vergleichsmaterial konnte eindeutig gezeigt werden, daß es sich dabei um Isobornylchlorid **115** handeln muß. Offenbar hat man sich ablaufende Reaktionen im genannten Reaktionsgemisch in Toluol-Lösung wie in Abbildung 52 gezeigt vorzustellen.

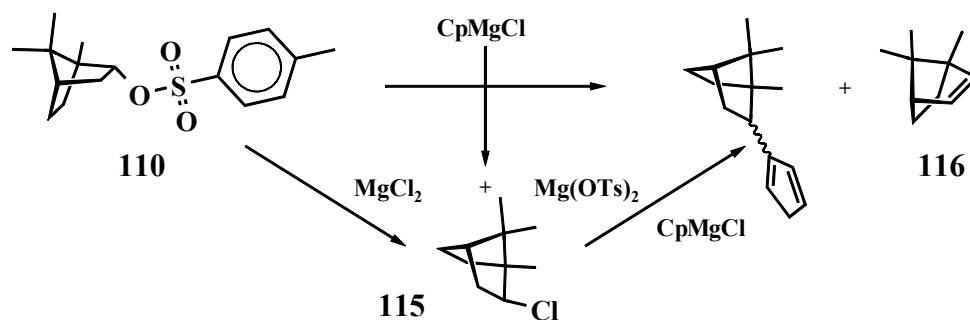


Abbildung 52: Isobornylchlorid **115** als Nebenprodukt in der Ligandsynthesereaktion

Das aufgrund der Reaktion des Tosylats **110** mit dem Cyclopentadienid entstehende „Magnesiumchloridtosylat“ (= Magnesiumchlorid und Magnesiumtosylat) ist in der Lage in Toluol mit dem Tosylat **110** die Halogenierungsreaktion einzugehen. Diese Reaktion wurde nachgestellt, indem wasserfreies Magnesiumchlorid mit dem Tosylat **110** in Toluol gerührt wurde. Überraschenderweise konnte auch nach diesem Experiment keine Produktbildung festgestellt werden. Da Methoden zur Überführung von Alkoholen in Alkylchloride beispielsweise mit Thionylchlorid (oder auch POCl_3) wegen der HCl -Entwicklung und der damit verbundenen Bildung von Kationen und deren Umlagerungsprodukten nicht in Erwägung gezogen wurden und keine Alternative zur Tosylatmethode blieb, wurde noch ein letzter Versuch unternommen.

Schließlich erbrachten jedoch einige Modifikationen an dem Grundprinzip der „Tosylatmethode“ den gewünschten Erfolg. In einem letzten Versuch wurde das Etherat des Magnesiumdichlorids hergestellt und auf seine Reaktivität hin getestet. In diesem Fall wurde deutliche Produktbildung registriert. Durch Erwärmen der Reaktionslösung konnte mehr als 50 % Umsatz erreicht werden. Jedoch erwies sich die Aufarbeitung als beschwerlich, da zunächst eine größere Menge an Toluol (hochsiedend!) im Vakuum entfernt werden mußte. Dabei konnte nicht mit einem warmen Wasserbad geheizt werden, da unter diesen Bedingungen schon mit Ausbeuteverlusten zu rechnen war aufgrund der großen Flüchtigkeit des Produktes. Schließlich wurde einer letzten Konsequenz Rechnung getragen und auf die Verwendung von Lösungsmittel völlig verzichtet. So konnten durchaus 100 g Bornyltosylat **110** mit einem halben Äquivalent des Ditetrahydrofuranadduktes des Magnesiumdichlorids (Herstellung: siehe „Experimenteller Teil – Ausgangsverbindungen“) in der Schmelze zur Reaktion gebracht werden.

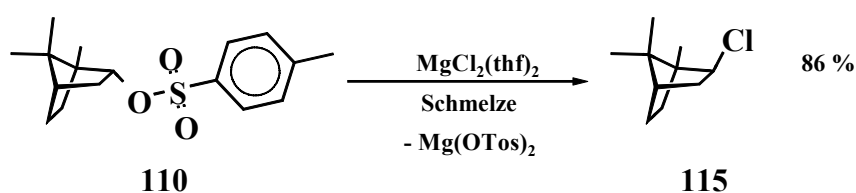


Abbildung 53: Darstellung von Isobornylchlorid **115** nach der Tosylatmethode

Dabei konnte der Versuch in einem bauchigen Schlenkrohr mit den pulverigen, gut durchmischten Edukten im siedenden Wasserbad unter Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt werden. Sobald das Tosylat geschmolzen war (das ist bei ca. 69°C der Fall⁶⁵), bildete sich eine farblose, leicht bewegliche Schmelze aus, die problemlos magnetisch gerührt werden konnte.

Nach wenigen Minuten versteifte sich das Reaktionsgemisch und nun mußte mit einem geeigneten Rührwerkzeug mechanisch weitergerührt werden. Dies konnte beispielsweise mit einem KPG-Rührer unter sanftem Inertgasgegenstrom geschehen. Die Reaktion wurde nach nur zehn Minuten Reaktionszeit abgebrochen, da schon zu diesem Zeitpunkt eine zähe, äußerst teigige Masse entstanden war, die nicht mehr durchmischbar war. Man beobachtete bei diesem Vorgang, daß das ursprünglich am Magnesiumdichlorid gebundenen Tetrahydrofuran sich nun aus dem Reaktionsgefäß verflüchtigte (über Blasenähler, Geruch!). Das Reaktionsgemisch wurde mit eisgekühltem Wasser versetzt, wonach die entstandene Suspension mit reichlich Diethylether extrahiert wurde. Nach Trocknung der vereinigten organischen Phasen und Entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck wurde der leicht abgedunkelte, flüssige, leicht ölige Rückstand im kleinen Rundkolben an ein luftgekühltes Sublimationsrohr (50 cm) angebracht und unter Vakuum zur Sublimation gebracht. Die vollständige Sublimation verlief bei einem Druck von 10^{-1} mbar bei 70°C . Neben dem sublimierenden *exo*-Bornylchlorid **115** wurden beim Sublimationsvorgang keine weiteren, flüchtigere Komponenten registriert.

Verwendete man beim Sublimationsvorgang ein langes, mit NS 29-Anschlußstücken versehenes Sublimationsrohr, so konnten bei einem Sublimationsvorgang schon mehr als 30 g problemlos sublimiert werden.

Auf diese Weise konnten mehr als 40 g *exo*-Bornylchlorid **115** (im angegebenen Fall 43,7 g) analysenrein innerhalb kürzester Zeit gewonnen werden. Die isolierte Ausbeute betrug 77 %. Sowohl gaschromatographische als auch NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten an, daß kein weiteres Diastereomer gebildet wurde. Den Sublimationsrückstand konnte man durch Kristallisation aus n-Pentan aufreinigen (Abkühlen einer heißgesättigten Lösung auf 7°C). Man konnte so mehr als zehn Gramm (10,4 g) des eingesetzten Tosylats in reiner Form zurückgewinnen. Die erhaltene Ausbeute berechnete sich demnach auf 86 % (bezogen auf verbrauchtes Tosylat **110**).

Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen an **115**

Das NMR-Spektrum ist in der Literatur mehrfach aufgeführt, soll allerdings an dieser Stelle kurz diskutiert werden, um typische Aspekte von Protonenspektren an funktionalisierten Bicyclen aufzuzeigen. Das ^1H -NMR gibt Aufschluß über die Konfiguration am chlorosubstituierten Kohlenstoffatom **C2**.


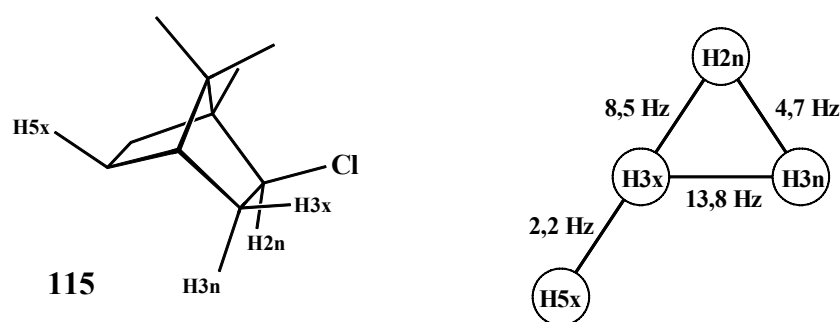
Verschiebung [ppm]	Zuordnung	Verschiebung [ppm]	Zuordnung
3,94	dd, ${}^3J_{\text{HH}} = 8,5 \text{ Hz}$ ${}^3J_{\text{HH}} = 4,7 \text{ Hz}$ 1 H, <i>CHCl</i>		
2,18	m (ddt), ${}^2J_{\text{HH}} = 13,8 \text{ Hz}$, ${}^3J_{\text{HH}} = 4,7 \text{ Hz}$, ${}^3J_{\text{HH}} = 2,2 \text{ Hz}$, 1 H	1,09 0,99 0,85	jeweils s, 3 H; <i>CH</i> ₃ -Gruppen
2,01	dd, ${}^2J_{\text{HH}} = 13,8 \text{ Hz}$ ${}^3J_{\text{HH}} = 8,5 \text{ Hz}$, 1 H		
1,78	m, 1 H	¹ H-NMR-Daten 115 CDCl ₃ 	
1,71 – 1,68	m, 2 H		
1,10 – 1,09	m, 2 H		

Tabelle 2: ¹H-NMR-Daten von Isobornylchlorid **115**

Aufgrund der chemischen Verschiebungen und der gefundenen Kopplungsmuster im Protonen-NMR-Spektrum des Isobornylchlorids **115** können Zuordnungen getroffen werden. Der elektronegative Chlorosubstituent bedingt für das Proton am *ipso*-Kohlenstoffatom einen relativen Tieffeldshift. So kann man zweifelsfrei dem *CHCl*-Fragment im Käfig das Protonensignal bei $\delta = 3,94 \text{ ppm}$ zuweisen. Wie in der Schematisierung verdeutlicht, koppelt dieses Proton lediglich mit zwei weiteren Protonen, so daß sich ein Signal mit vier Linien im Spektrum ergibt. Die auftretenden Kopplungskonstanten findet man bei zwei weiteren, gut aufgespaltenen Signalen wieder.

Abbildung 54: Kopplungsmuster im Isobornylchlorid **115**

Diese Signale sind gut separiert und sind bei ca. 2 ppm zu finden. Aufgrund der räumlichen Nähe zum Chlorosubstituenten erfahren die zu **C2** unmittelbar benachbarten Protonen **H3x** und **H3n** noch einen leichten Tieffeldshift relativ zu den verbleibenden Protonen.

Also können die angesprochenen Signale diesen beiden Protonen zugeordnet werden (Signale bei $\delta = 2,18$ ppm und $2,01$ ppm). Ein weiteres Argument, diesen Protonen die Position am Kohlenstoffatom **C3** zuzuordnen erklärt sich aufgrund des Vorliegens von 3J -Kopplungskonstanten ($J = 8,5$ Hz und $J = 4,7$ Hz), die nur dann auftreten können, wenn sie an **C3** und nicht etwa an **C5** gebunden sind.

Das Proton **H3x** weist dabei die größte Signalmultiplizität auf, da es gegenüber **H3n** die günstigere Kopplungsgeometrie aufweist: Es ist zusätzlich noch in der Lage, mit **H5x** zu koppeln. Für dieses Proton ergibt sich ein Signal mit zwölf Linien (Dubletts von Dubletts von Triplets). Daher kann sogar diese Zuweisung zu *exo*- bzw. *endo*-Stellung der Protonen bei δ (**H3x**) = $2,18$ ppm (= *exo*-Stellung) δ (**H3n**) = $2,01$ ppm (= *endo*-Stellung) getroffen werden. Bemerkenswert erscheint noch, daß keine Kopplung zu dem Brückenkopfproton **H4** gefunden wird (bzw. die Kopplung ist so klein, so daß sie nicht aufgelöst ist). Offenbar tritt dieses als Singulett in Resonanz, wie es z.B. bei $\delta = 1,71$ ppm (zusammen mit $1,68$ ppm in der Tabelle als Multipllett aufgeführt) gefunden wird. Weitere und eindeutige Signalmultiplizitäten können nicht diskutiert werden.

Konfiguration am funktionalisierten Kohlenstoffatom - Betrachtungen an 110, 112 und 115

Die NMR-Spektren der funktionalisierten bicyclischen Diterpene besitzen also stets charakteristische Signale in einem Verschiebungsbereich von ca. $\delta = 3,5$ bis $4,8$ ppm, in dem das Proton des funktionalisierten Kohlenstoffatoms in Resonanz tritt. Die Signale besitzen typische Aufspaltungsmuster, die exakten Aufschluß über die etwaige *exo*- bzw. *endo*-Stellung der funktionellen Gruppe (geometrische Isomerie) und auch über die Struktur des Terpenkäfigs (Konstitution) geben. Liegt im 1,1,7-Trimethylbicyclo-[2.2.1]-heptylsystem beispielsweise eine *exo*-2-Substitution vor (**115**), so beobachtet man im Protonenresonanzspektrum für das **H2n**-Proton ein Signal mit vier Linien (dublettiertes Dublett), welches aus einer Kopplung mit **H3n** und **H3x** resultiert.

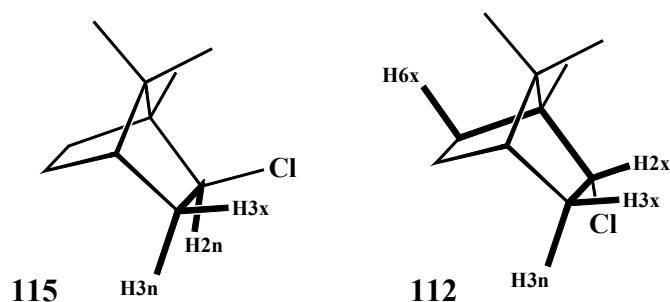


Abbildung 55: Kopplungen im *exo*- bzw. *endo*-Bornylchlorid; „W“-Geometrie in 112

Das *exo*-stehende Proton **H2x** im *endo*-Bornylchlorid **112** beispielsweise tritt im Protonenspektrum als Signal mit acht Linien (Dublett von Dublett von Dublett = ddd) in Resonanz, das sich aus der Kopplung zu drei weiteren Protonen erklären lässt (siehe Abb.). In **112** besteht aufgrund der günstigen „W-Geometrie“ die Möglichkeit der Kopplung der Protonen **H2x** und **H6x**. Ein ebensolches Beispiel liegt auch im Falle des Bornyltosylats **110** vor. Die typische $^4J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante beträgt in diesem Falle $J = 2,1$ Hz.

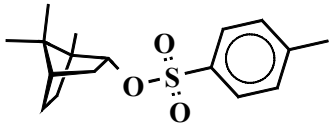
Verschiebung [ppm]	Zuordnung	Verschiebung [ppm]	Zuordnung
7,77 7,31	jeweils d, $^3J_{\text{HH}} = 8,2$ Hz 2 H, Aryl-H	1,32 – 1,22	m, 2 H
4,60	ddd, 3J (H2x/H3x) = 9,9 Hz 3J (H2x/H3n) = 3,2 Hz $^4J_{\text{HH}} = 2,1$ Hz 1 H, CHOTs	0,81 0,78 0,70	jeweils s, 3 H, CH ₃ -Gruppen
2,43	s, 3 H, Aryl-CH ₃	¹ H-NMR-Daten 110 CDCl ₃ 	
2,14 – 2,06	m, 1 H		
1,95 – 1,88	m (7 Linien), 1 H		
1,79 – 1,68	m, 1 H		
1,65	pt, 1 H		

Tabelle 3: Protonen-NMR-Daten für *endo*-Bornyltosylat **110**

Die Größe der Kopplungskonstanten zwischen zwei Protonen ist stark von der Geometrie der beteiligten Abfolge von H-C- und C-C-Bindungen abhängig. Das *exo*-Proton **H2x** koppelt über eine 3J -Kopplung von $J = 10$ Hz zu seinem *exo*-stehenden Partner **H3x**, während die entsprechende Kopplung zum **H3n** nur $J = 3,2$ Hz beträgt. Die große geminale Kopplung $^2J_{\text{HH}} = 14,1$ Hz der **H3x/H3n**-Protonen spricht für einen ausgeprägten s-Charakter der beteiligten C-H-Bindung des Kohlenstoffatoms **C3**.

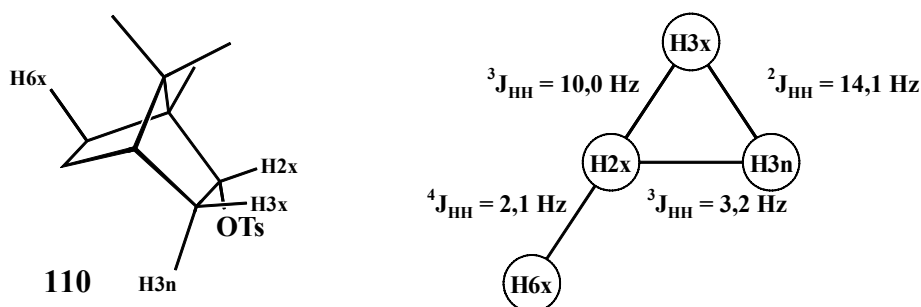


Abbildung 56: Ausgewählte Kopplungen im Protonenspektrum des *endo*-konfigurierten Tosylats **110**

Drehwertbestimmung des *exo*-Bornylchlorids **115**

$$[\alpha]^{20} = 41,02 \quad c = 17,3$$

Tabelle 4: Experimentell bestimmter optischer Drehwert von Isobornylchlorid **115**

Die optische Reinheit des *exo*-Bornylchlorids **115** wird bei der Art der Reaktionsführung nicht beeinträchtigt und hängt somit nur von der Güte des verwendeten Borneols **111** ab. Das von uns bezogene *endo*-Borneol ((1S)-(-)-Borneol; Aldrich) liegt als Gemisch von Enantiomeren von unbekanntem Verhältnis vor. Der Enantiomerenüberschußwert des Bornylchlorids (unabhängig davon, ob nach der Methode von Marinetti oder der eben beschriebenen Methode hergestellt) läßt sich mit 78 % ee beziffern^c (es liegt dementsprechend ein Enantiomerenverhältnis von 89 : 11 vor). Es müssen daher keine Racemisierungsprozesse diskutiert werden. Für das hergestellte Isobornylchlorid **115** wurde ein optischer Drehwert von 41,02 ermittelt.

3.1.2.3 Übertragung der Erkenntnisse auf *exo*-Bornylbromid **117**

Zur Synthese des *exo*-Bornylbromids **117** existieren nur sehr wenige Vorschriften in der Literatur, wobei aber kein Rezept besonders simpel erscheint. *Oshiwaka* beispielsweise verfährt nach einer Prozedur, die einem Standardverfahren ähnelt und 75 % Ausbeute verspricht.

Dabei wird Borneol **111** mit Brommethan in Gegenwart von Triphenylphosphan und einem Hilfsreagenz (1,2,4-Triazolidin-3,5-dion) umgesetzt⁷³.

Es sollte daher getestet werden, ob die gefundene Verfahrensweise zur Darstellung von Alkylchloriden am [2.2.1]-bicyclischen System auch auf die Herstellung von entsprechenden Bromoderivaten anwendbar sei. Wie sich zeigte, konnten die Erkenntnisse, die im vorigen Kapitel geschildert wurden, größtenteils auf die Darstellung von *exo*-Bornylbromid **117** übertragen werden. Das Protonenspektrum ähnelt dem des Bornylchlorids **115** und kann gleichzeitig auch als Indiz für die *exo*-Position des Bromosubstituenten herangezogen werden⁷⁴.

^c Die Enantiomeren konnten mit Hilfe des Gaschromatographen getrennt und quantifiziert werden.

Isobornylbromid **117** ist ein farbloser, angenehm riechender Feststoff, der sich gut sublimieren läßt. In Analogie zur Herstellung des Isobornylchlorids **115** kann das Bromid durch Schmelzen einer Mischung des Tetrahydrofuranates von Magnesiumdibromid mit Bornyltosylat **110** binnen kürzester Zeit gewonnen werden. Im Unterschied zur Darstellung der Chlorverbindung fällt Isobornylbromid **117** nebst einem Eliminierungsprodukt an, das nicht näher untersucht wurde.

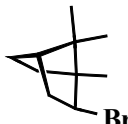
Verschiebung [ppm]	Zuordnung	Verschiebung [ppm]	Zuordnung
4,12	dd, $^3J = 8,5$ Hz $^3J = 4,8$ Hz 1 H, <i>CHBr</i>	1,14	jeweils s, 3 H; <i>CH</i> ₃ -Gruppen
2,41 – 2,34	m, 1 H	1,02	
2,09	dd, $J_{HH} = 14,1$ Hz $^3J_{HH} = 4,8$ Hz, 1 H	0,85	
1,79 – 1,69	m, 3 H	¹ H-NMR-Daten 117 CDCl ₃ 	
1,29 – 1,07	m, 2 H		

Tabelle 5: ¹H-NMR-Daten für Isobornylbromid **117**

Aufgrund der weniger hohen Flüchtigkeit des Bromids gegenüber der des Chlorids erfolgt eine Abtrennung von der flüchtigen Eliminierungskomponente problemlos. Dies kann durch Abdestillation im Vakuum bei geringer Hitze erfolgen, ohne daß nennenswerte Mengen an Produkt verloren gehen. Anschließend wird Isobornylbromid **117** im Vakuum unter Luftkühlung in ein Glasrohr sublimiert.

In vielen Fällen wurde eine isolierte Ausbeute um 40 % erreicht. Man erhält einen sehr dunklen Sublimationsrückstand, der nur noch wenig Tosylat enthält und möglicherweise schwerflüchtige Komponenten wie etwa C/C-Kupplungsprodukte.

Offenbar bestehen deutliche Analogien zu der Darstellung von Isobornylchlorid **115**, jedoch zeichnet sich das Isobornylbromid **117** wohl durch seine größere Neigung zur Eliminierung und durch seine größere Instabilität aus. Beispielweise kann auch Bornylbromid **117** nicht längere Zeit bei Helligkeit gelagert werden, ohne Zersetzungserscheinungen (Abdunklung; schmierig werdend) zu zeigen, was bei dem entsprechenden Chlorid nicht der Fall ist. Auch eine Aufbewahrung bei -30°C ohne Lichteinfall schützt nicht vor Zersetzung.

Ganz entsprechend zu diesen Beobachtungen ist auch das Reaktionsverhalten bei der Umsetzung mit Cyclopentadienyl-Grignard. Schon kurze Rührzeiten bewirken eine vollständige Eliminierung.

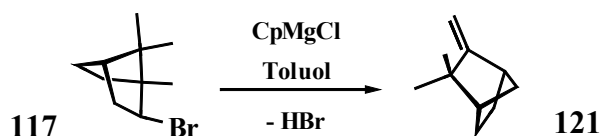


Abbildung 57: Gescheiterter Versuch zur Ligandgewinnung

Bei den gaschromatographischen Untersuchungen konnte auch nicht in Spuren auf eine Ligandentwicklung geschlossen werden.

3.1.2.4 Trennung der diastereomeren chiralen Cyclopentadiene

Zunächst wurden Kristallisationsversuche am Lithium-Salz unternommen, die jedoch allesamt erfolglos blieben und mit einem „Auspulvern“ des Liganden ohne Trenneffekt endeten. Zwar konnten nach einer Kristallisation des Kaliumsalzes des Cyclopentadiengemisches aus Toluol wenige Milligramm mit einer Diastereomerenreinheit von 91 % gewonnen werden, doch wurden nur Reinigungserfolge mit kleinen Mengen erzielt. Bei allen Kristallisationsversuchen konnte die Komponente 2 ($t_R = 20,0$ min) kristallin bzw. pulvrig gewonnen werden, während die Mutterlauge Komponente 1 ($t_R = 21,4$ min) anreicherte. Der erfolgreichste Trennversuch lieferte nach zweimaliger Kristallisation aus einem 1 : 1 - Lösemittelgemisch von DME/Petroleumbenzin die bescheidene Masse von 63 mg des Kaliumsalzes in besonders guter Reinheit (> 95 %).

Versuche der Ligandreinigung mittels der beschriebenen Methode bedeutet jedoch stets eine äußerst starke Limitierung einer Syntheseprozedur, auch schon wegen der unzureichenden Löslichkeit der verschiedenen Salze in DME und Ether bzw. in Gemischen. THF zeigte sich als völlig ungeeignet, da das Lösevermögen zu groß war, um eine Kristallisation zu gestatten. Es konnte festgestellt werden, daß die erörterten Prozeduren nicht auf größere Portionen übertragbar waren. Es sollte daher eine Methodik entwickelt werden, die eine sichere Trennung der diastereomeren Lithium-Salze auch in größerem Maßstab erlaubte. Da eine nicht unbeträchtliche Löslichkeit der Salze in Diethylether festgestellt wurde, aber eine Kristallisation nicht sinnvoll verlief, wurde eine Extraktionsprozedur entwickelt, nach der das Gemisch an Cyclopentadienyl-Lithium-Salzen für zehn Minuten in einer Diethylether-Suspension gerührt wurde und anschließend abgefrittet wurde.

In einem typischen Ansatz beläßt man 1,8 g Salzgemisch in 40 ml Diethylether bei 20°C unter Rühren und filtriert anschließend ab. Nach Entfernung des Lösemittels erhält man aus dem Extrakt 550 mg des hellen Pulvers, das übrige Material fällt als Filtrationsrückstand an (da die Cyclopentadienide sehr empfindlich auf Feuchtigkeitsspuren und Sauerstoffkontakt reagieren, ist es sinnvoll, diese Trennprozeduren in einer Glove-Box durchzuführen). Der Trennungserfolg kann gaschromatographisch festgestellt werden, indem wiederum kleine Proben hydrolysiert und gemessen werden.

Schon nach einer Extraktionsprozedur wird durchaus ein bedeutender Trenneffekt registriert. Im Extrakt befindet sich das Diastereomer, das im Gaschromatogramm die höhere Retentionszeit besitzt ($t_R = 22$ min; „Komponente 2“^d), mit einer Reinheit von 93 %. Der Rückstand setzt sich aus einem 60 : 40-Gemisch zusammen, wobei nun die Komponente mit der Retentionszeit $t_R = 21,4$ min (Komponente 1) überwiegt. Wäscht man diesen Rückstand weitere Male mit Diethylether, so kann zumindest eine starke Anreicherung der Komponente 1 des Ligandgemisches ($t_R = 21,4$ min) erreicht werden. In folgender Schematisierung sind die Ergebnisse von zwei Waschvorgängen illustriert. Es deutet sich an, daß also Komponente 1 des Lithiumsalz-Ligandgemisches in Diethylether die schlechtere Löslichkeit besitzt, während Komponente 2 durchaus in größerer Menge in sehr guter Reinheit gewinnbar ist (> 92 %). Komponente 1 wurde in keinem Fall mit einer besseren Reinheit als 80 % gewonnen.

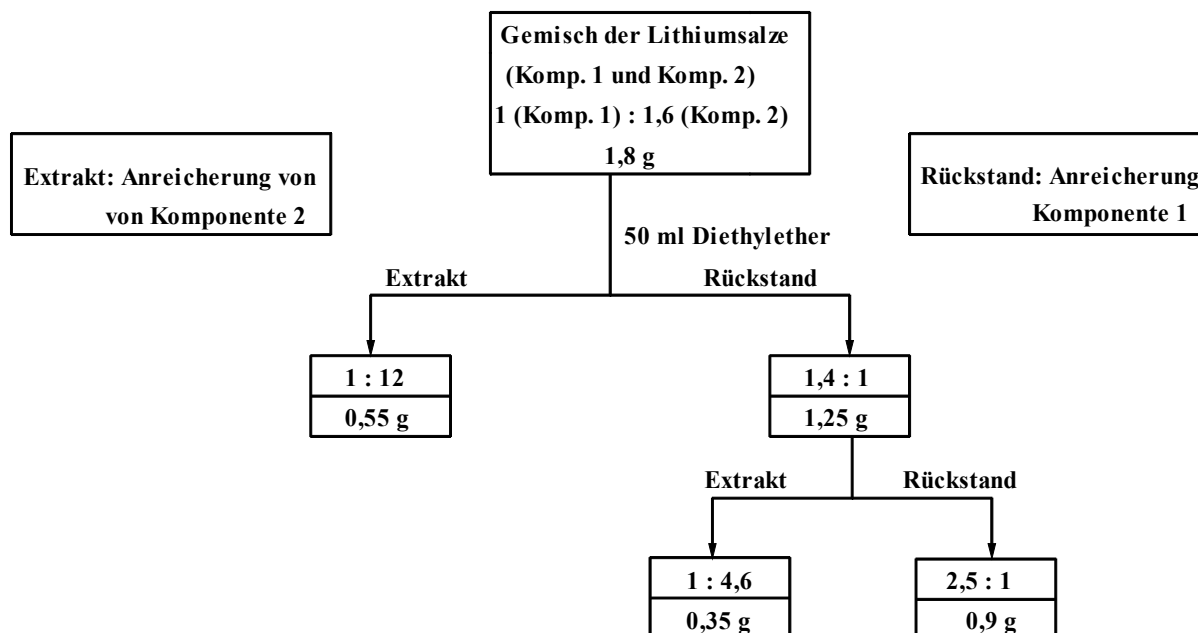


Abbildung 58: Illustration der Diastereomerentrennung

^d Hier zeigt wohl Komponente 2 eine bessere Löslichkeit in Diethylether, was nach den Kristallisationsveruchen nicht zu erwarten war.

Aufgrund der Kenntnis von der schlechteren Löslichkeit einer Komponente wurde versucht, eine Aufreinigung des Gemisches schlichtweg durch Waschen zu erreichen. Dazu wurden etliche Gramm des metallierten Ligandgemisches mehrmals mit Diethylether gewaschen, um Komponente 1 im Rückstand sauber zu erhalten. Man konnte allerdings feststellen, daß eine Diastereomerenreinheit von nur ca. 70 % erreicht wurde.

Dementsprechend kann festgehalten werden, daß definierte Bedingungen bei einer Extraktion des Ligandgemisches zur Isolierung des Lithiumsalzes von Komponente 2 führen, allerdings aufgrund der nicht allzusehr verschiedenen Löslichkeit von „Li-Komponente 1“ diese nicht rein genug isolierbar ist.

3.1.2.5 Gaschromatographische Untersuchungen zu den freien Cyclopentadienen

Gaschromatographen, deren Säulen mit einem chiralen Säulenmaterial versehen sind, können zur Identifizierung bzw. Trennung von Enantiomergemischen dienlich sein. Dabei muß beachtet werden, daß die Trennung nicht notwendigerweise immer gelingt. Vielmehr muß festgestellt werden, falls eine solche Trennung nicht zum Erfolg führt, so stellt dies kein Kriterium dar, daß eine Verbindung enantiomerenrein vorliegt. Beispielsweise konnte das käuflich erworbene Borneol (wie oben erwähnt) nicht dahingehend untersucht werden, da sich in keinem Meßversuch (Variationen des Temperaturprogrammes) Aufspaltungen des Peaks für Borneol zeigten. Es gilt jedoch als gesichert, daß bei dieser Ausgangsverbindung ein Enantiomerenverhältnis von 9:1 vorliegt (vgl.: Untersuchungen des Bornylchlorids **115**).

Variationen des Temperaturprogrammes bei der Nutzung des Gaschromatographen können darin bestehen, Betriebstemperaturen für einen definierten Zeitraum konstant zu halten statt sofort bei Meßbeginn mit einer kontinuierlichen Heizrate aufzuheizen. Dadurch verlängern sich die Retentionszeiten gegenüber Messungen mit dem Standardprogramm (siehe „Experimenteller Teil“) und oftmals wird eine bessere Auftrennung von Stoffgemischen beobachtet.

Auf diese Weise wurde ein von weiteren Substanzen befreites Stoffgemisch aus den Cyclopentadienen „Komponente 1“ und „Komponente 2“ untersucht. Das Ligandgemisch liegt nach der oben beschriebenen Synthese laut gaschromatographischem Befund sehr sauber vor. Es kann keinerlei Edukt oder etwa Eliminierungsprodukt mehr detektiert werden. CHN-Analysen wurden mehrfach angefertigt, jedoch mit geringem Erfolg, da unter den Meßbedingungen offenbar die große Sauerstoff- und Hydrolyseempfindlichkeit zu Beeinträchtigungen geführt hat (z.B. ber.: C: 86,5%; H:10,16%; gef.: C: 82,57%; H: 9,52%).

Eine Temperaturerhöhung bei Meßbeginn um 50°C auf eine Starttemperatur von 150°C, die während der gesamten Messung konstant gehalten wurde, lieferte im Gaschromatogramm zwei scharfe Peaks bei $t_R = 12,6$ min (Komponente 1) und bei $t_R = 13,3$ min (Komponente 2). Eine Auftrennung der Verbindungen in Enantiomere ist demnach bei Temperaturerhöhung nicht zu erwarten. Auch eine weitere Messung bei 120°C, die für fünf Minuten aufrechterhalten wurden und anschließende Aufheizung erbrachte zwei scharfe Peaks bei $t_R = 22$ min und $t_R = 22,6$ min. Es wurden etliche Messungen durchgeführt und es zeigte sich bald, daß eine effektive Auftrennung der enantiomeren Verbindungen der Komponente 2 bei 110°C mit einer Temperaturkonstanz von 20 Minuten erreicht werden konnte. Insgesamt zeigte das Gaschromatogramm nunmehr drei, völlig voneinander separierte Peaks bei den angegebenen Retentionszeiten. In der folgenden Tabelle sind die Intensitäten als prozentualer Teil der Gesamtintensität aller Liganden gegeben.

Retentionszeit [min]	Integral [%]	Zuordnung
29,6	26,3	Komponente 1
31,3	55,4	Komponente 2 /Enantiomer 1
31,8	18,3	Komponente 2 /Enantiomer 2

Tabelle 6: Gaschromatographische Untersuchung des Diastereomerenmischens

Bei dem Peak für Komponente 1 deutet sich ebenfalls eine Aufspaltung an, da an der Peakspitze auf gleicher Höhe zwei Zacken erkennbar werden. Der entsprechende Peak war aber schon beträchtlich breit (Halbwertsbreite 12 Sekunden) und daher sind hier keine weiteren Aussagen möglich. Hier konnte in keinem Falle eine Auftrennung erzielt werden.

Anders hingegen waren die Meßergebnisse für „Komponente 2“, wo eine Aufspaltung und völlige Trennung erzielt wurde. Unter der Annahme, daß es sich unter den Meßbedingungen wahrscheinlich nicht um tautomere Cyclopentadienylverbindungen handelt, kann davon ausgegangen werden, daß es sich um die beiden Enantiomeren handelt. In dem vorliegenden Fall läßt sich demnach beschreiben, daß die Quantitäten der Enantiomeren in einem Überschußverhältnis von $ee = 50$ % vorliegen. Dieser Wert entspricht jedoch nicht der Enantioselektivität der Reaktion (siehe „Mechanistische Überlegungen“), denn das Ausgangsmaterial Borneol **111** ist in einer optischen Reinheit von 78 % ee geliefert worden. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache läßt sich berechnen, daß die Enantiomerenverhältnisse der Liganden bei Verwendung von optisch reinem Borneol etwa 82,5 : 17,5 betragen würden, die Gesamtreaktion also mit einer Enantioselektivität von $ee = 65$ % verlaufen würde.

Trotzdem kann mit großer Wahrscheinlichkeit festgestellt werden, daß die ursprüngliche optische Reinheit des Isobornylchlorids **115** nicht beibehalten wurde. Cyclopentadienkomponente 2 ist zwar demnach optisch aktiv, unterlag in der Entstehungsphase aber offenbar einer teilweisen Racemisierung. Zur Enantiomerenreinheit von Komponente 1 konnte keine exakte Aussage gemacht werden.

3.1.2.6 Typisches NMR-Spektrum eines metallierten chiralen Cyclopentadiens

Die Lithiumsalze der chiralen Cyclopentadiene besitzen eine gute Löslichkeit in deuteriertem THF, so daß mühelos NMR-Spektren aufgenommen werden können (der hohen Hydrolyseneigung muß durch völligen Ausschluß von Restfeuchtigkeit Rechnung getragen werden). Im folgenden soll exemplarisch nur ein typisches NMR-Spektrum besprochen werden.

Das Lithiumsalz der Komponente 1 zeigt im Protonenspektrum eine Multiplettaufspaltung im Bereich der Cyclopentadienidprotonen mit dem Signalschwerpunkt bei $\delta = 5.6$ ppm. Obwohl alle Protonen diastereotop sind, besteht kein großer Unterschied in der chemischen Verschiebung, so daß das entsprechende Signal schmal ist.

Die entsprechenden ^{13}C -Signale unterstützen diesen Befund. Man detektiert für das Cyclopentadienid drei Signale. Offenbar liegt in THF-Lösung eine schnelle Ringrotation um die C/C-Einfachbindungsachse vor.

Protonenspektrum				^{13}C -NMR	
Verschiebung [ppm]	Zuordnung	Verschiebung [ppm]	Zuordnung	Verschiebung [ppm]	Zuordnung
5,63 – 5,56	m, 4 H Ring-CH	1,03 0,86 0,84	jeweils s, 3 H; CH ₃ -Gruppen	122,03	1 C, Ring-C- Alkyl
2,89 – 2,85	m, 1 H homoallyl CHCp	^1H -NMR-Daten d^8 -THFLithiumsalz der Cyclopentadienid- Komponente 1		103,34 101,38	je 2 C, Ring-C
2,29 – 2,24	m, 1 H		49,20 48,81	10 C, Käfig-C	
1,78 – 1,55	m, 4 H		47,29 46,57		
1,27	m, 2 H		40,58 37,39 28,20 21,52 20,33 14,64		

Tabelle 7: NMR-Daten des Lithiumsalzes der Cp-Komponente 1

Jeweils zwei Protonen und Kohlenstoffatome des Cyclopentadienids werden unter den Meßbedingungen äquivalent. Das Lithium-Ion wird beim Lösevorgang durch THF komplexiert und löst sich vom Cyclopentadienid ab. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt Signale in typischen Bereichen, wobei das bei tiefstem Feld auftretende Kohlenstoffatom dem substituierten Ring-C-Atom zugeordnet werden kann. Hochfeldverschoben (um 100 ppm) tritt eine Schar von zwei Signalen für die verbleibenden vier Ring-Kohlenstoffatome in Resonanz. Zwischen $\delta = 50$ und $\delta = 14$ ppm sind zehn Signale für das Kohlenstoffgerüst zu finden.

Auch bei Komponente 2 der metallierten Spezies handelt es sich um ein Cyclopentadienid, das im Einklang mit den eben berichteten Daten ähnliche spektroskopische Befunde liefert. Die chemischen Verschiebungen sind nur geringfügig verschieden. Die Anzahl an Signalen im ^{13}C -Spektrum ist identisch. (Daten: siehe „Experimenteller Teil“)

3.1.2.7 Charakterisierung der neuen chiralen Liganden – Neue Komplexe und röntgenstrukturanalytische Untersuchungen

Das Gemisch der chiralen Lithiumsalze konnte hinreichend gut aufgetrennt werden (siehe Kapitel „Trennung der Liganden“), so daß nun beide Komponenten am Metallfragment komplexiert werden konnten. Zunächst sollten Ferrocene hergestellt werden.

Eisenkomplexe

Die Ferrocene können durch Umsetzung der Lithium-Salze mit Eisendichlorid in THF gewonnen werden. Die NMR-Spektren können erste Hinweise auf das Vorliegen von optisch aktivem bzw. inaktivem Ligandmaterial durch die Bildung von *rac*- und *meso*-Derivaten in unterschiedlichen Verhältnissen geben.

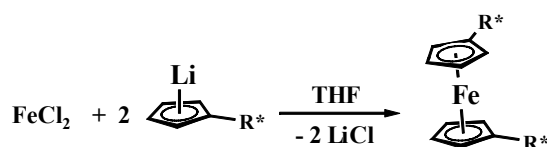


Abbildung 59: Synthese eines Ferrocens

Das gewonnene Rohprodukt war jeweils von öliger Natur. Die Begutachtung der ^{13}C -NMR-Spektren offenbarte einen Unterschied. Diese Spektren sind zwar nicht direkt integrierbar, doch konnte eine qualitative Aussage über das Vorliegen von *rac*- und *meso*-Verbindungen getroffen werden.

Das Ferrocen mit Komponente 2 als Ligand offerierte exakt 15 ^{13}C -Signale von vergleichbarer Intensität, aber auch einen weiteren Satz von 15 zu den erstgenannten Peaks sehr nah liegenden Signalen mit etwa der halben Intensität. Diese Signale stammen von der *meso*-Verbindung. Dieses Ergebnis war aufgrund der zurückliegenden GC-Untersuchung auch zu erwarten, da ja offenbar teilweise racemisiertes Material vorlag.

^{13}C -NMR-Spektren der Ferrocene in CDCl_3			
Ferrocen mit Ligand 1		Ferrocen mit Ligand 2 (<i>rac</i> -Verbindung)	
Verschiebung [ppm]	Zuordnung	Verschiebung [ppm]	Zuordnung
91,05	1 C, Ring-C-Alkyl	99,34	Ring-C-Alkyl
71,53 68,53 67,62 67,40	jeweils 1 C, Ring-CH	68,58 67,73 67,32 67,03	jeweils 1 C, Ring-CH
49,21 48,59 47,24 45,64 39,98 (39,93) 35,66 (35,60) 27,68 21,31 19,99 14,04	10 C, Käfig-C	50,54 48,38 43,97 43,58 36,83 29,60 24,87 23,12 23,00 22,28	10 C, Käfig-C

Tabelle 8: ^{13}C -NMR-Daten der Ferrocene mit verschiedenen chiralen Liganden

Komponente 1 als Ligand am Ferrocen gab zunächst keine Hinweise auf einen verdoppelten Signalsatz.

Man entdeckte lediglich 15 Peaks, von denen aber bei genauerem Studium des Spektrums zwei als in jeweils gleich große Signale aufgespaltene Peaks erkannt werden konnten. Dieser Umstand konnte nur auf das Vorliegen eines Racemates zurückgeführt werden. (Bem.: Im dem entsprechenden Protonenspektren konnten keine *rac*- und *meso*-Anteile diskutiert werden, da die Signallagen sich über einen kurzen ppm-Bereich erstreckten.) Die Ferrocene konnten zwar kristallin erhalten werden, jedoch eigneten sich die Kristalle nicht für die Röntgenstrukturanalyse.

Molybdänkomplexe

Beide Verbindungen wurden auch zum Monoring-Molybdän-tricarbonyl-methyl-Komplex verarbeitet. In einer typischen Prozedur legt man das Lithiumsalz des gereinigten Liganden in THF unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss vor und gibt bei Raumtemperatur die äquimolare Menge an Molybdänhexacarbonyl in fester Form hinzu.

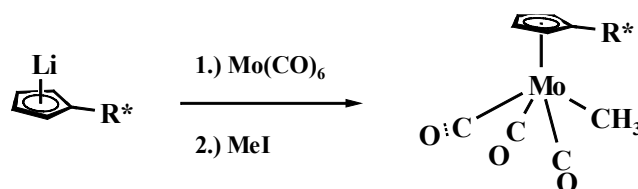


Abbildung 60: Allgemeine Synthese eines Monoring-Molybdänkomplexes

Nach einigen Stunden Rühren bei der Siedetemperatur des Lösemittels läßt man auf Raumtemperatur abkühlen und gibt Iodmethan hinzu. Sofort bildet die gelb-orange gefärbte Lösung einen Niederschlag aus. Man erhitzt abschließend für eine weitere Stunde, entfernt das Lösemittel unter vermindertem Druck und extrahiert den hellen, öligen Rückstand mit n-Pentan, wonach man einen gelben Extrakt erhält, der, zur Trockene eingeeengt, ein gelbes Pulver hinterläßt. Zur Kristallisation nimmt man in Diethylether auf und kühlt auf -30°C ab.

Charakterisierung von Komponente 1

Die Auflösung des gelben Pulvers in Diethylether lieferte eine zitronengelbe Lösungsfarbe, die sich schon nach Stunden rötlich verfärbte und nach Tagen in eine braune Lösung überging, die unlösliches Material ausschied. Es wurde vom Unlöslichen abdekantiert und die aufkonzentrierte Mutterlauge bei tiefen Temperaturen belassen, wonach sie stäbchenförmige, rote Kristalle bildeten. Die Kristalle sind luftunempfindlich und lange lagerbar. In den ^{13}C - und ^1H -NMR-Spektren wird im wesentlichen die Bildung eines einzigen Molybdänkomplexes signalisiert.

Kernresonanzspektroskopie

Der diagnostisch wertvolle Molybdänkomplex ist auch besonders nützlich bei der Beurteilung der Reinheit der eingesetzten Cyclopentadienylliganden. Im vorliegenden Fall sind sowohl im Protonen- als auch im ^{13}C -Spektrum noch Verunreinigungen zu erkennen, die wohl auf das Vorhandensein des weiteren Diastereomers im Molybdän-Komplex zurückzuführen sind. Dennoch ist nur ein Signalsatz für den gewünschten Komplex **118** dominant. Eine weitere Kristallisation aus Diethylether liefert diastereomerenreines Material. Zur Beurteilung der Diastereomerenreinheit kann beispielsweise das alleinige Vorhandensein dreier Signale für Methylgruppen herangezogen werden.

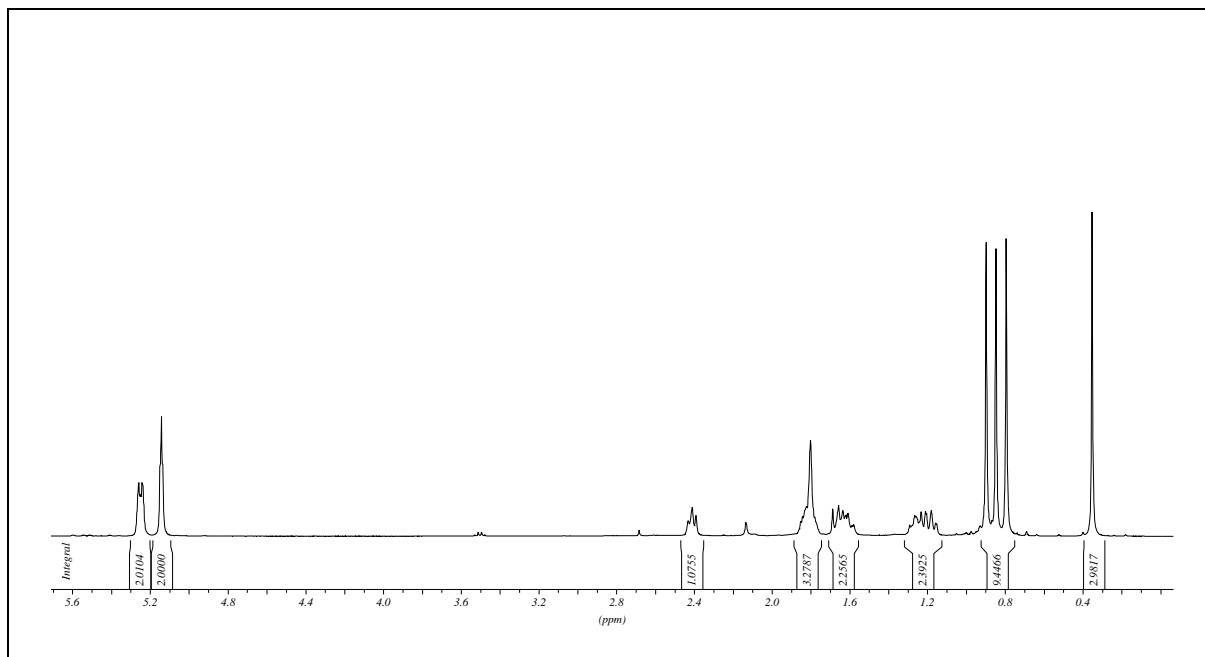


Abbildung 61: Protonen-NMR-Spektrum von 118

Im Protonenspektrum von **118** sind zwei Verschiebungsbereiche deutlich voneinander abgegrenzt. Zum einen treten die Protonen des Cyclopentadienylringes um $\delta = 5,15$ ppm mit zwei Signalen in Resonanz, wobei eines davon dublettartige und das weitere eine angedeutete Tripletstruktur besitzt. Im zweiten Bereich von $\delta = 2,4$ bis $0,3$ ppm treten die Protonen des Alkylkäfigs und die Protonen der metallgebundenen Methylgruppe in Resonanz. Alle Methylgruppen ergeben im Spektrum ein Singulett-Signal, wobei die zum Hochfeld hin verschobene Methylgruppe mit $\delta = 0,32$ ppm eindeutig der metallgebundenen Methylgruppe zuzuordnen ist. Vier weitere Signalbereiche sind deutlich voneinander abgegrenzt. Man detektiert drei unspezifische Multipletts mit wenig charakteristischer Signalaufspaltung. In den genannten Fällen handelt es sich um Signale mit dem Integral von mindestens zwei Protonen.

Lediglich ein separiertes Signal mit dem Integral von 1 ist hinreichend aufgelöst, um aufgrund des Signalmusters und der chemischen Verschiebung eine Zuordnung treffen zu können. Man findet dieses Käfigproton bei tiefstem Feld aller vorkommenden Bicyclo-Protonen bei einer chemische Verschiebung von $\delta = 2,38$ ppm. Das Aufspaltungsmuster ähnelt einem Triplet (welches naturgemäß in einer solchen Verbindung nicht vorkommen kann). Man kann von einem Pseudotriplett sprechen. Aus einem H/H-cosy-Spektrum kann herausgelesen werden, daß dieses Proton mit zwei weiteren Protonen koppelt. In diesem Fall kann also davon ausgegangen werden, daß sich die Kopplungskonstanten der beiden H,H-Kopplungen stark ähneln.

Das Signalaussehen wird daher einem Muster gleichen, das durch die Kopplung zu zwei chemisch äquivalenten Protonen beschrieben werden kann. In dem vorliegenden Fall spricht man von einer zufälligen gleichgroßen Kopplung, wie sie schon häufiger in bicyclischen Systemen beobachtet wurde⁷⁴.

Das zweidimensionale NMR-Spektrum besagt ebenfalls, dass das besprochene Proton mit Protonen koppelt, denen gegenüber den verbleibenden Protonen ein relativer Tieffeldshift zugesprochen werden kann. Aufgrund der chemischen Verschiebung (leichte Entschirmung; „Homoallylstellung“ bzw. Nähe zum aromatischen Cyclopentadienid) und der mit $J = 8,1$ Hz durchaus üblichen Kopplungskonstanten einer $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung sollte es sich um das Proton **H2n** handeln, das befähigt ist, mit **H3x** und **H3n** zu koppeln. In dem angenommenen Fall ist dem betreffenden Proton eine *endo*-Stellung zuzuweisen, da ansonsten noch eine weitere Kopplung zu **H6x** zu erwarten wäre. Offenbar existiert also ein Allylproton, das als Argument für das Vorliegen eines Bornylrestes angenommen werden kann.

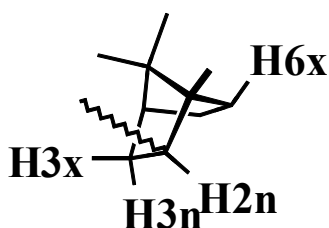
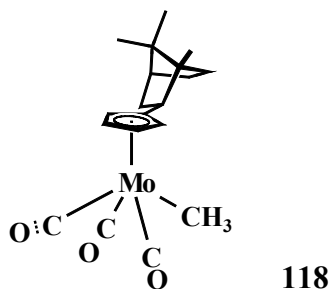


Abbildung 62: Protonenbenennung/Zuordnung im Alkylkäfig für 118 unter Annahme eines Bornylrestes

Im ^{13}C -Spektrum findet man unschwer Anhaltspunkte für das Vorliegen eines chiralen Komplexes. Beispielsweise findet man für die drei Carbonylgruppen jeweils ein Signal (im achiralen Komplex findet man nur zwei). Auch liefert jedes Kohlenstoffatom des Cyclopentadienyl-Ringes eine Linie im Spektrum. Für den Alkyl-Käfig zählt man zehn Signale. Die metallgebundene Methylgruppe tritt bei höchstem Feld in Resonanz.



Dabei ist die Anzahl der vorliegenden Komplexe besonders gut zu beurteilen, da dieses Signal von keinem anderen überlagert werden kann und jedes dieser Methylsignale jeweils einem Komplex entspricht.

Im vorliegenden Fall detektiert man zwei Signale, von denen wiederum eines dominant ist. Im Protonenspektrum ist das entsprechende Signal als Singulett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 0,32$ ppm zu finden. Auch hier ist das analoge Signal der Molybdän-Verbindung mit Cyclopentadienyl-Ligand „Komponente 2“ zu finden.

¹ H-NMR-Daten 118 CDCl ₃		¹³ C-NMR-Daten 118	
Verschiebung [ppm]	Zuordnung	Verschiebung [ppm]	Zuordnung
5,22	pd, 2 H, Ring-CH	240,56 227,39	CO-Gruppen
5,11	pt, 2 H, Ring-CH	227,28	
2,38	pt, J = 8,1 Hz, 1 H	118,58	Ring-C-Alkyl
1,85 – 1,71	m, 3 H	96,29 90,85	Ring-C
1,66 – 1,55	m, 2 H	90,66 88,79	
1,26 – 1,12	m, 2 H	50,00 47,65	Käfig-C
0,87	jeweils s, 3 H, CH ₃ (Käfig)	47,25 45,36	
0,82		39,77 35,56	
0,76		27,19 21,36	
		19,95 14,09	
0,32	s, 3 H, Mo-CH ₃	-20,58	Mo-CH ₃

Tabelle 9: NMR-spektroskopische Daten des Molybdänkomplexes **118** in Deuteriochloroform

Durch Integration im ¹H-NMR-Spektrum stellt man eine Reinheit von ca. 80 % fest. Diese Feststellung steht im Einklang mit der Reinheit des eingesetzten Eduktes, die gaschromatographisch am Liganden bestimmt wurde (siehe Kapitel „Trennung der diastereomeren Liganden“).

Kristallstrukturanalyse

Die durch Kristallisation aus Diethylether erhaltenen Kristalle eigneten sich für eine röntgenographische Untersuchung. Die Verbindung kristallisiert in der zentrosymmetrischen Raumgruppe *Pbca*. Es handelt sich um einen Molybdänkomplex, der den Isobornylcyclopentadienylliganden trägt.

Das Material ist im kristallinen Zustand als Racemat angefallen. Die Struktur hat eine Fehlordnung im Bereich der Carbonyl- und dem Methylliganden. Der Cp_{zeutroid}-Metall Abstand beträgt 2,002 Å und der größte Abstand des Molybdäns zu einem Kohlenstoffatom des Cyclopentadienids kann mit 2,346 Å angegeben werden

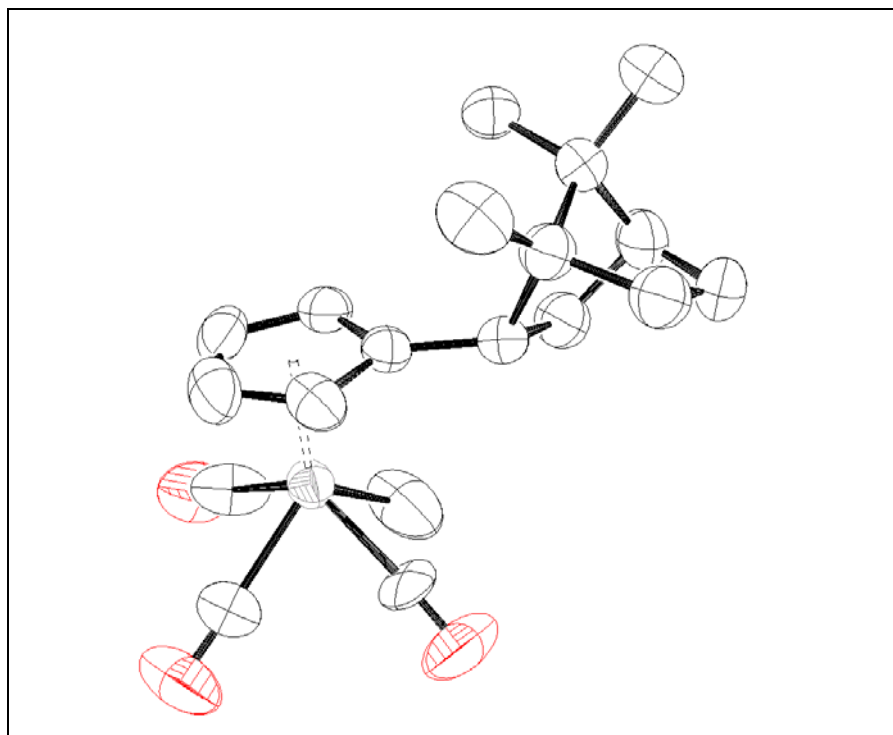


Abbildung 63: ORTEP-Plot des Molybdänkomplexes 118

Die C/C-Bindung der Kohlenstoffatome **C1/C10** ragt um $2,3^\circ$ aus der Ebene heraus, die von den fünf Kohlenstoffatomen des Cyclopentadienylringes aufgespannt wird.

Kohlenstoffatom	Abstand [\AA]
C1	2,346
C2	2,323
C3	2,338
C4	2,322
C5	2,327

Tabelle 10: Abstände des Mo-Atoms zu den Kohlenstoffatomen des Cp-Ringes

Massenspektrometrische Untersuchungen

Die massenspektrometrische Untersuchung des Komplexes **118** zeigt im wesentlichen Peaks, die metallhaltigen Fragmenten zugeordnet werden können. Natürliches Molybdän mit der Ordnungszahl 42 besteht aus sieben natürlich vorkommenden Isotopen. Die Massenzahlen sind 92 (14,84 %), 94 (9,25 %), 95 (15,92 %), 96 (16,68 %), 97 (9,55 %), 98 (24,13 %) und 100 (9,63%)⁷⁵. Im Massenspektrum ergibt sich daher für ein Molekülfragment, das Molybdän trägt, stets eine Schar von Linien mit einem typischen Isotopenmuster.

Der Molekülpeak wird gefunden und kann durch eine Simulation bestätigt werden. Der Basispeak wird durch das Molekülfragment $[\text{R}^* \text{CpMo}]^+$ geliefert. Wenige weitere Peaks sind zu finden, die im wesentlichen die um CO bzw. Methyl erweiterten Fragmente darstellen.

Im Massenspektrum läßt sich also als Zerfallsweg die sukzessive Abspaltung der Carbonyle und die des Methylfragments aufzeigen. Typische Zerfallswegen des Liganden sind ertaunlicherweise nicht zu finden. Ein Ligandfragment mit 137 amu, das dem Bornylrest entspricht, wurde nicht detektiert.

Molekülfragment	Masse [amu] (Intensität)
$[\text{R}^* \text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]^+ = \text{M}^+$	398 (8,34 %)
$\text{M}^+ - \text{CO}$	370 (6,96 %)
$\text{M}^+ - 3 \text{CO} - \text{CH}_3$	296 (100 %)

Tabelle 11: Ausgewählte massenspektrometrische Daten

Im Massenspektrum werden auch Fragmente beobachtet, die eine größere Masse als die des synthetisierten Moleküls aufweisen. Es handelt sich dabei um Fragmente, die um ein Vielfaches einer CO-Einheit ($m/z = 28$) schwerer sind als $m/z = 398$ (vorwiegend eine bzw. drei Einheiten).

Charakterisierung der Komponente 2

Die Darstellung erfolgt analog der Prozedur, wie sie beim Isobornylderivat beschrieben wurde. Das Rohprodukt hat eine orangegelbe Färbung und ist von öliger Natur. Man löst in wenigen ml DEE auf, so daß eine sehr konzentrierte, aber leicht bewegliche Lösung entsteht. Man beläßt die Probe über Nacht bei -30°C und gewinnt so kristallines Material. Bei Betrachtung der roten Kristalle mit der Lupe erkennt man wohlgeformte Oktaederchen.

NMR-Untersuchungen

Kernresonanzspektroskopische Daten sind wie erwartet denen des Isobornylcyclopentadienyl-Molybdän-Komplexes **118** ähnlich, jedoch ist ein prägnanter Unterschied bei dem charakteristischen Tieffeldsignal des Terpenkäfigs zu erkennen. Die hierzu vergleichbare Resonanz erscheint bei höherem Feld, es liegt also ein relativer Hochfeldshift dieses Signals im Vergleich zu dem besprochenen Signal bei **118** vor. Das Integral zeigt das Vorhandensein zweier Protonen an. Zudem fällt im zweidimensionalen NMR-Spektrum auf, daß beide Protonen nur sehr kleine Kopplungen zu anderen Protonen aufweisen. Damit kann schon eine Indizierung getroffen werden, daß es sich nicht um Protonen an den Kohlenstoffatomen **C2** und **C3** des Käfigs handeln kann. Offenbar fehlen diese Protonen in dem gefundenen Molekül.

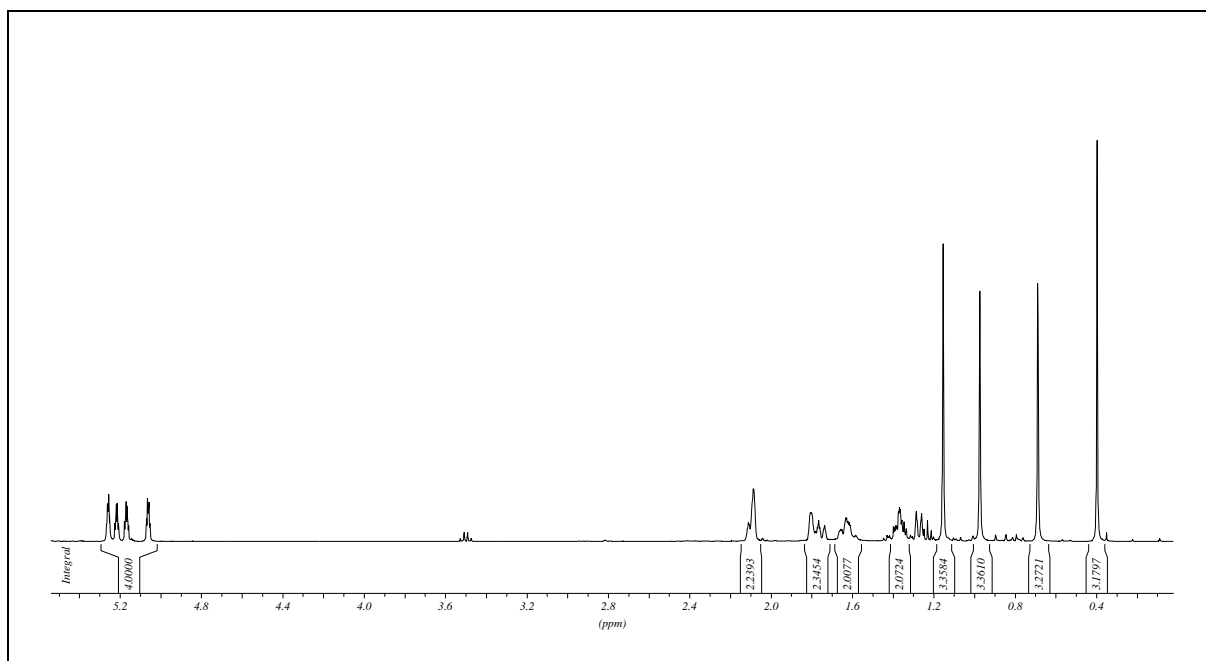


Abbildung 64: Protonen-NMR-Spektrum von 119

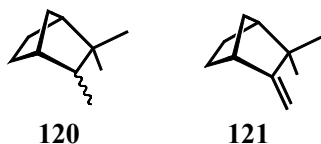
Sechs Signalgruppen sind für die Käfigprotonen (außer den Methyl-Singulets) zu detektieren. Alle Signale sind zwar deutlich separiert, aber keines davon zeigt eine leicht interpretierbare Aufspaltung. Dies ist möglicherweise auf das Auftreten von vielen Fernkopplungen bzw. mindestens von 3J -Kopplungen aufgrund räumlicher Nähe zurückzuführen.

$^1\text{H-NMR-Daten 119 C}_6\text{D}_6$		$^{13}\text{C-NMR-Daten 119 CDCl}_3$	
Verschiebung [ppm]	Zuordnung	Verschiebung [ppm]	Zuordnung
4,66 4,50	jeweils	241,04	CO-Gruppen
4,45 4,32	m, 1 H, Ring-CH	227,49 227,41	
1,92	m, 1 H	128,07	Ring-C-Alkyl
1,77 – 1,75	m, 1 H	93,99 91,84 91,34 88,86	Ring-C
1,61 – 1,55	m, 2 H		
1,43 – 1,40	m, 1 H		
1,19 – 1,13	m, 2 H		
0,96	m, 1 H	50,83 48,48	Käfig-C
0,94	jeweils s, 3 H, CH_3	44,65 44,28	
0,73		36,88 30,18	
0,51		25,34 24,75 22,57 22,22	
0,48	Mo- CH_3	- 21,07	Mo- CH_3

Tabelle 12: NMR-spektroskopische Daten von 119

Kristallstrukturanalyse

Auch für Komplex **119** konnten für die Röntgenstrukturanalyse taugliche Kristalle erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P2_12_12_1$. Hier liegt also das optisch aktive Material im kristallinen Zustand vor (eine azentrische Raumgruppe). Der ORTEP-Plot zeigt das Molekül mit der richtigen Konfiguration. Das Fragment, welches als Ligand im Komplex fungiert, ist das bisher unbekannte Isocamphylcyclopentadienyl. Der Name leitet sich sinngemäß von dem existenten Kohlenwasserstoff der Terpenyleinheit ab, dem Isocamphan **120**. Das ungesättigte Analogon ist Camphen **121**. Daher findet in der Literatur häufiger die Verwendung einer Bezeichnung der Art „Camphenhydro-...“ statt, die in diesem Fall aber nicht sinnvoll wäre. Zudem ist der „Isocamphylrest“ in der Literatur nicht bekannt und kann daher als Trivialname für das neue, chirale Cyclopentadien genutzt werden.



In der folgenden Abbildung ist das röntgenstrukturanalytische Ergebnis dargestellt. Im Bereich der CO- und des Methylliganden konnte eine Fehlordnung festgestellt werden, die im Plot nicht verzeichnet wurde.

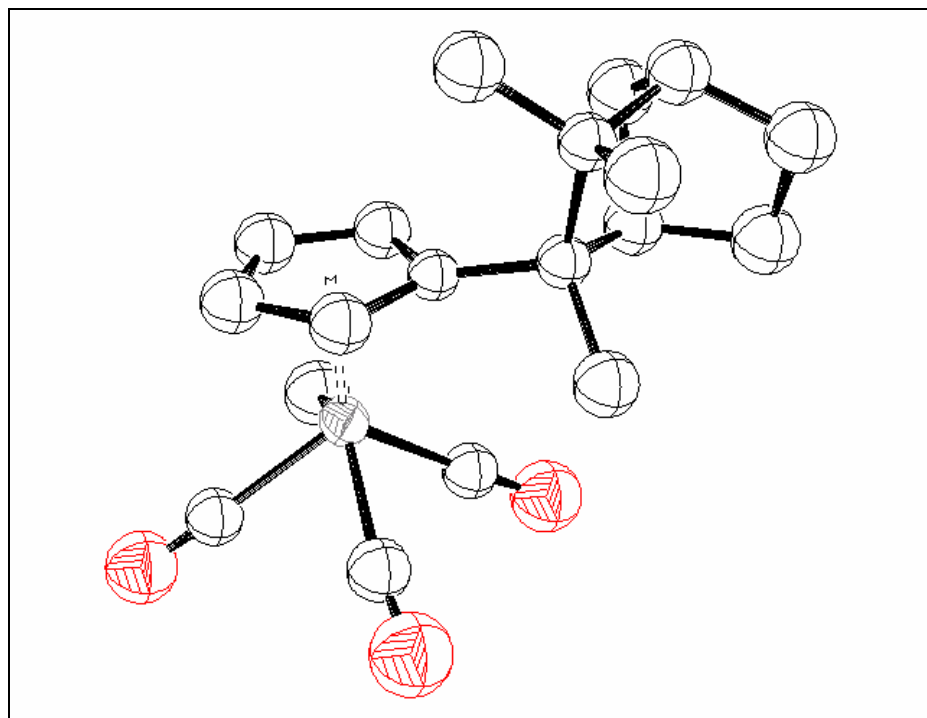


Abbildung 65: ORTEP-Plot des Molybdän-Komplexes **119**

Im Vergleich zu **118** sind sämtliche Abstände von **119** vergrößert. Der längste Abstand Mo/C(Cyclopentadienyl-Ring) beträgt 2,377 Å gegenüber 2,346 Å im isobornylanalogen Komplex.

Kohlenstoffatom	Abstand [Å] zu Mo
C1	2,377
C2	2,314
C3	2,324
C4	2,328
C5	2,312

Tabelle 13: Auflistung der Kohlenstoff(Cyclopentadienylring)-Mo-Abstände

Der Abstand des Cp-Zentroiden zum Metallfragment ist mit 2,005 Å im Bereich, der auch für **118** gefunden wurde. Die Käfig-Cyclopentadien-Verbindung ist mit 9,5° bemerkenswert weit aus der Ebene, die vom C₅-Ring aufgespannt wird, herausgespreizt.

Massenspektrometrische Untersuchungen

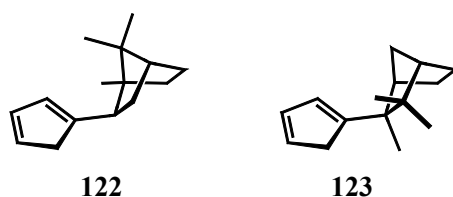
Die Ergebnisse der massenspektrometrischen Untersuchungen orientieren sich an denen bei Komplex **118**. Der Molekülpeak konnte mit geringer Intensität registriert werden (Schar von Massenpeaks; größte Intensität: m/z = 398; I = 8,36 %). Die Simulation stimmt exakt mit dem gefundenen Molpeak überein. Fragmentierungsmuster zeigen sich am deutlichsten durch sukzessive Abspaltung der Carbonylliganden und der Methylgruppe. So wird der Basispeak (m/z = 324) durch dasjenige Molekülfragment verursacht, das gegenüber dem intakten Molekül eine CO-Einheit verloren hat. Weitere Fragmentierungen sind bei m/z = 296 (I = 79,06 %; M⁺ - 2 CO) oder bei m/z = 252 (I = 45,33 %; M⁺ - 3 CO - Me) zu finden und sind gleichzeitig auch die markantesten. Eine typische Ligandfragmentierung äußert sich lediglich in der Abspaltung eines Fragmentes mit m/z = 42 (C₃H₆) (vgl. Lit.⁷⁶). Der Isocamphylkäfig spaltet unter den Aufnahmebedingungen ein Propylidenfragment ab.

Molekülfragment	Masse [amu] (Intensität)
[R [*] CpMo(CO) ₃ CH ₃] ⁺ = M ⁺	398 (8,36 %)
M ⁺ - CO	370 (6,13 %)
M ⁺ - 2 CO - CH ₃	324 (88,09 %)
M ⁺ - 3 CO - CH ₃	296 (79,06 %)
M ⁺ - 3 CO - CH ₃ - 42 amu	252 (45,33 %)

Tabelle 14: Ausgewählte Massenfragmente aus dem Massenspektrum von **119**

Zusammenfassung

Die neuen Cyclopentadiene konnten isoliert und charakterisiert werden. Die beiden Verbindungen sind chiral, nur eine davon aber optisch aktiv. Komponente 1 ist das *Isobornylcyclopentadien* **122**, dessen Name sich vom bekannten Bornylrest ableitet. Der exakte Name ist *exo*-(1R)-Isobornyl-2-cyclopentadien bzw. in der IUPAC-Nomenklatur *exo*-[(1R)-1,7,7-Trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-yl]-cyclopentadien. Komponente 2 wurde als *Isocamphylcyclopentadien* **123** benannt, wobei der exakte Name als *exo*-(1R)-Isocamphyl-2-cyclopentadien bzw. nach IUPAC *exo*-[(1R)-2,3,3-Trimethyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-yl]-cyclopentadien zu formulieren ist.



Die gewonnenen Erkenntnisse werfen einige Fragen auf, da die Syntheseprozedur offenbar Umlagerungs- und Racemisierungsprozesse beinhaltet. Cyclopentadien **123** ist optisch aktiv und kann in größerer Ausbeute als **122** gewonnen werden. Zum Verständnis des Sachverhaltes sollen zunächst mechanistische Überlegungen angestellt und mit Literaturbeispielen unterlegt werden.

3.1.2.8 Mechanistische Überlegungen

In diesem Abschnitt werden Postulate zur Ausbildung des Produktbildes an chiralen Cyclopentadienen entworfen. Dabei sollen eben vor allem die Substitutionsprodukte angesprochen werden, da über die Ausbildung von Nebenprodukten (ungesättigte Kohlenwasserstoffe) nur unzureichende Informationen vorliegen. Die Anzahl an Eliminierungsprodukten kann mit drei bis vier angegeben, wobei eines mit ca. 86 % dominiert, bei dem es sich schlichtweg um Camphen **121** handelt (festgestellt in gaschromatographischen Untersuchungen).

Alle bisher erhobenen Befunde sind sichere Kriterien für das Vorliegen eines racemischen Isobornylcyclopentadienyl-Liganden **122** und eines optisch aktiven Isocamphylcyclopentadiens **123**, welches in einer optischen Reinheit von 50 % ee vorliegt, das also in seiner Entstehungsphase auch teilweise einem Racemisierungsprozeß unterlag.

Die Bildung von Isocamphylcyclopentadien **123** setzt eine vorhergehende Umlagerung des Kohlenstoffgerüsts voraus.

Umlagerungen an Terpensystemen sind schon mehr als 100 Jahre bekannt und wurden erstmals 1899 von *Wagner* beschrieben und 15 Jahre später von *Meerwein* genauer studiert⁷⁷. (Im übrigen bestanden frühe Studienobjekte in der Erforschung der Umlagerungs-Eliminierungsreaktion Isobornylchlorid **115** zu Camphen **121** bzw. Isomerisierungsreaktion Camphenhydrochlorid **124** zu Isobornylchlorid **115**.) An diesen Umlagerungen sind Carbeniumionen beteiligt, wobei angenommen werden kann, daß die treibende Kraft in der Ausbildung des stabilsten Carbeniumions besteht. Die Stabilität der Ionen nimmt in der Reihe *tert.* > *sec.* > *prim.* ab (eine detaillierte Erörterung dieser Problematik findet sich in diesem Kapitel). Üblicherweise werden diese *Wagner-Meerwein*-Umlagerungen durch das Vorhandensein von Lewis-Säuren im protischen Lösemitteln initiiert. Auch das Erwärmen mit Basen führt zu Eliminierungsreaktionen, die mit Umlagerungen verknüpft sind, wie oben beim Isobornylchlorid **115** beschrieben.

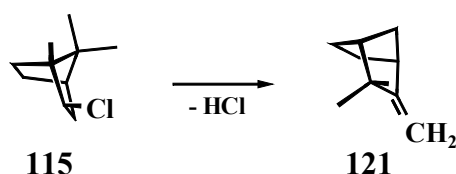


Abbildung 66: Chlorwasserstoffeliminierung aus Isobornylchlorid **115** unter Bildung von Camphen **121**

Offenbar ist es gelungen, mit dem Reaktandensystem Isobornylchlorid (*exo*-Bornylchlorid) **115** und Cyclopentadienylmagnesiumchlorid im nichtprotischen Lösungsmittel Reaktionsbedingungen zu schaffen, die *Wagner-Meerwein*-Umlagerungen initiieren, aber auch Abfangreaktionen durch das Cyclopentadienyl-Anion erlauben.

Zunächst soll an dieser Stelle aber ein kurzer historischer Überblick über Umlagerungen des Norbornyl- und verschiedener Trimethyl-norbornyl-derivate mit dem Ziel gegeben werden, mechanistische Erkenntnisse auf das vorliegende System übertragen zu können. Das Verständnis der Reaktivitäten von Norbornyl- bzw. Bornyl- und auch anderer [2.2.1]-bicyclischen Verbindungen und im besonderen deren Kationen unterliegen den dieser Verbindungsklasse eigenen Regeln. Die Problematik erstreckt sich über Wanderung von Kohlenstoffatomen, Hydridverschiebungen, Racemisierungsprozesse versus Bildung von optisch aktiven Materialien und war Gegenstand jahrzehntelanger Diskussion über die Natur von Norbornyl-Kationen.

Historischer Überblick

Erste konkrete mechanistische Studien über die spezifischen Reaktionswege im funktionalisierten Bornylsystem wurden im Jahre 1920 von *Meerwein* und *van Emster* geliefert⁷⁸. Sie erkannten den carbokationischen Mechanismus und entfachten damit kontroverse Diskussionen über die chemische Spezies, die man zwangsläufig bis zum heutigen Tage mit Norbornyl und seinen verwandten (alkylsubstituierten, funktionalisierten) Vertretern in Verbindung bringt: das Carbokation am [2.2.1]-Gerüst.

Dabei war, wie bereits erwähnt, das erste Studienobjekt die durch Umlagerung des Kohlenstoffkäfigs bewirkte Genese des Isobornylchlorids **115** aus Camphenhydrochlorid **124**. Noch 79 Jahre später schreibt *William B. Smith* in einer Publikation über diesen Isomerisierungsprozeß:

„..., there are cases where the best of efforts have failed to produce a complete story. Such cases often become submerged in history,...Such is the case of the formation of isobornylchloride by the rearrangement of camphene hydrochloride.“

1922 formulierten *Meerwein* und *van Emster* eine mechanistische Betrachtung der beschriebenen Umlagerungsreaktion aufgrund von kinetischen Messungen⁷⁸. Es wurde festgestellt, daß die Geschwindigkeit der (HCl-katalysierten) Isomerisierung eine Funktion der Polarität des Lösemittels war; mit anderen Worten: die Geschwindigkeit der Umlagerung nimmt mit der Dielektrizitätskonstante des Lösemittels zu. Ebenfalls einen reaktionsbeschleunigenden Effekt konnte man durch Zusatz von Lewis-sauren Salzen wie Aluminium- oder auch Eisentrichlorid erzielen. Dementsprechend wurde der Mechanismus als *ionisch* angenommen und *Meerwein* und *van Emster* beschrieben *Carbokationen* als Zwischenstufen bei der Umlagerung (zu der damaligen Zeit eine einzigartige Behauptung, nicht zuletzt auch deswegen, weil über ein kovalentes Ausgangsprodukt und ein nicht-ionisches Endprodukt gesprochen wurde). Offenbar wurde erkannt, daß nicht das Chloratom wandert, sondern ein kationisches Produkt umlagert. Das Konzept der Carbokationen war gefunden. Den heutigen Vorstellungen entsprechend würde man von äquilibrierenden Ionenpaaren sprechen, also ein Gleichgewicht von verschiedenen (klassischen, unsymmetrischen) Carbeniumionen andeuten^e.

^e In der angelsächsischen Literatur wird oft von Carboniumionen gesprochen wird, wenn Carbeniumionen (trivalent; Grundkörper CH₃⁺) gemeint sind.

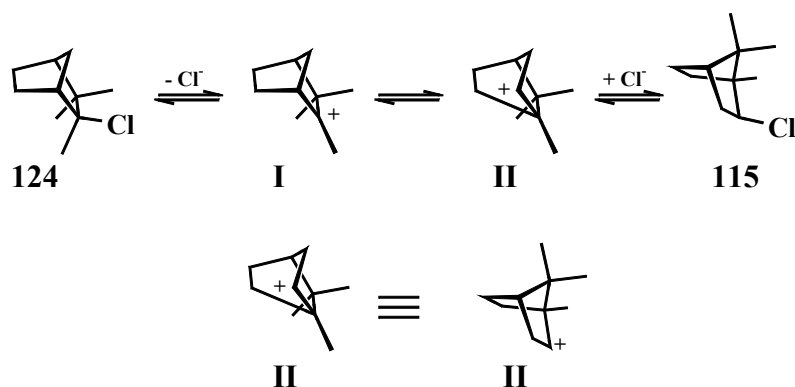


Abbildung 67: Ionischer Mechanismus bei der Isomerisierung von Camphenhydrochlorid 124

Die gewonnenen Erkenntnisse fanden weitgehend Bestätigung und Zustimmung in den dreißiger Jahren von *Bartlett* und *Pöckel*⁷⁹.

Gleichzeitig entwickelten sich aber auch differenzierte Vorstellungen zu den Umlagerungen, weil das Konzept der äquilibrierenden klassischen Carbeniumionen, so wie *Meerwein* sie formuliert hat nicht alle experimentellen Befunde erklären konnte. So warfen *Nevell*, *Salas* und *Wilson* 1939 die Frage auf, warum eine kationische Spezies, die sich formal aus Isobornylchlorid **115** ableitet, sich nicht sowohl in der *exo*- als auch *endo*-Position abfangen läßt. Im Produkt wurde stets nur eine Bornylchlorid-Spezies gefunden, von der man annahm, daß es sich um *exo*-Bornylchlorid **115** handelte⁸⁰.

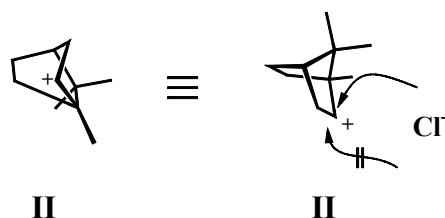


Abbildung 68: Abfang der carbokationischen Zwischenstufe in *exo*-Stellung

Die Forscher maßen deshalb dem oben formulierten Zwischenzustand und insbesondere dem Bornyl-Kation keinerlei Bedeutung zu und erweckten ein völlig differenziertes Intermediat zum Leben, welches von resonanzstabilisierter Natur war und sowohl die Struktur vom Isobornyl- als auch vom Isocamphyl-Kation auf elegante Weise miteinander verband. Dieses σ -verbrückte intermediäre Carbeniumion würde man heute als „nicht-klassisches Carbeniumion“ bzw. als „Carbonium-Ion“ bezeichnen^f. Die exakte Formulierung des resonanzstabilisierten Teilchens geht auf *Winstein* und *Trifan*⁸¹ (1952) zurück.

^f In der vorliegenden Arbeit werden als Carboniumionen die hochvalenten Carbokationen, vorzugsweise fünffach-koordinierte Kohlenstoffatome bezeichnet.

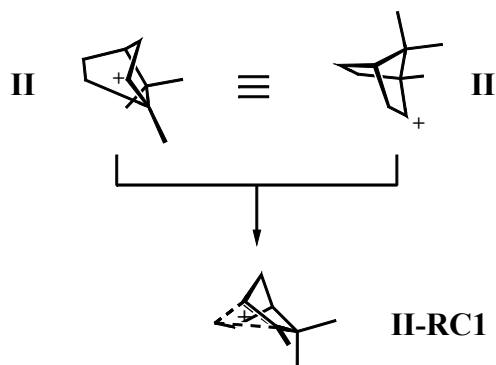


Abbildung 69: Das resonanzstabilisierte Carboniumion

Der Begriff wurde noch weiterentwickelt von *Ingold*⁸². *Ingold* selbst bezeichnete später diese Zwischenstufe als „synartetic ion“⁸³.

Carboniumionen gehören zu den hochvalenten Carbokationen. Im Gegensatz zu den elektronendefizienten, sp^2 -hybridisierten Carbeniumionen mit sechs Elektronen in der Valenzschale, sind Carbonium-Ionen fünffach koordiniert und besitzen acht Elektronen in der Valenzschale⁸⁴. Darunter ist also ein Kohlenstoffatom mit fünf Liganden in der gleichen Sphäre zu verstehen, wobei die Bindungsverhältnisse am besten durch drei Einfachbindungen und eine zwei-Elektronen-drei-Zentren-Bindung, die miteinander verknüpft sind, zu beschreiben⁸⁵.

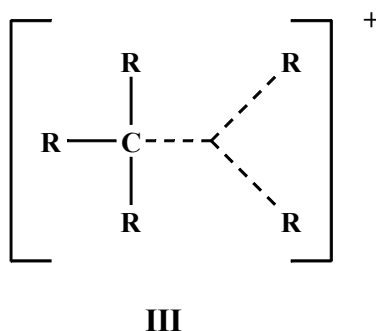


Abbildung 70: Schreibweise eines Carboniums mit zwei-Elektronen-drei-Zentren-Bindung

Im Norbornylsystem entspricht diese Vorstellung einem methylverbrückten sekundären Kohlenstoffatom, wobei die Schreibweise impliziert, daß sich die positive Ladung gleichzeitig an den Kohlenstoffatomen C_1 , C_2 , und C_6 befindet.

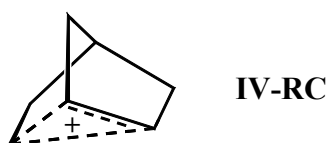


Abbildung 71: Carboniumion in der resonanzstabilisierten Schreibweise

Damit waren nun zwei Konzepte zum Verständnis der carbokationischen Zwischenstufen im [2.2.1]-bicyclischen Kohlenstoffgerüst aufgearbeitet worden: Die Beschreibung der kationischen Intermediate als äquilibrierende Carbeniumionen („klassisches Konzept“ mit asymmetrischen Carbokationen) und das Auftreten bzw. die Ausbildung von Carboniumionen während der Reaktionen („nicht-klassisches Konzept“ mit symmetrischen Carbokationen). Diese Konzepte legen unterschiedliche Naturen der Carbokationen zugrunde und führten zwangsläufig zu kontroversen Diskussionen in der Literatur. Doch welche Konsequenzen ergaben sich aus den verschiedenen Anschauungen?

Zunächst einmal lagen interessante experimentelle Befunde vor, die im Prinzip Auslöser für die Erarbeitung der entsprechenden Konzepte waren. Man stellte die besondere Reaktivität der [2.2.1]-Bicyclen heraus, indem auf die vielfach schnellere Solvolysereaktion der *exo*-Derivate gegenüber den *endo*-konfigurierten hingewiesen wurde. Ein Beispiel aus den frühen fünfziger Jahren sei hiermit gegeben⁸⁶.

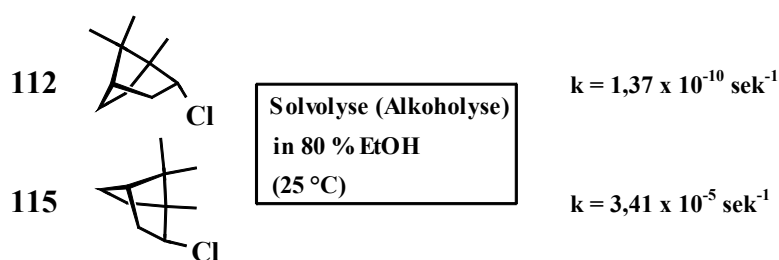


Abbildung 72: Solvolysengeschwindigkeiten von 112 und 115

Es konnte also gezeigt werden, daß die Alkoholyse von *exo*-Bornylchlorid **115** unter gegebenen Bedingungen ca. 250.000 mal schneller war als die des *endo*-Derivates **112**. Ein ähnlich erstaunlicher experimenteller Befund bezog sich auf die elektrophile Addition von Protonensäuren an ungesättigte Derivate.

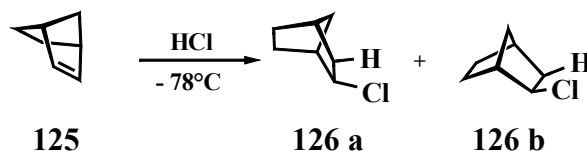


Abbildung 73: Addition von Chlorwasserstoffgas an Norbornen 125

Im gezeigte Beispiel ist das typische Additionsverhalten illustriert. Man beobachtet in diesem Fall reine *exo-cis*-Addition. Die Addition verläuft also unter hoher Stereospezifität⁸⁷.

Aufgrund im wesentlichen dieser experimentellen Ergebnisse stützte sich die Formulierung des Carboniumions im Norbornyl-System, weil einer allgemeinen Auffassung zufolge die Selektivitäten und charakteristischen Reaktionswege nur durch die Beteiligung von Kohlenstoff (also fünfbindigem Kohlenstoff) beim Auftreten von intermediären Kationen zu erklären sei (siehe unten)⁸⁶. Auf der Basis dieser wichtigen Beobachtungen wurden hauptsächlich in den Jahrzehnten nach 1950 viele Diskussionen in Publikationen um das Für und Wider bei Formulierungen von „nicht-klassischen Ionen“ geführt.

Die Verfechter der Carbonium-Ion-Theorie, *Winstein* und *Trifan*, haben ihre Formulierungen mit den Ergebnissen der oben schon angesprochenen Solvolysereaktionen begründet. Verschiedene *exo*- und *endo*-substituierte Derivate mit unterschiedlichen Abgangsgruppen wurden untersucht.

Dabei stellte sich heraus, daß die Gestaltung einer sterisch anspruchsvollen Abgangsgruppe insbesondere beim Bornyl-System nahezu keinen Einfluß auf die Solvolysengeschwindigkeit hatte (ca. Faktor 18 bei verschiedenen Abgangsgruppen in der *exo*-Position). Daher wurden sterische Gründe für die unterschiedlichen Reaktionsraten ausgeschlossen. Der Unterschied *exo* : *endo* in der Alkoholyse-Geschwindigkeit berechnete sich jedoch zu einem Faktor 250.000. Daher schloß man, daß die Solvolysereaktion maßgeblich mit einer Beteiligung von Kohlenstoff bei dem die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmenden Ionisationsvorgang ablaufen müsse. Neben diesem Argument die Kinetik betreffend mache es auch noch das starke Kriterium für die Stereoselektivität notwendig, ein Carboniumion zu formulieren. Dementsprechend wurde behauptet, daß eine Bindungsschwächung der C-Cl-Bindung des Isobornylchlorids **115** (und damit Ausbildung einer kationischen Spezies) direkt mit der Wanderung eines Kohlenstoffs verbunden sei. Diese *Wanderung* entspreche einer Delokalisierung des Elektronenpaares der Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen C₁ und C₆. Diese Art der Unterstützung der Ionisation könne nur dann schnell erfolgen, wenn das Chloratom *exo*-konfiguriert ist⁸⁶.

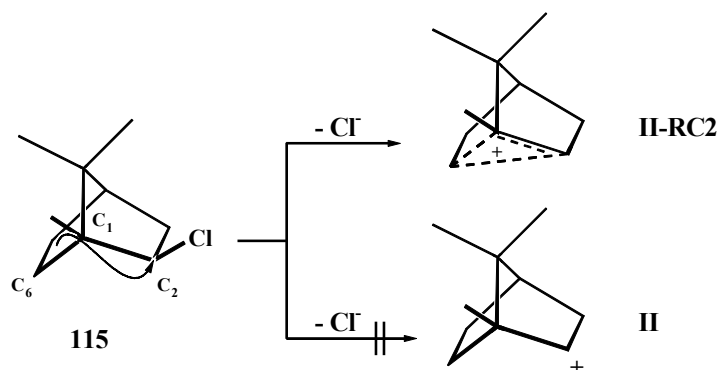
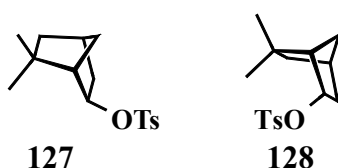


Abbildung 74: Argumentation für die Existenz eines resonanzstabilisierten Carboniumions

Nach Einschätzung der Autoren liege eine zusätzliche Bekräftigung der Vorstellungen über den mechanistischen Ablauf in der bei dem Bornyl- oder auch Norbornyl-Käfig ausgeprägten optimalen Geometrie: C₁, C₂, C₆ und die Austrittsgruppe lägen in einer Ebene.

In den darauffolgenden Jahren versuchte man die Carboniumion-Theorie zur Erklärung verschiedenster experimenteller Beobachtungen heranzuziehen. So postulierte *von Schleyer* 1965, daß eine 6,6-geminale Disubstitution im 2-Norbornyltosylat merkliche Einflüsse auf die Solvolysengeschwindigkeit des *exo*-Derivates **127** haben sollte (Steigerung der Rate), während der Einfluß auf das *endo*-Derivat **128** nach der nicht-klassischen Theorie vernachlässigbar klein sein müßte.



Tatsächlich gefunden wurde jedoch, daß sich in allen Fällen die Solvolysengeschwindigkeit verlangsamte. Beispielsweise lief die Solvolyse des dimethylsubstituierten *exo*-Derivates bei gegebenen Bedingungen 25 mal langsamer (statt wie erwartet schneller) ab als bei dem nichtalkylierten *exo*-Norbornyltosylat⁸⁸. Nach wie vor wurde dennoch von der Beteiligung eines nicht-klassischen Ions gesprochen, aber eingeräumt, daß die sterischen Effekte mehr zur Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit beitragen als es der elektronische Einfluß des Carboniumions vermöge.

Noch im gleichen Jahr manifestierte *Winstein* seine These der nicht-klassischen Ionen durch ein überzeugendes Experiment⁸⁹. Die Solvolyse von optisch aktivem 2-*exo*-Norbornylbrosylat **129** (OBs = Brombenzolsulfonat) in essigsäurem Medium lieferte racemisches *exo*-Acetat **130**, während die viel langsamere Solvolyse des *endo*-Derivates **131 a** optisch aktives Acetat **130 a** lieferte.

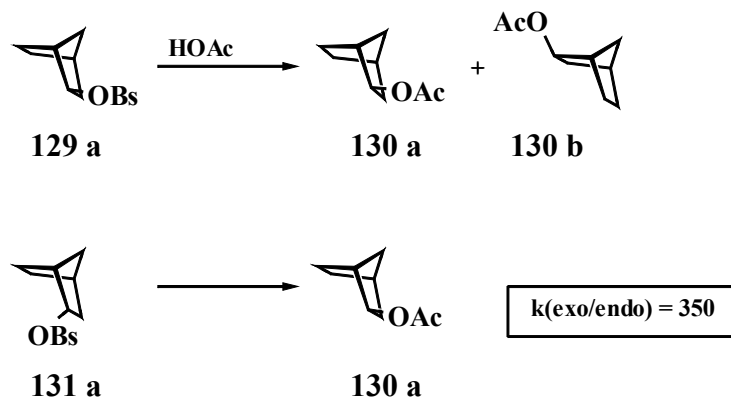


Abbildung 75: Solvolyse von Norbornylbrosylaten; Kinetik und Stereospezifität

Die schnellere Solvolysereaktion des *exo*-Brosylats **129** konnte wieder wie in vielen vorangegangenen Experimenten auf die anchimären Reaktionsbedingungen zurückgeführt werden. Aber mit gleicher Berechtigung wurde behauptet, daß der Vorgang der Racemisierung nur durch den symmetrischen Übergangszustand des nicht-klassischen Ions erklärt werden könne. Die Erhaltung der optischen Aktivität im Falle des *endo*-Brosylats **131 a** sei auf Ausbildung und Abfang des klassischen (unsymmetrischen) Carbeniumions zurückzuführen.

Mit spektroskopischen Methoden konnte schließlich 1970 das Norbornyl-Kation von *Olah* und *White* unter bestimmten Bedingungen nachgewiesen werden⁹⁰. Es gelang die Darstellung von stabilen Kationen bei tiefen Temperaturen durch die Solvolyse von *exo*-2-Fluornorbornan mit Hilfe von Antimonpentachlorid in Schwefeldioxid.

Mit weiteren Lösemittelsystemen konnte schließlich bei -156°C mit ^{13}C -Methoden gezeigt werden, daß die Kohlenstoffatome C_1 , C_2 und C_6 des langlebigen Kations chemische Äquivalenz zeigten. Damit war zwar die Existenz eines Carboniumions im Norbornyl-System bewiesen worden, jedoch konnte nicht vorhergesagt werden, ob bei anderen solvolytischen Vorgängen tatsächlich das Ion gebildet würde ($\text{S}_{\text{N}}1$ -Typ) oder ob mehr $\text{S}_{\text{N}}2$ -Charakter vorläge.

Stille und *Hughes* untersuchten elektrophile Additionsreaktionen mit Protonensäuren an di-deuterierten Norbornen, um einen neuen Zugang für mechanistisches Verständnis zu erlangen⁹¹. Die Detektion der Verteilung von Deuterium im Produktbild galt als Sonde, die einen Rückschluß auf gebildete kationische Zwischenstufen erlauben sollte.

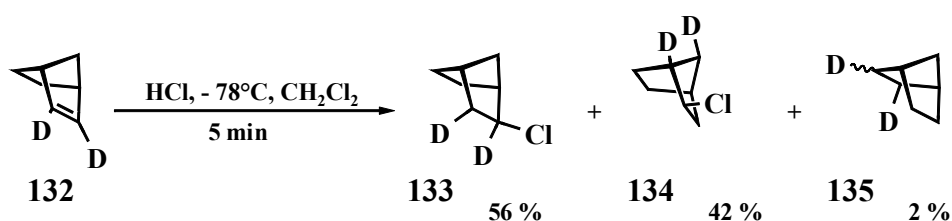


Abbildung 76: Produktverteilung nach der HCl-Addition an dideuteriertem Norbornen **132**

Das Hauptprodukt **133** geht dabei durch direkte *exo*-cis-Addition an di-Deutero-norbornen **132** hervor und läßt den Schluß zu, daß das ursprünglich gebildete klassische Carbeniumion durch Chlorid abgefangen wurde. Spezies **134** ist das umgelagerte Produkt und **135** geht aus dem Abfang eines Kations hervor, das nach einem 2,6-Hydrid-Shift vorliegt. Die Autoren argumentierten, daß im Falle der alleinigen Ausbildung eines intermediären Carboniumions im Produktbild eine Gleichverteilung zu erwarten wäre.

Die Autoren sehen damit Gründe für das Vorliegen eines klassischen Intermediats, räumen aber gleichzeitig ein, daß eine Zwischenstufe, die dem Carboniumion entspricht, zwar denkbar sei, jedoch nicht als alleinige Zwischenstufe in Frage käme.

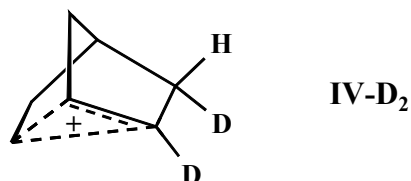


Abbildung 77: Intermediat bei der HCl-Addition an 132

Die Studien der Reaktionsmechanismen wurden auch auf das Bornylsystem übertragen, indem die Chlorwasserstoffaddition an Bornen **116** untersucht wurde⁸⁷.

Und wie in allen zuvor aufgeführten Fällen, waren auch *Brown* und *Liu* an der Aufklärung von mechanistischen Fragen interessiert, die weitere Argumente für oder gegen das nicht-klassische Carbeniumion beisteuerten (1975). Sie fanden nach der Addition drei Produkte, eines davon das unter kinetischer Kontrolle entstehende Umlagerungsprodukt (in etwa derselben Quantität wie **115**).

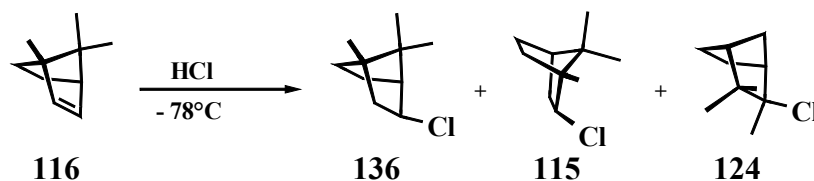


Abbildung 78: Produktverteilung nach der Addition von Chlorwasserstoff an Bornen 116

Die Hälfte der Ausbeute wurde durch die Entstehung von epi-Isobornylchlorid **136** erzeugt. Zur Erklärung des Befundes wurde ein ursprünglich entstehendes Paar von Carbeniumionen angenommen, das maßgeblich für das Zustandekommen des Produktverhältnisses verantwortlich sei.



Abbildung 79: Carbeniumionen als Intermediate bei der HCl-Addition an 116

Es sei anzunehmen, daß beide Spezies zu gleichen Anteilen entstünden, wobei eines zunächst zum epi-Isobornylchlorid **136** abgefangen würde während das verbleibende auch noch die Möglichkeit zu einer schnellen *Wagner-Meerwein*-Umlagerung besäße.

Die Autoren weisen darauf hin, daß die direkte Bildung des tertiären Kations, aus dem das kinetisch kontrollierte Produkt hervorgeht, nicht stattfindet, weil dies zur vornehmlichen Bildung dieses Isomers führen würde. Dementsprechend ist dieser Aufsatz also auch als Plädoyer für einen Carbeniumion-Mechanismus anzusehen, der die Bildung von klassischen Intermediaten vorsieht.

Abschließend sollen noch in der Literatur angenommene Racemisierungsmechanismen kurz diskutiert werden. *Roberts* und *Yancey*⁹² sowie *Vaughan* und *Perry*⁹³ griffen 1953 die schon vorher beschriebene Racemisierung von Camphen **121** durch Zugabe von Säuren⁹⁴ auf, um mit neuen Isotopenmarkierungs-Methoden weitere Erkenntnisse beitragen zu können. Für das Verständnis dieses Prozesses wurden zwei unterschiedliche Mechanismen angenommen und auf ihre Erklärungsfähigkeit hin untersucht.

Zum einen galt der auf *Meerwein* zurückgehende Mechanismus, der einen 2,6-Hydrid-Shift beinhaltet⁹⁵ und zum anderen die 2,3-Methylgruppenwanderung nach *Nametkin*⁹⁶. Camphen **121** wurde in der 8-Position mit radioaktivem Kohlenstoff markiert und mit Säure zur Reaktion gebracht. Die Autoren nahmen daher an, daß bei einer Beteiligung des Mechanismus nach *Nametkin* in irgendeiner Weise sich das isotopenmarkierte Kohlenstoffatom zu 50 % in der Isopropyliden-Brücke befinden müsse, während der *Meerwein*-Mechanismus keine stoffliche Veränderung bewirken könne.

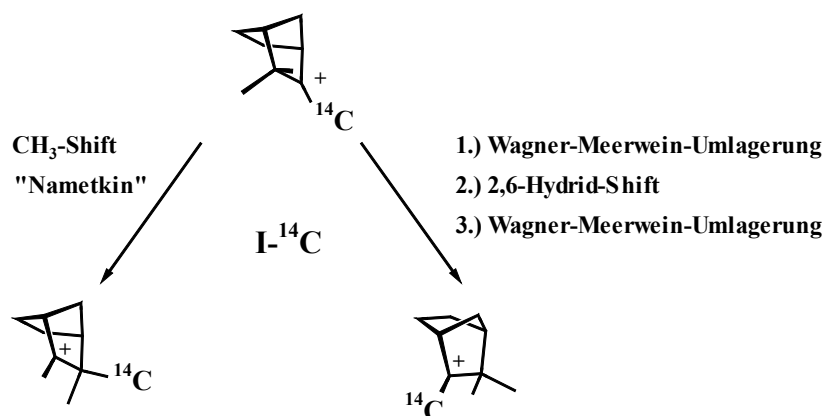


Abbildung 80: Modell zur Untersuchung von Racemisierungsmechanismen

Tatsächlich gefunden wurde von allen Autoren eine mehr oder weniger statistische Verteilung des betreffenden Kohlenstoffatoms in den Seitenketten. Daher konnte kein Mechanismus als alleiniger angenommen werden, vielmehr wurde ein Zusammenwirken beider Möglichkeiten angenommen. Bemerkenswert erschien jedoch, daß beim Erhitzen von Camphen **121** mit hydratisiertem Titandioxid keine vollständige Racemisierung eintrat (59-77 %)⁹².

Hückel und *Vogt* geben 1968 ebenfalls eine Erklärung für Racemisierungsprozesse des Camphens ab, die auf unterschiedlichen Hydrid-Verschiebungen basiert, stellen aber auch eine Prozedur zur Verfügung, nach der optisch reines Camphen **121** aus der Methanolyse von Bornyltosylat **110** in neutraler oder schwach alkalischer Lösung zu gewinnen sei⁹⁷ (vgl. auch⁹⁸).

Deutung der eigenen experimentellen Ergebnisse

Vor dem aufgezeigten Hintergrund, der einen Auszug aus wichtigen Beobachtungen in mechanistischer Hinsicht abdeckt, soll nun das eigene experimentelle Ergebnis beurteilt werden. Sämtliche eigenen Untersuchungen wurden im nichtprotischen Lösungsmittel unter Sauerstoffausschluß durchgeführt. Die wichtigsten Erkenntnisse sollen anhand der Beurteilung des Produktbildes abgeleitet werden.

In einem ersten Reaktionsschritt findet der Angriff des nukleophilen Cyclopentadienyl-Grignards am chlorosubstituierten Kohlenstoffatom des Isobornylchlorids **115** statt, wonach es zur Ausbildung eines Carbeniumions kommt, das als besonders reaktiv anzusehen ist. Welcher Natur dieses Carbeniumion ist, kann nicht exakt entschieden werden, jedoch können sich anschließende Reaktionswege verfolgt werden, welche Rückschlüsse hinsichtlich des mechanistischen Geschehens erlauben. Im Unterschied zu den meisten historischen Experimenten wird die Ligandsynthese in nicht-koordinierendem, aprotischen Lösungsmittel durchgeführt und während der gesamten Reaktion liegt eine Suspension vor, die bisweilen neben hellen Farbabstufungen auch gelbe, rote und selten auch leuchtend blaue Farbe ausbilden kann. (Bem.: Intensiv blaue Färbungen des Reaktionsgemisches wurden zu Beginn der Untersuchungen während der praktischen Arbeiten der Dissertation häufig beobachtet, in späteren Experimenten aber nicht wiederentdeckt)

Im folgenden soll nun die Zusammensetzung des Produktbildes formuliert werden. Daraus können Erkenntnisse qualitativer Art auf Reaktionsweg, Lebensdauern bzw. Stabilität von ionischen Zwischenstufen getroffen werden. Diese Art und Weise der Beurteilung eines Reaktionsmechanismus ist, wie oben eingehend beschrieben, oft als Methode der Wahl angesehen worden. Die Ausbeute an den entsprechenden Liganden soll dementsprechend als Kriterium für die Beurteilung des Reaktionsweges dienen. Relativ genau kann aufgrund einer Vielzahl gaschromatographischer Auswertungen und Ausbeutebestimmungen durch präparative Methoden eine Aussage über die Quantitäten der freien Cyclopentadiene gemacht werden.

Es stehen im Rahmen dieser Untersuchung Ausbeuten isolierter Verbindungen zur Verfügung und zudem präzise Aussagen zu optischen Reinheiten. Annahmen hinsichtlich des Produktbildes sind hierbei lediglich hinsichtlich der Konfiguration des Isocamphylcyclopentadiens **123a** gemacht worden; diese Spezies wird als Hauptsubstitutionsprodukt der Reaktion durch Abfang des Vorläufer-Kations „Isocamphyl-Kation I“ angesehen.

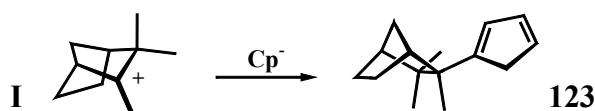


Abbildung 81: Isocamphylcyclopentadien **123** entsteht aus dem Kation **I** durch formale Addition von Cp^-

Die Hälfte des eingesetzten Isobornylchlorids **115** wird im Laufe der Reaktion in Eliminierungsprodukte umgewandelt, wobei in erster Linie Camphen **121** detektiert wird. Die Substitutionsprodukte können mit großer Wahrscheinlichkeit wie folgt quantifiziert werden.

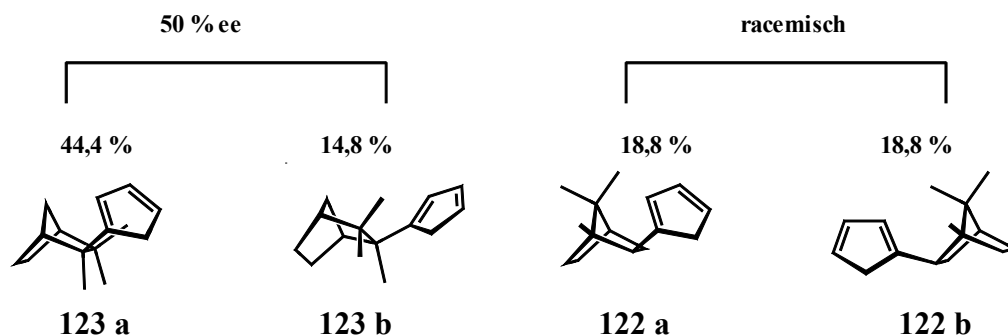


Abbildung 82: Aufschlüsselung der Produktverteilung nach der Ligandsynthese

In der Größenordnung von etwa 3 % detektiert man weitere Cyclopentadiene die aber nicht näher untersucht wurden (möglicherweise *endo*-konfigurierte Derivate). Erstaunlich ist bei dieser Produktverteilung, daß bei einer Umsetzung sowohl racemisches als auch optisch aktives Material geliefert wird. Es muß daher in Erwägung gezogen werden, daß bei der Entstehung der chiralen Cyclopentadiene, die von unterschiedlicher Natur sind, ebenso unterschiedliche Prozesse nebeneinander ablaufen müssen.

In der Literatur werden, was das genetisch verwandte System „Isobornyl-Isocamphyl“ angeht, ebenfalls Racemisierungsmechanismen diskutiert, aber auch die Möglichkeit der Produktion von optisch aktivem Material herausgestellt (siehe z.B.⁹⁹). An dieser Stelle kann die Camphenracemisierung von *Vaughan* angeführt werden, die eine *Nametkin*-Racemisierung im klassischen Sinne ausschließt, aber, durch ^{13}C -NMR-Spektren gestützt, ein Zusammenwirken einer *exo*-2,3-Methylgruppenwanderung und eines 2,6-Hydrid-Shifts-Mechanismus vorschlägt¹⁰⁰.

Es muß jedoch in Frage gestellt werden, ob diese Beobachtungen bei der Deutung der eigenen Ergebnisse von Wichtigkeit sind, da im beschriebenen Experiment Camphen **121** bei 137°C in Acetonitril durch Säurekatalyse racemisiert wurde. Offenbar muß in jedem Fall neu beurteilt werden, welche Prozesse während einer Reaktion ablaufen. Die Natur der Mechanismen sollte jedoch vergleichbar sein.

Es muß nun noch herausgearbeitet werden, daß in unserem Fall offenbar verschiedene Mechanismen nebeneinander ablaufen müssen. In *ein und derselben* Reaktion kommt es zur Ausbildung von racemischem und auch optisch aktivem Material. Ausgehend von der Tatsache, daß eines der beiden möglichen Isocamphylcyclopentadiene **123** als Hauptprodukt geliefert wird und damit das Vorläuferkation besonders begünstigt sein sollte und Isobornylcyclopentadien **122** racemisch vorliegt, müssen die Charakteristika zweier verschiedener ursprünglich entstehender Carbeniumionen diskutiert werden. In einem Fall kann dabei ein konzertierter Mechanismus bei der Verdrängung des Chloro-Liganden nicht ausgeschlossen werden.

Die Entstehung des Isocamphyl-Kations **I** würde dementsprechend unter anhimären Reaktionsbedingungen verlaufen, wobei dem Magnesium(II) möglicherweise eine unterstützende Rolle zukommt. Es besteht keine Möglichkeit der Koordination eines Lösemittels und daher könnte dem Lewis-sauren $[\text{MgCl}]^+$ -Teilchen eine stabilisierende Wirkung zugeschrieben werden. Führt man diese Umsetzung beispielsweise in THF durch, so kann unter keinen Umständen eine Reaktion zum Substitutionsprodukt detektiert werden; möglicherweise ist dies auf eine abgesättigte Koordination des Mg^{2+} zurückzuführen.

Die Substitution in *exo*-Position ist wiederum im Einklang mit den in der Literatur gefundenen Daten (siehe oben), kann hier aber auch aufgrund von Torsionseffekten erklärt werden¹⁰¹. Es ist unschwer zu erkennen, daß die Geometrie allein schon des Norbornyl-Käfigs einen unterschiedlichen sterischen Aufwand in den Halbräumen eines Carbeniumions erzeugt. Maßgeblich daran beteiligt sind die in ihrer Position fixierten Protonen im Brückenfragment von zwei Kohlenstoffatomen gegenüber dem Isopropylidenfragment, in dem die Protonen eher für eine sterische Auflockerung sorgen. Die Halbräume des auftretenden Carbeniumions sind diastereotop. Inwieweit hier allerdings eine sterische Differenzierung vorliegt, kann schwer abgeschätzt werden (ist dieses sterische Argument so stark, daß damit die ausschließlich auftretende *exo*-Substitution erklärt werden kann?).

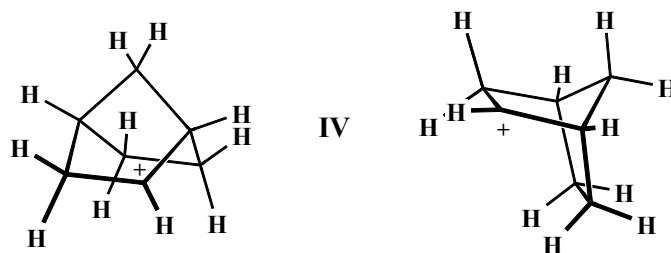


Abbildung 83: Verschiedene Ansichten des Norbornylkations IV

Nimmt man einen konzertierten Mechanismus an, so ergeben sich zusätzliche Argumente für die *exo*-Substitution, da im Moment des sigmatropen Shifts nur eine Seite des Carbeniumions angreifbar ist.

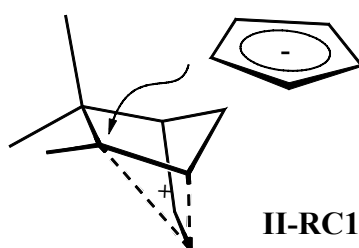


Abbildung 84: Abfang des resonanzstabilisierten Carbokations in *exo*-Position durch Cyclopentadienid als Nukleophil

Torsionseffekte sind von *Schleyer* diskutiert worden¹⁰¹. Sie werden mit dem Brückenkopfproton in Verbindung gebracht, das völlig starr in seiner Position verbleiben muß. Findet in der Nachbarposition ein Hybridisierungswechsel von sp^2 (Carbeniumion) zu sp^3 (substituiertes Kohlenstoffatom) statt, so wird die neue Bindung in *exo*-Position geknüpft, weil die bereits vorhandene Bindung (im genannten Fall die Bindung des Käfig-Kohlenstoffatoms zur Methylgruppe) dann in die *endo*-Position wegklappen kann, ohne dabei in sterische Wechselwirkung mit der starren C/H-Bindung am Brückenkopf zu treten. Im umgekehrten Fall müßte die ekliptische Wechselwirkung zwischen dem in der Zeichnung angedeuteten Brückenkopfproton und der benachbarten Methylgruppe überwunden werden.

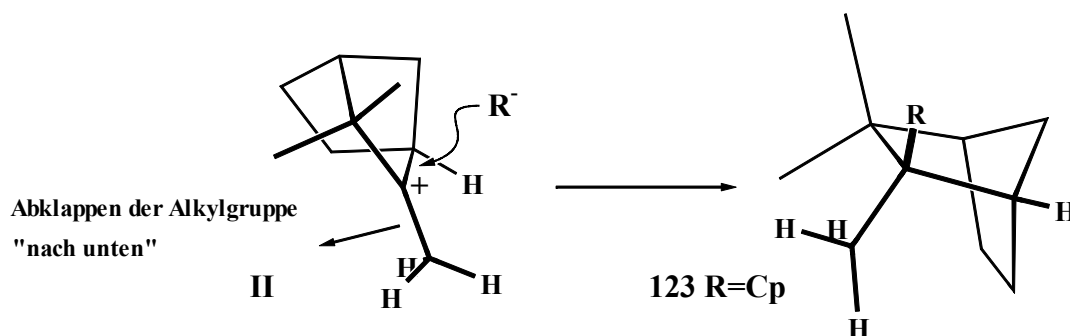


Abbildung 85: Veranschaulichung des „Torsions-Argumentes“ für die *exo*-Substitution

Im Produkt wird also eine gestaffelte Stellung eingenommen, in der die Methylgruppe in der *endo*-Position zu stehen kommt.

Für die selbst untersuchte Reaktion können nun zwei einfache Behauptungen aufgestellt werden, die die nebeneinander ablaufenden Reaktionen bei der Substitution am Isobornylchlorid **115** charakterisieren. Für das Hauptprodukt **123** kann prinzipiell gesagt werden, daß die Ausbildung des stabilsten Carbeniumions im Reaktionsgeschehen der schnellste Prozeß ist. Diese Substitution verläuft unter Erhaltung der optischen Reinheit des Eduktes.

Ein parallel ablaufender Prozeß könnte die Ausbildung von äquilibrierenden Carbeniumionen sein. Unter äquilibrierenden Carbeniumionen im klassischen Sinn versteht man üblicherweise ein Gleichgewicht zwischen dem sekundären und tertiären Carbeniumion.

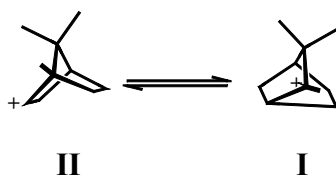


Abbildung 86: Äquilibrierende Carbeniumionen

Doch wie erklärt man sich die Racemisierung? Um diesem Sachverhalt gerecht zu werden, muß man in die mechanistischen Überlegungen einen sehr schnellen 2,6-Hydridshift mit einbeziehen, so daß ein Gleichgewicht zwischen äquilibrierenden Carbeniumionen wohl die nachfolgend beschriebene Form annehmen sollte.

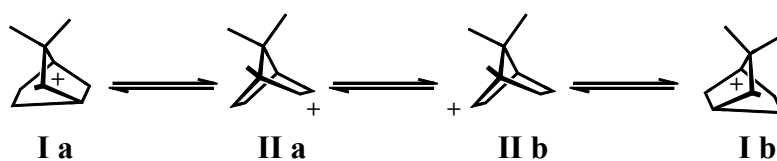


Abbildung 87: Exaktere Formulierung der äquilibrierenden Carbeniumionen

Im aufgezeigten Fall kommt es also durch die Verschiebung eines Hydrids von der 2- in die 6-Position zu Ausbildung von spiegelsymmetrischen Carbokationen. Eine Substitution durch Cyclopentadienid führt zur Ausbildung von Enantiomeren. Das Auftreten von Isobornylkation **IIa** und **IIb** ist direkt aneinander gekoppelt. Die Kationen stehen sowohl energetisch auf einer Stufe und besitzen offenbar auch gleiche Lebensdauern. Beide Formen sind natürlich auch zur Umlagerung befähigt. Es gehen daraus wieder die Kationen **Ia** bzw. **Ib** hervor.

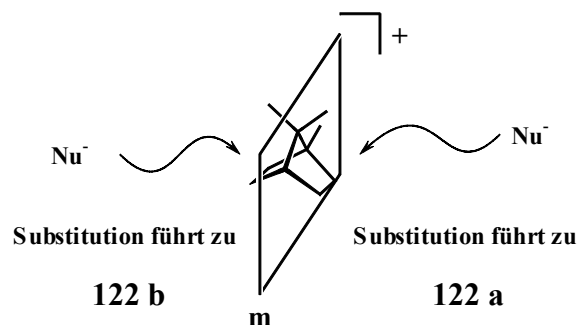


Abbildung 88: Ausbildung von racemischen Substitutionsprodukten

Diese Hydridverschiebung ist nicht zuletzt auch dadurch bedingt, daß die Kohlenstoffe C₂ und C₆ nur einen geringen Abstand haben. So kann es zur konstruktiven Orbitalüberlappung kommen.

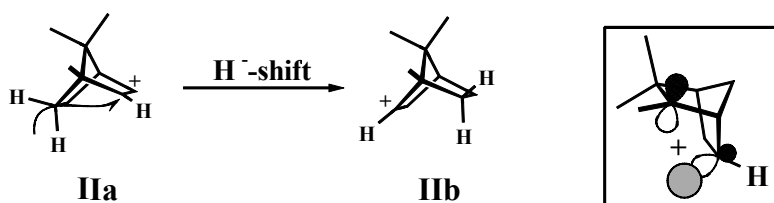


Abbildung 89: Mechanistische Aspekte zum Hydridshift im Bornylkation II

Faßt man die wichtigsten Aspekte zusammen, so läßt sich die Entstehung des optisch aktiven Isocampheylcyclopentadiens **123** auf die Bildung des stabilsten Kations zurückführen; seine Ausbildung ist die bevorzugte Reaktion und profitiert von der Nähe des Cyclopentadienids im Sinne eines Kontaktionenpaares. Es erfolgt ein schneller Abfang dieser kationischen Zwischenstufe in der *exo*-Position. Man könnte sagen, daß hier eine Reaktion im klassischen Sinn vorliegt. Das Bildung des gefundenen Hauptprodukts läßt sich durch verständliche Triebkräfte erklären.

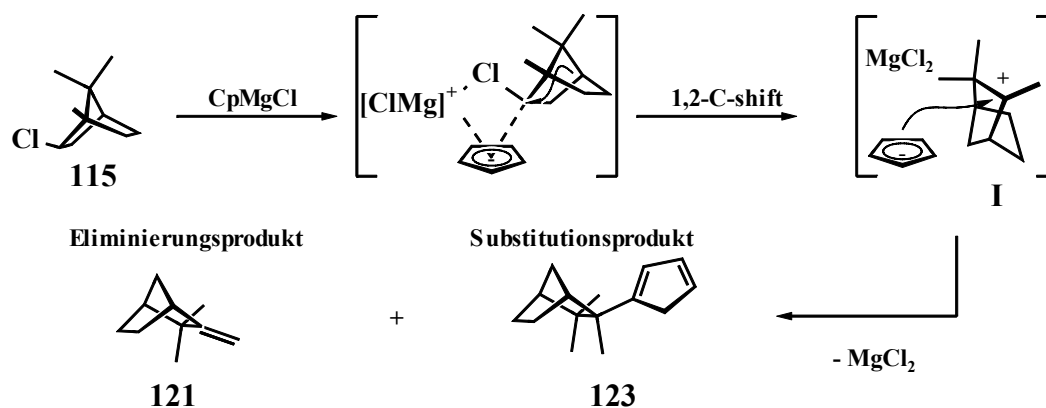


Abbildung 90: Entstehung des optisch aktiven Produkts 123

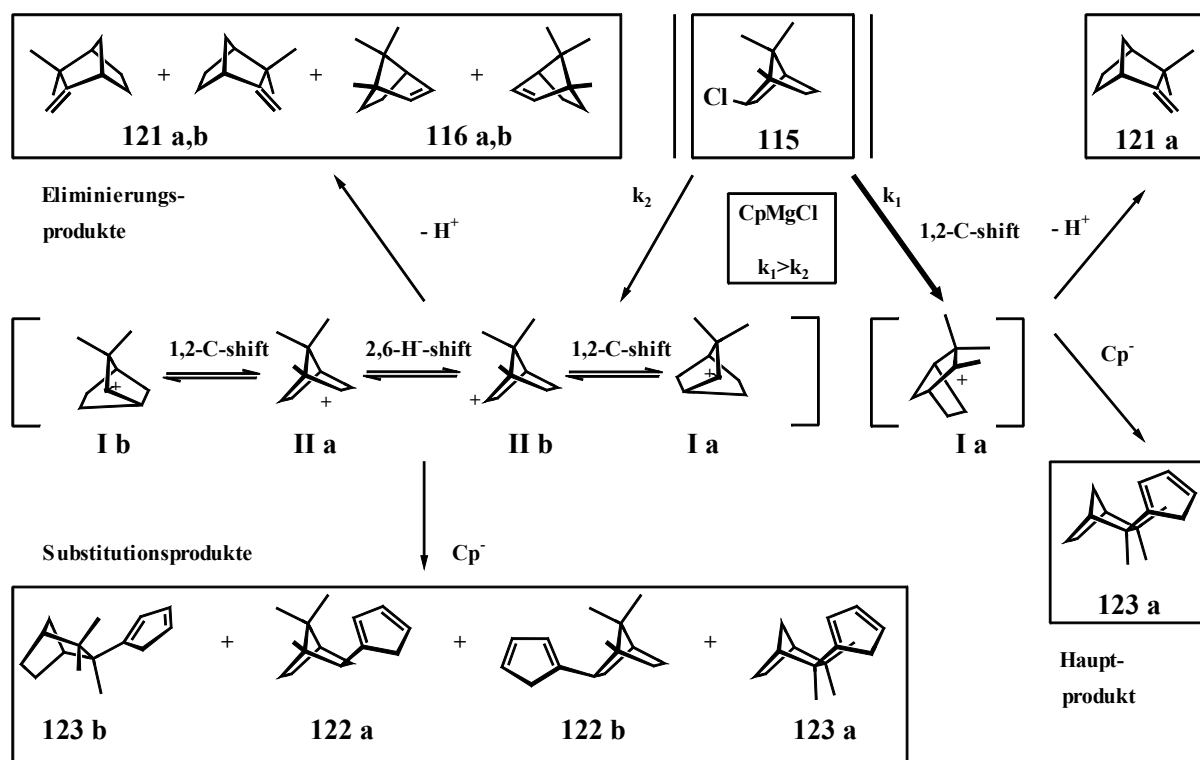


Abbildung 91: Schematisierte Zusammenfassung der Reaktionsabläufe bei der Umsetzung von Isobornylchlorid 115 mit Cyclopentadienylmagnesiumchlorid in Toluol

Das entstehende, tertiäre Kation hat nun die Möglichkeit, sich durch Ausbildung einer koordinativen Bindung zum Cyclopentadienid oder auch durch Abstraktion eines Protons zu stabilisieren. Inwieweit schon an dieser Stelle eine teilweise Racemisierung durch Wanderung einer Methylgruppe von der 3- in die 2-Position zu diskutieren ist, kann mit experimentellen Daten nicht belegt werden. Vielmehr erscheint es sinnvoll, eine solche Art der Racemisierung unter den Reaktionsbedingungen nicht anzunehmen, da in der Literatur solche Mechanismen nur unter drastischen Reaktionsbedingungen geschildert wurden.

Es ist naheliegend, die Racemisierung von Isobornylcyclopentadien und auch das Auftreten des Enantiomers von Isocamphylcyclopentadien **123a** im Produktbild über das Auftreten eines 2,6-Hydrid-Shifts zu erklären. Der Hydrid-Shift wird als Konkurrenzreaktion zu der als konzertiert angenommenen Umlagerung angesehen und produziert somit ein Gleichgewicht verschiedener Ionen, aus denen letzten Endes die weiteren Produkte hervorgehen. Die geschilderten Sachverhalte sind in Abbildung 91 zusammengefasst.

3.1.3 Ligandsynthese mittels Ultraschall

Wie in der Literaturübersicht im Kapitel „Mechanistische Aspekte“ aufgegriffen, kann es von den Reaktionsbedingungen abhängen, ob beispielsweise bei Eliminierungsreaktionen optisch aktives oder racemisches Camphen **121** gewonnen wird. Arbeitet man bei der Darstellung im stark sauren Medium, so kommt es zur Racemisierung, was im neutralen Medium nicht der Fall ist. Kann demnach durch Veränderung irgendwelcher Reaktionsbedingungen auch die optische Reinheit der chiralen Cyclopentadiene **122** und **123** beeinflusst werden?

Nun gibt es bei der erarbeiteten Synthese nicht viele sinnvolle Parameter, die man ohne größere Schwierigkeiten verändern kann. So wurde festgestellt, daß die Ausbeute an Isocamphylcyclopentadien **123** gegenüber **122** verbessert werden konnte, wenn eine größtmögliche Konzentration gewählt wurde. Beispielsweise ergab sich für eine Konzentration bezogen auf eine Komponente (*exo*-Bornylchlorid **115**) in Lösung von $c = 2,5$ mol/l eine zwar vergleichbare Ausbeute zu anderen Ansätzen (36 %), jedoch mit einem anderem Produktverhältnis von 1 : 2 (Isobornylcyclopentadien **122** : **123** Isocamphylcyclopentadien). Wurden noch größere Konzentrationen gewählt, so war die mechanische Durchmischung des Reaktionsgemisches nur unzureichend bzw. das gesamte Gemisch erstarrte unrührbar zu einem festen Teig. In diesem Fall sollte eine weitergehende Reaktion im Ultraschallbad versucht werden -mit dem Erfolg, einen zwar langsamen Reaktionsfortgang zu erreichen, jedoch merklich zugunsten der Entstehung von Isocamphylcyclopentadien **123**.

Um diese Beobachtungen zu unterlegen, wurde ein Experiment mit $c = 1$ mol/l nachgestellt (um bessere Durchmischung zu gewährleisten). Die Reaktionstemperatur im US-Bad betrug zwischen 13°C und 24°C während einer Periode von einigen Stunden. Eine Reaktionskontrolle nach zwei Stunden Dauer bestätigte die oben geschilderten Beobachtungen.

Verbindung	t_R [min]	Anteil [%]
Camphen 121	6,0	30,1
<i>exo</i> -Bornylchlorid 115	12,6	45,6
122 a,b	21,4	2,0
123 a,b	22,0	14,8
Unbekannt 1	22,3	4,0
Unbekannt 2	22,6	3,5

Tabelle 15: Produktverteilung nach einer Ligandsynthese durch Ultraschallbadunterstützung

Die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches und der Produktkomposition hat sich drastisch verändert. Die Entstehung von Isobornylcyclopentadien **122** wird bei dieser Art der Reaktionsführung nahezu unterdrückt. Iscamphylicyclopentadien **123** fällt neben zwei neuen, unbekanntem Verbindungen als Haupt-Substitutionsprodukt an. Nachteilig an der Art der Reaktionsführung zeigte sich, daß die Reaktionszeiten statt von nur einer Stunde nun bis zu mehreren Stunden betragen. Ein typisches Gaschromatogramm zu diesen Umsetzungen ist in der folgenden Abbildung nachempfunden.

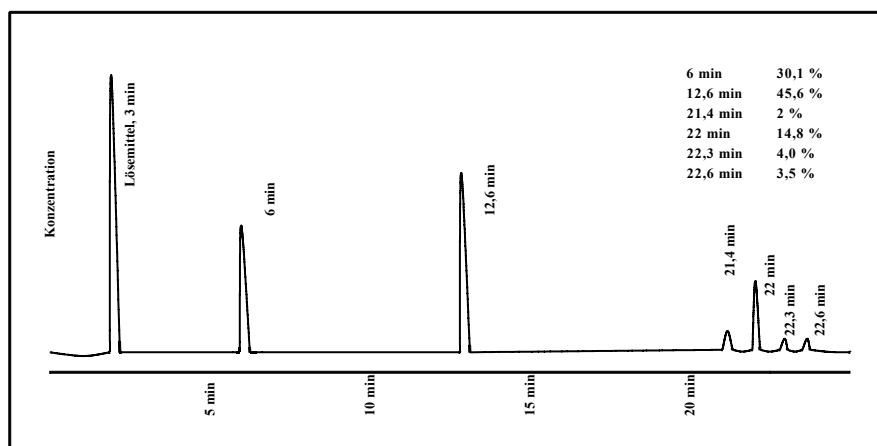


Abbildung 92: Gaschromatographische Reaktionskontrolle

Das schließlich erhaltene Produktgemisch enthielt Isocamphylicyclopentadien mit über 60 % Anteil. Diesen Beobachtungen liegen einige gaschromatographische Untersuchungen zugrunde.

Die Ergebnisse konnten mehrfach belegt werden, gestalteten sich schließlich aber als nicht mehr reproduzierbar. Daher sollen die Beobachtungen an dieser Stelle zwar festgehalten, aber nicht eingehend diskutiert werden. Die gaschromatographischen Untersuchungen der erhaltenen Verbindungen können als sicher gelten.

Verbindung	t_R [min]	Anteil [%]
122 a,b	21,4	9,5
123	22,0	63,0
Unbekannt 1	22,3	15,3
Unbekannt 2	22,6	12,2

Tabelle 16: Produktverteilung nach erfolgter Ligandsynthese im Ultraschallbad

Mit diesem Befund deckte sich eine weitere, weitreichende Beobachtung: Die Verhältnisse der Enantiomeren des Isocamphylicyclopentadien **123** wurden ebenfalls beeinflusst.

Bei der üblichen Reaktionsführung, unabhängig von der gewählten Konzentration des Reaktionsgemisches, findet man **123** mit einem Enantiomerenüberschuß von ca 50 % und auch weniger vor. Man kann Schwankungen in einem Bereich von 41 % bis zu 49 % feststellen. Die Befunde, die anhand von eingehenden gaschromatographischen Untersuchungen für die Reaktionsführung durch Rühren in Toluol erhoben wurden, sind in folgender Tabelle zusammengefaßt.

Reaktionsführung in Toluol durch Rühren bei Raumtemperatur; ee = 53 %			
Verbindung	t _R [min]	Verhältnis Peak-Höhe im GC	Anteil [%]
123 – Enantiomer 1	60,9	2,8 : 1	73,0
123 – Enantiomer 2	61,1		27,0

Tabelle 17: Beurteilung der Enantiomerenzusammensetzung von Isocamphylcyclopentadien 123

Die Gaschromatogramme wurden bei „110°C/40 min“ aufgenommen. Bei den angegebenen Daten ist zu bemerken, daß alle aufgeführten absoluten Werte allein schon durch die Meßmethode gewissen Schwankungen unterliegen. Bei dem angewendeten Trennverfahren für die Enantiomeren lagen beispielsweise die entsprechenden Peaks dicht nebeneinander. Bei einer weiteren, repräsentativen Messung bei „110°C/65 min“ konnten die entsprechenden Signale vollständig voneinander separiert werden. An dieser Stelle soll nicht an den Absolutwerten festgehalten werden, jedoch können die festgestellten Tendenzen mit einer gewissen Sicherheit angenommen werden. Die Enantioselektivität und die Produktselektivität sind durch die Reaktionsführung durch Ultraschallung verbessert worden.

Die Produktselektivität hat sich zugunsten der Bildung von Isocamphylcyclopentadien **123** verändert.

Reaktionsführung in Toluol durch Rühren bei Raumtemperatur; ee = 44,4 %			
Verbindung	t _R [min]	Verhältnis Peak-Höhe im GC	Anteil [%]
123 – Enantiomer 1	79,1	2,5 : 1	72,2
123 – Enantiomer 2	79,4		27,8
Reaktionsführung in Toluol bei Raumtemperatur im Ultraschallbad; ee = 65,8 %			
Verbindung	t _R [min]	Verhältnis Peak-Höhe im GC	Anteil [%]
123 – Enantiomer 1	79,1	5,2 : 1	82,9
123 – Enantiomer 2	79,4		17,1

Tabelle 18: Vergleich von Reaktionsführung mit und ohne Ultraschallbad

Allerdings entstehen auch zwei weitere Verbindungen in nicht unbeträchtlichem Ausmaß, wobei es sich vermutlich auch um chirale Cyclopentadiene handelt, da sie auch als optisch aktive Verbindungen detektiert werden konnten. Ihre optische Reinheit entspricht der des Isocamphylcyclopentadiens **123**. Die Löslichkeit ihrer Lithium-Salze ist noch unerforscht. Daher kann bis zum jetzigen Zeitpunkt noch keine Aussage über eine Abtrennbarkeit gemacht werden. Beide „Unbekannten Verbindungen“ mit der Retentionszeit $t_R = 22,3$ bzw. $22,6$ min wurden auch nach der Hydridaddition an Bornylidencyclopentadien **43** beobachtet. Den Verbindungen kann nach derzeitigem Wissen keine Struktur zugeordnet werden. Da offenbar kaum Produkte durch Addition von Cp^- an sekundäre Carbeniumionen gebildet werden (**122** entsteht nur noch in geringer Menge), könnte angenommen werden, daß auch die neuen Verbindungen über ein tertiäres Kohlenstoffatom an das Cyclopentadien gebunden sind.

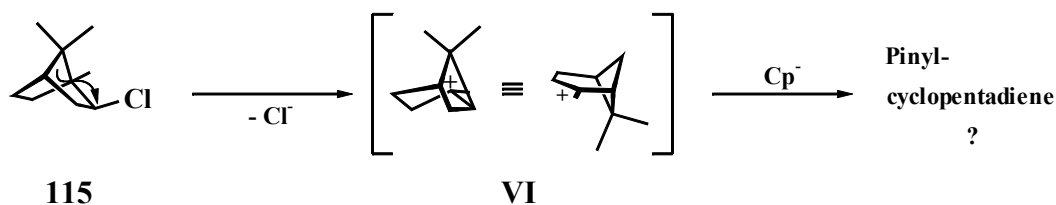


Abbildung 93: Vorschlag zur Identität weiterer Produkte bei der Ligandsynthese

Für die eventuelle Bildung von Pinylcyclopentadienen gibt es keine experimentellen Beweise. Die hier geschilderten Beobachtungen können als besonders wertvoll betrachtet werden, da nun in Aussicht steht, die Ausbeute und optische Reinheit von Isocamphylcyclopentadien **123** stark zu verbessern. Die Experimente wurden auf ihre Reproduzierbarkeit hin getestet und es mußte festgestellt werden, daß es zunächst in keinem weiteren Experiment mehr gelang, die Ergebnisse zu bestätigen, obwohl alle Reaktionsbedingungen streng eingehalten wurden. Viele Reaktionskontrollen zeigten unverwechselbar die Produktverteilung, die man auch ohne Ultraschall beobachtet. Die Reaktion war nach kurzer Zeit beendet.

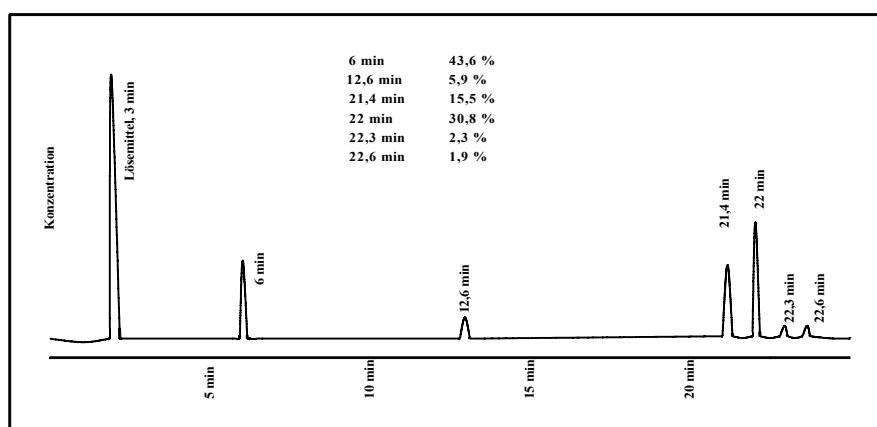


Abbildung 94: Typisches Gaschromatogramm nach einer Ligandsynthese

Zur Kontrolle wurde auch in diesem Fall wieder die Verteilung der Enantiomeren überprüft. Das Ergebnis war wieder ernüchternd, bestätigte aber frühere Beobachtungen (110°C/60 min).

Reaktionsführung in Toluol durch Ultraschall; ee = 41,2 %			
Verbindung	t _R [min]	Verhältnis Peak-Höhe im GC	Anteil [%]
123 – Enantiomer 1	74,1	2,8 : 1	70,6
123 – Enantiomer 2	74,4		29,4

Tabelle 19: Weiteres Experiment im Ultraschallbad: keine Verbesserung der Enantiomerenreinheit

Nach bisherigem Kenntnisstand konnten also zwei Reaktivitäten unterschieden werden: Die „normale“, schnelle Reaktion, die Isocamphylcyclopentadien **123** und Isobornylcyclopentadien **122** in einem Verhältnis von 1,6 : 1 bis hin zu 2 : 1 in moderaten Ausbeuten, aber schlechten optischen Ausbeuten liefert, und die langsamere, selektivere und optimierte optische Ausbeuten liefernde Reaktion im Ultraschallbad. Wie sollte eine solche Beobachtung, die nicht auf Meßfehlern beruhen konnte, erklärt werden?

Auch nach zahlreichen Umsetzungen, bei denen in der Reaktionsführung kleine Veränderungen angebracht wurden wie z.B. Reaktion ohne Rühren, strikte Einhaltung einer Temperatur von 0°C, Zugabe von *exo*-Bornylchlorid **115** erst nach beginnender Beschallung, Veränderung der Menge an Lösemittel und noch weiteren Varianten, konnte kein Effekt auf das Produktbild erwirkt werden. Vielmehr waren die Reaktionen nach kurzer Zeit schon beendet.

Wie oben schon beschrieben, wurde bei der Reaktionsführung durch Ultraschall stets eine *langsame* Reaktion beobachtet und Reaktionskontrollen nach mehreren Stunden zeigten deutlich noch die Anwesenheit von Isobornylchlorid **115**. Dies schien der bemerkenswerteste Unterschied zu sein.

Die Untersuchung des ee-Wertes bestätigte vollauf, daß hier eine andere Reaktion vorlag: Isocamphylcyclopentadien **123** lag mit 66 % ee vor! Die Umsetzungen wurden in kleinen Maßstäben mit und ohne Magnesium-Späne wiederholt, um die Reproduzierbarkeit und die prägnanten Unterschiede herauszuarbeiten. Eine Optimierung des ee-Wertes konnte zwar noch nicht erreicht werden, aber das Verhältnis der Enantiomeren wurde deutlich verbessert. Die folgende Tabelle faßt Daten einiger repräsentativer Umsetzungen zusammen. An dieser Stelle soll nicht der Anspruch erhoben werden, eine Verbesserung der Synthese erreicht zu haben (viel Eliminierung, noch nicht ausgereifte Reaktionsführung und kein Verständnis über die Rolle und benötigte Menge an aktiviertem Magnesium).

Bedingungen	Eliminierung [%]	Edukt –noch unverbraucht- [%]	Ligand 1 [%]	Ligand 2 [%]	Ligand 3 (Piny1 ?) [%]	Ligand 4 (Piny1 ?) [%]	Peak-Höhen bei Ligand 2 (Enantiomeren)	ee-Wert [%]
ohne US; o. R.; GA	43,6	5,9	15,5	30,8	2,3	1,9	3,1 : 1	48
+Mg (nach Grignard); o. R.; GA; 10 min US	28,0	63,0	3,0	4,8	0,7	0,5	3 : 1	48
US; o.R.; 0°C; 10 min	21,4	74,4	1,8	1,8	---	---	---	---
US; Rühren; GA	46,9	0	19,4	32,0	0,9	0,8	2,8 : 1	41,2
US; Rühren; GA; 30 min	36,7	9,6	18,5	32,8	1,3	1,1	3,2 ; 1	49
US; aktivier- tes Mg;	25,8	63,3	2,4	5,6	1,5	1,4	4,5 : 1	60
US; aktivier- tes Mg	24,5	65,9	1,7	5,3	1,5	1,2	5,2 : 1	66
US; aktivier- tes Mg; sehr kleiner Ansatz	64,6	9,2	7,8	15,4	1,7	1,3	4,6 : 1	63

(o.R. = ohne Rühren; GA = größerer Ansatz mit 0,5 g CpMgCl, ansonsten kleinere Testansätze; US = Ultraschallung bei 15°C, wenn nicht anders angegeben; Kontrollen wurden, wenn nicht anders angegeben, nach einer Stunde Reaktionszeit gemacht)

Tabelle 20: Auflistung von experimentellen Beobachtungen

Die gewonnenen Erkenntnisse gaben Anlaß, weitere Organomagnesium-Verbindungen zur Übertragung des Cyclopentadiens zu testen. Untersuchungen sollten dazu dienen, mechanistisches Verständnis zu gewinnen. Es stellte sich die Frage, inwieweit eine Spezies wie die des Magnesocens in einen solchen Mechanismus involviert sein könnte. Erfolgreiche Umsetzungen mit Magnesocen wurden zwar schon früher durchgeführt, doch mit gewonnener Erfahrung zur Einhaltung bestimmter Reaktionsbedingungen sollte der Reaktionstest wiederholt werden. Bei der Umsetzung im Ultraschallbad wurde eine schnelle Reaktion beobachtet (wenige Minuten). Das erhaltene Gaschromatogramm zeigte gewisse Ähnlichkeiten mit den schon vorher diskutierten. *Exo*-Bornylchlorid **115** wurde vollständig verbraucht. Die Überprüfung des ee-Wertes lieferte einen erstaunlichen Befund: Die optische Reinheit des eingesetzten Bornylchlorids **115** wurde vollends auf das Isocamphylcyclopentadien **123** übertragen. Es wurde eine hervorragende Ausbeute von 39 % registriert (Tabelle umseitig).

Bedingungen	Eliminierung	Edukt -noch unverbraucht-	Ligand 1	Ligand 2	Ligand 3 (Pinyll ?)	Ligand 4 (Pinyll ?)	Peak-Höhen bei Ligand 2	ee-Wert
US; o.R.	40,5 %	0 %	9,8 %	39 %	6,1 %	4,5 %	7,1 : 1	78 %

Tabelle 21: Umsetzung von Isobornylchlorid 115 mit Magnesocen

3.1.4 Die Methode zur Nukleophilen Substitution mit Alkylhalogenid und Cyclopentadienylmagnesiumchlorid-Etherat in Toluol

Wie in vorangegangenen Kapiteln aufgezeigt, kann das Reaktandensystem aus Alkylhalogenid und Cyclopentadienylmagnesiumchlorid in Toluol-Lösung auch dann zur Einführung sterisch anspruchsvoller Alkylgruppen am Cyclopentadienid genutzt werden, wenn andere Methoden versagen (es wird schlichtweg keine Reaktion beobachtet). An dieser Stelle sollen daher zwei Cyclopentadienyl-Alkylierungen getestet werden, die ansonsten nur auf besonders umständliche Weise erreicht wurden bzw. für die bis zum jetzigen Zeitpunkt noch keine simplen Substitutionsprozeduren besehen. Natürlich wurden zunächst Alkylierungsversuche unternommen, die üblichen Reaktionsprozeduren folgten. Es konnte nur in einem Fall ein Substitutionsprodukt detektiert werden (siehe unten; Bem.: Eine „übliche“ Prozedur verlangt beispielsweise die Umsetzung von Alkylhalogenid und einem Cyclopentadienylsalz in THF).

3.1.4.1 Darstellung von Norbornylcyclopentadienen

Das Norbornylcyclopentadien wurde von *Bercaw* im Jahre 2002 als Baustein eines optisch aktiven, verbrückten Liganden vorgestellt¹⁰². Das freie Cyclopentadien fand dabei keine Beachtung, da ohnehin ein ansa-Teilchen direkt durch Addition einer Organolithium-Verbindung generiert wurde (Bem.: Norbornylcyclopentadien selbst wurde durch Hydrierung von **138** mit Lithiumaluminiumhydrid in THF gewonnen). 6,6-Norbornylidenfulven **138** wurde nach einer Standardprozedur durch Umsetzung von Norcampher **137** und Cyclopentadien in Methanol in Gegenwart von Methanolat als Base hergestellt.

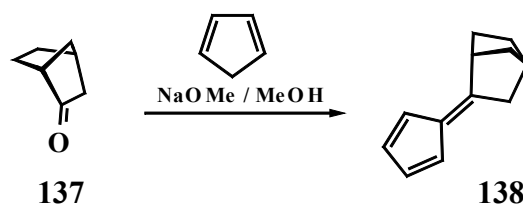


Abbildung 95: Darstellung des Fulvens 138 nach *Bercaw*

Ohne den freien Liganden zu synthetisieren wurden sowohl *exo*- **139** als auch *endo*-Norborylcyclopentadien **140** am Ferrocen generiert¹⁰³. Der bicyclische Substituent wurde durch Reaktion von Dilithio-Ferrocen mit Norcampher eingeführt.

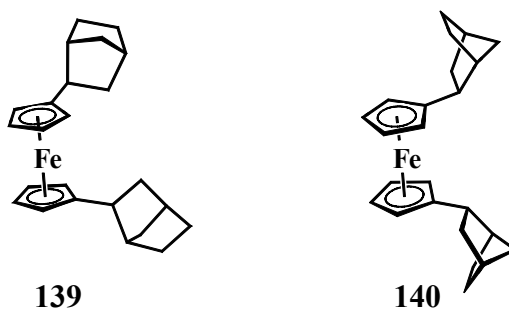


Abbildung 96: Literaturbekannte norbornylsubstituierte Ferrocene

Die Ferrocene sind als Reduktionsprodukte der racemischen Ferrocenyl-Alkohole gewonnen worden (Hydroxyfunktion in der allylischen Position „FeCp-CR₂OH“).

Eigene Experimente zur Substitution

exo-Norborylbromid wurde testweise mit einigen Cyclopentadieniden in THF vorgelegt und bei Raumtemperatur bzw. bei erhöhter Temperatur gerührt. Es konnte in keinem Fall Produktbildung detektiert werden. Weitere Alkylierungsversuche in dieser Hinsicht wurden nicht unternommen (z.B. mit Norbornyltosylat usw.).

Es sollte an dieser Stelle lediglich getestet werden, ob die Substitution mit Cyclopentadienyl-Grignard in Toluol eine brauchbare und Methode zur Darstellung von Norbornylcyclopentadien sei. Damit würde sich auch die Anwendungsbreite der Reaktionsbedingungen erhöhen.

Das käuflich erworbene, racemische *exo*-Norborylbromid wurde mit einer äquimolaren Menge an Cyclopentadienyl-Grignard in Toluol vorgelegt und bei Raumtemperatur gerührt (78 mmol Norbornylbromid in 60 ml Toluol). Nach einigen Stunden Rührzeit konnte durch eine gaschromatographische Reaktionskontrolle die Bildung eines Produktes detektiert werden. Es stellte sich heraus, daß diese Reaktion schlichtweg durch Temperaturerhöhung stark zu beschleunigen war. Zweistündiges Erwärmen auf 60°C bewirkte nahezu vollständigen Umsatz. Das Gaschromatogramm zeigte -neben den Lösemittelsignalen- drei Verbindungen an.

Verbindung ?	t _R [min]	Anteil [%]
Norbornen	4,5	3,00
Norbornylbromid	11,1	7,00
Norbornylcyclopentadien	16,6	90,00

Tabelle 22: Gaschromatographische Reaktionskontrolle

Allgemeine Eigenschaften des norbornylsubstituierten Ferrocens 139

Eliminierung konnte also nur in geringstem Ausmaß beobachtet werden. Das Reaktionsgemisch wurde wäßrig aufgearbeitet und die in THF aufgenommene organische Phase mit Kaliumhydrid versetzt. Eine rege Gasentwicklung war zu beobachten. Nach Rühren über Nacht konnte keine Wasserstoffentwicklung mehr festgestellt werden. Entfernen des Lösemittels und Waschen mit Petroleumbenzin lieferte in 85 % Ausbeute das Kaliumsalz des Norbornylcyclopentadiens. Zur weiteren Identifizierung wurde ein Ferrocen hergestellt, um eine spektroskopische, analytische und röntgenographische Untersuchung anzuschließen.

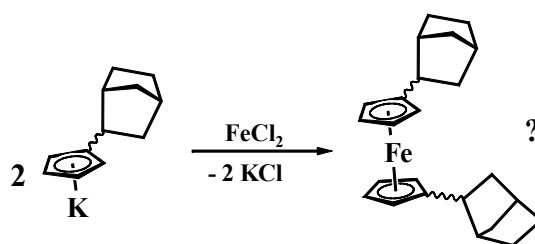
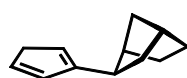


Abbildung 97: Umsetzung eines zu identifizierendes Kaliumsalzes zum Ferrocen

Ein Teil des erhaltenen Kaliumsalzes wurde mit wasserfreiem Eisendichlorid in THF bei Raumtemperatur für eine Stunde gerührt. Entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck und Extraktion mit n-Pentan lieferte eine intensiv gelb gefärbte Lösung. Nach Einengen und Kristallisation schied die Lösung gelbe, nadelige Kristalle ab. Das kristalline Material war aufgrund der Beschaffenheit (Dicke der Nadeln) für die Röntgenstrukturanalyse geeignet, doch zeigte sich nach der Messung, daß es sich um eine nicht lösbaren Parametersatz handelte. Dieses recht seltene Problem liegt in der Natur der Verbindung verankert und wird als „inkommensurable Struktur“ bezeichnet¹⁰⁴. Der Schmelzpunkt des Ferrocens beträgt 80°C und ist damit nahe dem in der Literatur berichteten Schmelzpunkt des Ferrocens, das den *exo*-Norbornyl-cyclopentadienyl-Liganden trägt¹⁰³ (81-83°C).



Es kann also festgestellt werden, daß in diesem Falle das Ferrocen **139** vorliegt. Der produzierte Ligand ist *exo*-Norboryl-cyclopentadien **141**.

Spektroskopische Daten

Das Protonenspektrum zeigt für alle Protonen Multiplettsignale, denen keine Kopplungskonstanten entnommen werden können. Dies ist mitunter auch durch das Vorhandensein von *rac*- und *meso*-Komplexen bedingt.

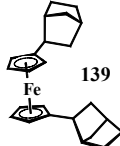
¹ H-NMR-Daten in CDCl ₃		¹³ C-NMR-Daten	
Verschiebung [ppm]	Zuordnung	Verschiebung [ppm]	Zuordnung
3,99 3,91	ABCD, 4 H, Ring-CH	94,84	Ring-C-Alkyl
2,46	m, 1 H, Cp-CH	68,27 68,06 67,85 67,70	Ring-C-H
2,27	m, 1 H	44,70 42,46	KäfigC
2,06	m, 1 H	39,03 36,39	
1,6 – 1,45	m, 4 H	35,83 30,18	
1,45 -1,13	m, 4 H	29,02	
			

Tabelle 23: NMR-spektroskopische Daten des Ferrocens 139 (Deuteriochloroform)

Deutung der Ergebnisse und weitere Untersuchungen

Die hier vorgestellte Ligandsynthese weist also mechanistische Parallelen zu den bereits vorher erwähnten Synthesen von Isobornyl **122**- und Isocamphylcyclopentadien **123** auf. Es wird reine *exo*-Substitution beobachtet. Erstaunlicherweise wird nahezu keine Eliminierung beobachtet. Es stellte sich die Frage, welches Reaktionsprodukt zu erwarten sei, wenn klassische „Nucleophile Substitutions-Reaktionsbedingungen“ eingehalten würden? Es bestand die Möglichkeit, dies zu testen, da bei einem Alkylierungsexperiment nach klassischen Reaktionsbedingungen Alkylierungsprodukt detektiert werden konnte. Das getestete Synthesekonzept findet Anwendung zur Darstellung höheralkylierter Cyclopentadiene¹⁰⁵.

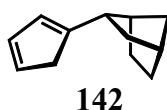
Es handelt sich dabei um die phasentransferkatalysatorvermittelte Alkylierung in wässriger Lösung. Die Methode bewies sich im vorliegenden Fall als wenig effektiv, doch konnte selektiv ein reines Produkt isoliert werden. Dazu wurden frisch ge cracktes Cyclopentadien-Dimer und Norbornylbromid in einer wäßrigen Kalilauge (50 %) vorgelegt. Das Zweiphasengemisch wurde unter heftigem Rühren bei 60°C für ca. 40 min temperiert. Nach einer wäßrigen Aufarbeitung und organischem Auszug konnte in der Lösung des Rohproduktes mittels GC die Entstehung von einer neuen Verbindungen nachgewiesen werden (Bem.: Registriert wurden zwei Peaks mit gleicher Intensität; da racemisches Edukt eingesetzt wurde, lag die Vermutung nahe, daß es sich um ein Enantiomerenpaar handeln könnte).

Verbindung	t _R [min]	Anteil [%]
Norbornylcyclopentadien 1	17,0	50,00
Norbornylcyclopentadien 2	17,2	50,00

Tabelle 24: Ergebnis einer gaschromatographischen Untersuchung zur Reaktionskontrolle

Das Rohprodukt wurde bei 5 mbar fraktionierend destilliert, um nicht umgesetztes Norbornylbromid und dimeres Cyclopentadien zu entfernen. Eine anschließende Metallierung der Destillationscharge, die bei einem Siedepunkt von 83-85°C erhalten wurde, lieferte in ca 10 % Ausbeute das gewünschte Kaliumsalz.

Auch mit diesem Material wurde ein Ferrocen synthetisiert, von dem ein Schmelzpunkt von 98°C festgestellt wurde. Dieser Schmelzpunkt ist identisch mit dem, der für das Ferrocen berichtet wird, das den *endo*-Norbornylcyclopentadien-Liganden **142** trägt (96-98° C). Die NMR-Spektren belegen, daß es sich um ein einziges Ferrocen handelt (abgesehen von der Tatsache, daß *rac*- und *meso*-Komplexe vorliegen, die jeweils einen eigenen Signalsatz produzieren, der sich allerdings nur geringfügig voneinander unterscheidet und so sehr eng beieinander liegende Signale liefert; insgesamt sind alle Signale idealerweise verdoppelt). Es kann also davon ausgegangen werden, daß die in obiger Tabelle genannten Cyclopentadiene 1 und 2 wohl Enantiomere des *endo*-Norbornylcyclopentadiens sind. Durch die Phasentransferkatalysereaktion gelang also die Darstellung von *endo*-Norbornylcyclopentadien **142**.



Das Protonen-NMR-Spektrum des Ferrocens **140** zeigt Resonanzen im Bereich um 4 ppm, die für das Vorliegen eines Ferrocens typisch sind.

Das allylische Proton liefert ein Multiplettsignal bei $\delta = 2,85$ ppm. Weitere Signale findet man im Bereich von $\delta = 2,2$ bis 1,3 ppm, die zu den verbleibenden zehn Protonen gehören.

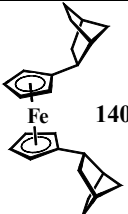
$^1\text{H-NMR-Daten von } \mathbf{140} \text{ in } \text{C}_6\text{D}_6$		$^{13}\text{C-NMR-Daten in } \text{C}_6\text{D}_6$	
Verschiebung [ppm]	Zuordnung	Verschiebung [ppm]	Zuordnung
3,98	jeweils m, ig. 4 H	90,60	Ring-C-Alkyl
3,92	Ring-CH	69,98 68,73 67,95 66,91	Ring-CH
2,85	jeweils m, je 1 H, Käfig	44,09 41,55	Alkyl-C Käfig
2,20		40,76 37,81	
2,06		36,15 30,35	
1,86		23,54	
1,50 – 1,35	m, 7 H, Käfig		

Tabelle 25: NMR-Daten des *endo*-norbornyl-substituierten Ferrocens **140**

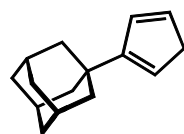
Die Genese des *endo*-Norbornylcyclopentadiens **142** in basischer Lösung unterliegt einem klassischen $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktionsmechanismus. Am Reaktionszentrum findet eine Inversion statt und als Nebenprodukt findet sich das Eliminierungsprodukt. Diese Feststellungen unterlegen klar, daß die Reaktion von Cyclopentadienyl-Grignard mit einem Alkylhalogenid in konzentrierter toluolischer Lösung werden einem $\text{S}_{\text{N}}1$ - noch einem $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktionsmechanismus folgen.

Zusammenfassung

Durch phasentransferkatalysierte Reaktionsführung in wäßriger Lösung ist aus *exo*-Norbornylbromid das $\text{S}_{\text{N}}2$ -Substitutionsprodukt *endo*-Norbornylcyclopentadien **128** in geringer Ausbeute gewinnbar. In nahezu quantitativer Ausbeute kann *exo*-Norbornylcyclopentadien **127** synthetisiert werden, indem Cyclopentadienyl-Grignard mit Norbornylbromid in Toluol in der Wärme umgesetzt wird. Die Reaktion folgt weder einem $\text{S}_{\text{N}}1$ noch einem $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus. Die *exo*-Stereoselektivität ist dennoch streng eingehalten worden, nachdem vermutlich zunächst ein Carbeniumion unter $[\text{MgCl}]^+$ -Koordination generiert wurde, das ausschließlich in *exo*-Position von Cp^- abgefangen wurde.

3.1.4.2 Darstellung und Charakterisierung von Adamantylcyclopentadien 143

Über die erstmalige Synthese des Adamantylcyclopentadiens **143** wurde im Jahre 2000 berichtet. Eine russische Arbeitsgruppe beschreibt eine „effektive Methode für die Synthese von 1-(Cyclopentadienyl)adamantan“ – allerdings nicht auf direktem Wege durch Umsetzung eines Adamantylhalogenids mit Cyclopentadienid¹⁰⁶.



143

Der Ligand geht mit 97 % Ausbeute aus der Umsetzung von Bromadamantan mit äquimolaren Mengen an Nickelocen unter Anwesenheit von Triphenylphosphan hervor.

Das zu **143** analoge Indenylderivat **146** wurde durch eine Ringschlußreaktion erhalten, indem die Di-Grignard-Komponente des *o*-Di(chlormethyl)benzol **145** mit Adamantylcarbon säureester **144** umgesetzt wurde. *Waymouth* beschreibt eine Ausbeute von 56 %.

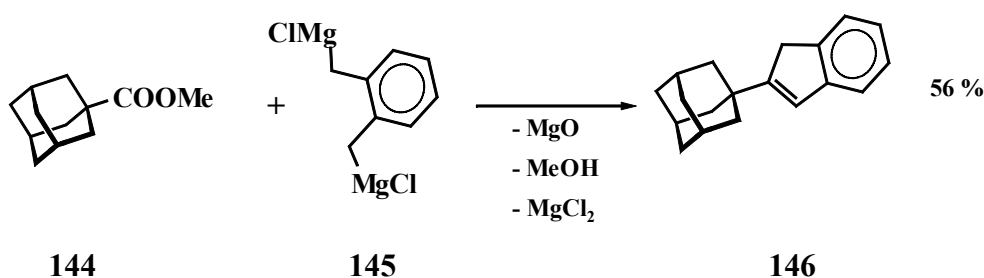


Abbildung 98: Publierte Synthese von 2-Adamantylinden 146

Die Reaktion von Ferrocen mit Bromadamantan **147** unter den Bedingungen, die eine Friedel-Crafts-Alkylierung erlauben, ist 1988 publiziert worden¹⁰⁷. Ein Gemisch von mono- und 1,1'-Diadamantylferrocen wurde erhalten.

Offenbar kennt man bisher keine Substitutionsreaktion des Typs „ $RX + CpM \rightarrow CpR + MX$ “ (wobei X = Halogen und M = Alkali- oder Erdalkalimetall), die in guter Ausbeute und auf einfache Weise das Adamantylcyclopentadien **143** liefert. Daher wurden in einer Testreaktion 2 mmol Adamantylbromid **147** mit einer äquimolaren Menge an Cyclopentadienyl-Grignard in 1,5 ml Toluol bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch lag als farblose Suspension vor. Eine Reaktionskontrolle nach einem Tag Reaktionszeit lieferte folgendes Gaschromatogramm.

Verbindung	t_R [min]	Anteil [%]
Adamantylbromid	21,2	72,60
Neue Verbindung	29,1	27,40

Tabelle 26: Reaktionskontrolle per Gaschromatographie

Es zeigte sich schnell, daß eine Erwärmung des Reaktionsgemisches die Reaktionszeit bis zum vollständigen Umsatz ohne nennenswerte Nebenproduktbildung beschleunigte. Auf diese Art und Weise konnten durchaus auch größere Mengen an Edukten miteinander umgesetzt werden. Beispielsweise lieferte die Reaktion in einem 70 mmol-Ansatz nach einstündiger Reaktion bei 100°C und anschließender wäßriger Aufarbeitung und nachfolgender Metallierung mit Natriumamid ein Cyclopentadienylsalz in ca. 90 % Ausbeute (unter Annahme des Vorliegens von Natrium-adamantylcyclopentadienid **143-Na** und bezogen auf eingesetztes Adamantylbromid **147**).

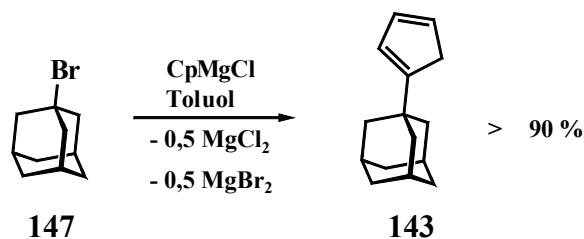


Abbildung 99: Bromadamantan 147 reagiert mit Cyclopentadienylmagnesiumchlorid

Das Salz ist pulvrig und erstaunlicherweise von brauner Farbe. Eine hydrolysierte Probe des Salzes liefert bei einer gaschromatographischen Untersuchung einen einzigen Peak bei $t_R = 29,1$ min. Zur Identifizierung des Liganden wurde ein Molybdänkomplex und ein Ferrocen mit dem neuen Cyclopentadienid hergestellt.

Molybdänkomplex

Der Tricarbonyl-methyl-molybdänkomplex **148** wurde nach dem in vorigen Kapiteln schon beschriebenen Verfahren dargestellt.

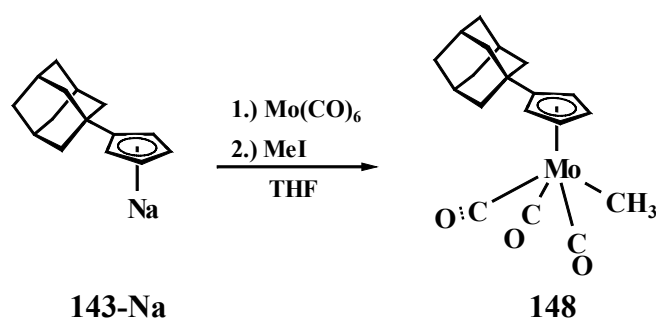


Abbildung 100: Synthese des Monoring-Molybdänkomplexes 148 mit Adamantylsubstituent

Das Material ist von pulvriger Konsistenz und von hellbrauner Farbe (Bem.: Üblicherweise findet man helle Farbtöne wie beige vor; die meisten Salze sind farblos). Es verursacht gelborangene Lösungsfarben in Toluol und gelbe Pentanlösungen (die Löslichkeit in n-Pentan ist nur mäßig, daher die aufgehellte Lösungsfarbe). Die Ausbeute beträgt 40 %. Die schlechte Ausbeute ist in diesem Fall kein Indiz für das Vorliegen eines unreinen Liganden, sondern liegt eher in der Natur des hergestellten Komplexes. Es gibt hinreichend viele Komplexe dieser Art („Molybdän-Klavierstuhl“), die selten mit Ausbeuten von mehr als 45 % beschrieben wurden (siehe z.B.¹⁰⁸). Eine weitere Aufreinigung des Materials gelingt durch Sublimation. Bei einem Vakuum von weniger als 10^{-3} mbar^g konnten intensiv gelbe Kriställchen bei einer Temperatur von 95°C erhalten werden. Die Verbindung zeigte dabei keine Zersetzung.

Das NMR-Spektrum signalisiert eindeutig das Vorliegen eines einzigen Liganden im Komplex mit den für das Adamantylgerüst typischen ¹³C-Signalen (gute Hinweise liefert hierzu ein DEPT- oder auch ein protonengekoppeltes Spektrum, um quartäre, tertiäre und die im Käfig vorhandenen sekundären Kohlenstoffatome zu unterscheiden). Im Bereich der Ringkohlenstoffatome ist das alkylsubstituierte bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 129,03$ ppm zu finden; die verbleibenden vier Kohlenstoffatome liefern zwei Signale, da jeweils zwei Kohlenstoffatome äquivalent sind, so wie es von einem achiralen Komplex erwartet wird. Für die metallgebundene Methylgruppe erhält man ein Signal im negativen (ppm)-Bereich.

Das Protonenspektrum zeigt für diese Methylgruppe ein Singulett bei $\delta = 0,51$ ppm. Im Bereich der Ringprotonen ist ein typisches AA'BB'-Spinsystem zu erkennen, das zwei Signalschwerpunkte besitzt (im Prinzip sind vier Linien zu sehen). Der Adamantylkäfig am Cyclopentadien (in der Tabelle mit Cp-C(CH₂)₃(CH)₃(CHH)₃ symbolisiert) weist im Protonenspektrum vier Signale für seine verschiedenen Protonensorten auf.

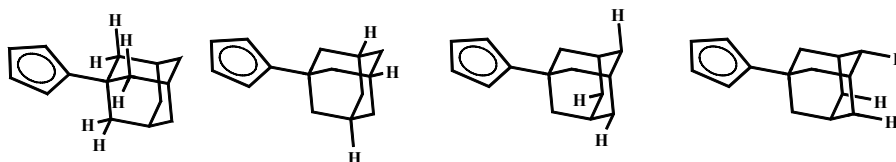


Abbildung 101: Die verschiedenen Protonensorten des Adamantylkäfigs am Cyclopentadien

^g Die Sublimation erfolgte mit einer Hochvakuumpumpe, deren Vakuumanzeige lediglich Drücke bis 10^{-3} mbar anzeigte.

Die Methylenprotonen, die sich am nächsten zum Cyclopentadienylring befinden, sind chemisch äquivalent und spalten durch Kopplung zu den Methinprotonen zu einem Dublett mit einer Kopplungskonstanten von $^3J_{\text{HH}} = 2,4$ Hz auf. Die Protonen an den einzigen tertiären Kohlenstoffatomen des Käfigs liefern bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 1,81$ ppm ein verbreitertes Signal ohne erkennbare Feinaufspaltung. Die verbleibenden sechs Methylenprotonen sind chemisch inäquivalent, da sich drei Protonen zum Cyclopentadienyl-Ring hin orientieren, während sich weitere drei Protonen vom Ring weg orientieren parallel der C/C-Bindung zwischen Cyclopentadienylring und Adamantylkäfig. Insgesamt ergibt sich für diese Protonen ein verbreitertes Gesamtsignal mit einer Dublettstruktur ($^2J_{\text{HH}} = 10,3$ Hz), wobei aber bei diesem AB-System nicht zwischen dem A- und B-Teil des Signals unterschieden werden kann. In der Tabelle ist dieses Signal mit zwei Singulets beschrieben worden.

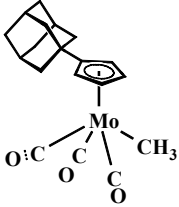
Verschiebung [ppm]	Zuordnung	Verschiebung [ppm]	Zuordnung
4,51	AA'BB', (4 Linien), Cp-Ring, 4 H	241,61	1 C, CO-Gruppe
		228,02	2 C, CO-Gruppen
1,81	s (br), Cp-C(CH ₂) ₃ (CH) ₃ (CHH) ₃ , 3 H	129,03	1 C, Cp-Ring-C-Alkyl
1,55	s (br), Cp-C(CH ₂) ₃ (CH) ₃ (CHH) ₃ , 3 H	90,89	je 2 C,
		89,80	Cp-Ring-CH
1,52	s (br), Cp-C(CH ₂) ₃ (CH) ₃ (CHH) ₃ , 3 H	44,57	3 C, Cp-C(CH ₂) ₃ (CH) ₃ (CHH) ₃ ,
1,48	d, Cp-C(CH ₂) ₃ (CH) ₃ (CHH) ₃ , $^3J_{\text{HH}} = 2,4$ Hz, 6 H	36,66	3 C, CH ₂
0,51	s, Mo-CH ₃ , 3 H		Cp-C(CH ₂) ₃ (CH) ₃ (CHH) ₃ ,
 148		33,06	1 C, Cp-C(CH ₂) ₃ (CH) ₃ (CHH) ₃ ,
		29,00	3 C, Cp-C(CH ₂) ₃ (CH) ₃ (CHH) ₃ ,
		- 21,04	1 C, Mo-CH ₃

Tabelle 27: NMR-spektroskopische Daten von 148 in Deuterobenzol

Das Ferrocen 149

Röntgenographisch konnte ein entsprechendes Ferrocen charakterisiert werden. In 90 % Ausbeute ist **149** als orange-farbenes Pulver gewinnbar. Kristallisation erfolgt aus Diethylether in der Kälte. Auch dieses adamantylsubstituierte Ferrocen zeigt gegenüber dem unsubstituierten Ferrocen eine deutlich herabgesetzte Löslichkeit. Eine Sublimation des Ferrocens **149** gelang nicht. Es wurde ein erstaunlich hoher Schmelzpunkt von 185° C festgestellt. Das ist ein bemerkenswert hoher Wert für ein dialkyliertes Ferrocen (vgl.: Diisobornylferrocen 101° C; Diisocamphylferrocen 144° C). Offenbar verschlechtert der starre Adamantylsubstituent die Flüchtigkeit von Komplexen.

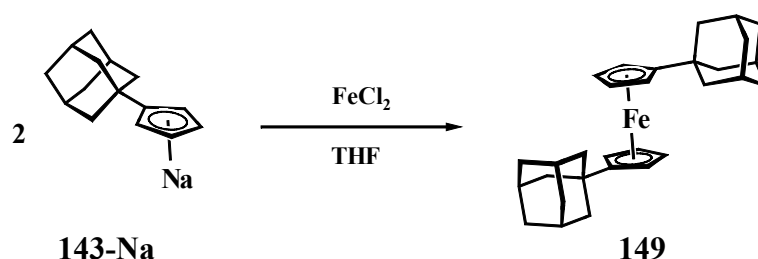


Abbildung 102: Synthese des Ferrocens 149

Das NMR-Spektrum besitzt ein mit dem Monoring-Molybdänkomplex vergleichbares Aussehen. Die Zuordnung der Protonenresonanzen kann in analoger Weise erfolgen. Der Adamantylkäfig wird in der Tabelle mit „Cp-C(CH₂)₃(CH)₃(CHH)₃“ beschrieben, wobei den chemisch unterschiedlichen Protonensorten Rechnung getragen wird. Eine Zuordnung der Protonen Cp-C(CH₂)₃(CH)₃(CHH)₃ oder Cp-C(CH₂)₃(CH)₃(CHH)₃ kann nicht getroffen werden, sondern wird nur angedeutet. Diese Methylengruppierung kann aber von der zweiten Methylengruppe des Käfigs unterschieden werden, da hier chemisch inäquivalente Protonen vorliegen.

Führt man eine Messung der gleichen Probe in Deuterobenzol durch, so erhält man ein Spektrum, das sich von dem gezeigten deutlich unterscheidet. Für den Bereich der Adamantylprotonen detektiert man nun nur noch drei deutlich voneinander unterscheidbare Signale, wobei eines der Signale in zwei Linien aufgespalten ist (Abstand: 2,04 Hz). Hierbei handelt es sich um die Kopplung der chemisch äquivalenten Protonen der Methylengruppierung Cp-C(CH₂)₃(CH)₃(CHH)₃ mit den Protonen an den tertiären Kohlenstoffatomen im Käfig. Diese Methinprotonen selbst liefern lediglich ein verbreitertes Signal, das keine Aufspaltungen zeigt. Die Integralverhältnisse berechnen sich zu 3 (δ = 1,99 ppm) : 6 (δ = 1,87 ppm) : 6 (δ = 1,71 ppm) (siehe „Experimenteller Teil“).

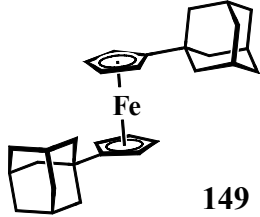
CDCl ₃			
Verschiebung [ppm]	Zuordnung	Verschiebung [ppm]	Zuordnung
4,05	AA'BB', (4 Linien), Cp-Ring, 4 H	119,41	1 C, Cp-Ring-C-Alkyl
2,00	s (br), Cp-C(CH ₂) ₃ (CH) ₃ (CHH) ₃ , 3 H	67,54	2 C, Cp-Ring-CH
1,80	s (br), Cp-C(CH ₂) ₃ (CH) ₃ (CHH) ₃ , 3 H	64,77	2 C, Cp-Ring-CH
1,75	s (br), Cp-C(CH ₂) ₃ (CH) ₃ (CHH) ₃ , 3 H	44,56	3 C, Cp-C(CH ₂) ₃ (CH) ₃ (CHH) ₃
1,72	s (br), Cp-C(CH ₂) ₃ (CH) ₃ (CHH) ₃ , 6 H	37,54	3 C, CH ₂ Cp-C(CH ₂) ₃ (CH) ₃ (CHH) ₃
 149		29,33	3 C, CH Cp-C(CH ₂) ₃ (CH) ₃ (CHH) ₃
			29,05

Tabelle 28: NMR-spektroskopische Daten von 149

Aus einer gesättigten Pentanlösung konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle gewonnen werden. Das gestaffelt konstituierte Ferrocen weist einen durchschnittlichen Eisen-Cp_{Zentroid}-Abstand von 1,656 Å auf.

Cp _{Zentroid}	Abstand [Å]
C1 bis C5	1,646
C6 bis C10	1,665

Tabelle 29: Abstand des Eisen-Atoms zu den Cyclopentadienyl-Centroiden

Die Eisen-Cyclopentadienyl-Kohlenstoffabstände betragen wenig mehr als 2 Å, wobei die jeweiligen Abstände zu den substituierten Kohlenstoffatome wiederum die längsten sind. Die exocyclische C/C-Bindung der Cyclopentadienyleinheit zum Adamantylkäfig ist 6,2° aus der Ebene des Cp-Ringes vom Metallatom weggespreizt.

Kohlenstoff-atom	Abstand [Å] C-i - Fe	Kohlenstoff-atom	Abstand [Å] zum Eisen
C1	2,076	C6	2,066
C2	2,047	C7	2,060
C3	2,019	C8	2,052
C4	2,041	C9	2,070
C5	2,036	C10	2,029

Tabelle 30: Durchschnittlicher Abstand des Eisen-Atoms zu den Cyclopentadienyl-Kohlenstoffatomen

Im Kristall sind die Adamantylreste nahezu einander gegenüber angeordnet. Der berechnete Winkel zwischen den vergleichbaren exocyclischen C/C-Bindungen zu den Substituenten beträgt $164,9^\circ$.

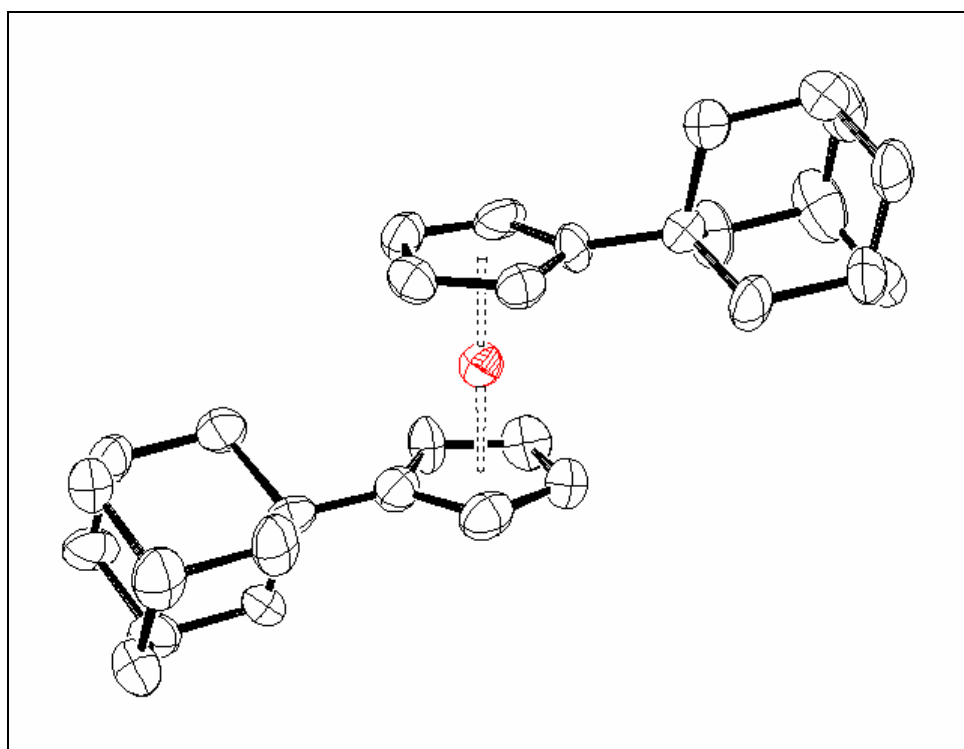


Abbildung 103: ORTEP-Plot des adamantylsubstituierten Ferrocens 149

Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, daß Adamantylcyclopentadien **143** auf einfache Weise ohne Nebenproduktbildung auch im großen Maßstab synthetisierbar ist. Die Metallierung verläuft in guten Ausbeuten und liefert farbige Salze, die nach Umsetzung mit Metallsalzen Komplexe generieren, die gegenüber anderen alkylierten Vertretern eine geringere Löslichkeit und herabgesetzte Flüchtigkeit aufweisen.

3.1.5 Weitere optisch aktive Cyclopentadiene durch Substitution – Erforschung geeigneter Edukte für das Fenchylsystem und Reaktivitätsstudien

Die bisher vorliegenden Forschungsergebnisse auf dem Gebiet der Erzeugung von optisch aktiven Cyclopentadienen sind wertvoll, aber dennoch nicht zufriedenstellend. Eine optimierte Methodik zur Herstellung von den chiralen Cyclopentadienen **122** und **123** konnte zwar entwickelt werden, doch entsprechen die optischen Reinheiten nicht den gestellten Anforderungen: So liegt Isobornylcyclopentadien **122** als Racemat vor und Isocamphylcyclopentadien **123** unterlag in der Entstehungsphase offenbar teilweise einem Racemisierungsprozeß. Der Anspruch an eine Umsetzung optisch aktiver Komponenten besteht in der Erhaltung der optischen Aktivität des Eduktes. Hier liegt keine enantioselektive Synthese vor.

Es gibt auch in der Tat Beispiele für Reaktionen, die eine *Wagner-Meerwein-Umlagerung* beinhalten, die in keiner Weise die optische Reinheit des Ausgangsmaterials beeinflussen¹⁰⁹.

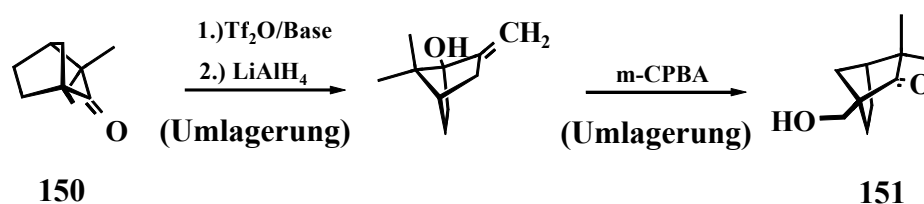
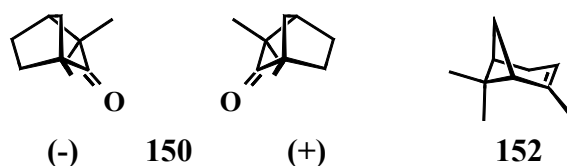


Abbildung 104: Literaturbeispiel einer Umlagerungsfolge zu optisch aktivem 10-Hydroxyfenchon **151**

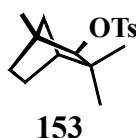
Die Entstehung von Racematen bzw. von teilracemisiertem Material bei der erarbeiteten Synthese ist letzten Endes auf nur einen einzigen Umstand zurückzuführen: ein intermediär gebildetes Kation ist symmetrisch. Die kationischen Spezies verhalten sich wie Bild und Spiegelbild. Nun sollte das erworbene Wissen über die völlig neue Methodik zur Synthese der [2.2.1]-bicyclisch-substituierten Cyclopentadiene für eine Darstellungsmöglichkeit genutzt werden, die die völlige Erhaltung der optischen Reinheit des Ausgangssystems vorsieht. Eine solche Prozedur kann nur von einem bicyclischen System ausgehen, bei dem alle denkbaren und auch möglichen Kationen nicht durch eine Spiegeloperation ineinander überführbar sind. Diesen Anforderungen genügen weitere Gerüste aus dem *chiral pool*: die *Fenchane*. Sie treten in mehreren ätherischen Ölen auf. So kann aus dem Kraut des „Bitteren Fenchels“ (*Foeniculum vulgare*) neben α -Pinen **152** bis zu 20 % (+)-Fenchon **150** gewonnen werden.



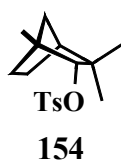
(-)-Fenchon **150** ist im Lebensbaum (Heckenthuja, *Thuja occidentalis*) enthalten.

3.1.5.1 Erforschung geeigneter Edukte und erste Reaktivitätsstudien

Die Studien im Rahmen der Erforschung der Synthese von „Fenchylcyclopentadienen“ sollte eng an das bisher erworbene Wissen angelehnt sein. Zweifelsohne ist es bei der Darstellung der chiralen Cyclopentadiene der Bornylreihe gelungen, einen synthetischen Zugang zu einer Verbindungsklasse zu finden, in der es bisher nur wenige frühere Vertreter und gar keine [2.2.1]-bicyclischen Liganden gab, doch erlaubt die erarbeitete Synthese in den Darstellungsvarianten nur einen äußerst geringen Spielraum. Die Entstehung eines Ligandgemisches und die Neigung, auch Eliminierungsprodukte, unter Umständen in nicht geringem Ausmaß zu erzeugen, liegt in der Natur aller Vertreter der bearbeiteten Verbindungsklasse und konnte schon vor der Entwicklung und Darstellung einer neuen Spezies der gewünschten Art vorhergesehen werden. Doch erschien es sinnvoll, eine weitere derartige Reaktion zu testen, da auf diesem Gebiet einiges an Entwicklungsarbeit in neue Prozeduren zur Darstellung von Ausgangsverbindungen sowie effektive Trennung von Diastereomergemischen bereits investiert worden war. Vor diesem Hintergrund sollten erste Reaktivitätsstudien am Fenchol-System unter den „Standard-Ligandsynthese-Bedingungen“ durchgeführt werden.



Aus Mangel an *exo*-konfigurierten Fenchylderivaten wie z.B. *exo*-Fenchyltosylat **153** (keine Beschreibung in der Literatur; Fenchylchlorid oder entsprechendes -bromid nahezu unbekannt; siehe spätere Abhandlungen) wurden Umsetzungen mit dem gut und in großer Menge zugänglichen *endo*-Fenchyltosylat **154** durchgeführt.



Die Darstellung von **154** folgt den vom Bornyl bereits bekannten Standardprozeduren¹¹⁰, wobei allerdings einige Veränderungen an der Prozedur vorgenommen werden müssen. Es zeigte sich, daß größere Quantitäten von **154** in stark konzentrierter Pyridin-Lösung unter Erwärmung (ca. 70°C) gewinnbar sind. Rührt man allerdings *endo*-Fenchol **155** mit *p*-Toluolsulfonylchlorid in Pyridin bei Raumtemperatur, so muß mit einigen Wochen Reaktionszeit gerechnet werden. Durch mehrtägiges Rühren bei Raumtemperatur und anschließender mehrstündiger Erwärmung können beispielsweise 90 g Fenchol **155** in 150 ml Pyridin zum Tosylat **154** umgestzt werden, wobei die Reaktionslösung stark abdunkelt. Nach der sauer-wässrigen Aufarbeitung können über 135 g (80 %) des Materials durch Kristallisation aus *n*-Pentan in der Kälte gewonnen werden. Höhere Temperaturen führen bei längeren Reaktionszeiten zu Eliminierungserscheinungen.

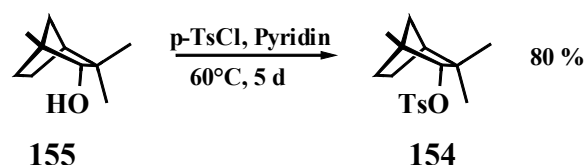


Abbildung 105: Darstellung von *endo*-Fenchyltosylat **154**

Nachteilig bei diesem Vorgehen erwies sich jedoch das stets noch vorhandene Fenchol **155** im Kristallisat. Die Kristallisationstendenz des Tosylats ist zwar gegeben und zur weiteren Reinigung des Produktes anwendbar, aber das Material erweist sich als gut löslich und fällt als Filz aus feinen Nadeln an. Die Mutterlauge läßt sich oft nur schwer abtrennen und hinterläßt daher in vielen Fällen noch Edukt. Diese Schwierigkeiten sind beim Bornyltosylat **110** nicht gegeben, da es hier zur Ausbildung von sehr kompakten Kristallen kommt. Idealerweise erfolgt die Tosylatbildung demnach durch fünftägiges Rühren bei 60°C in konzentrierter Pyridinlösung mit einem 10 %igen Überschuß an Toluolsulfonylchlorid durch Unterstützung mit einem KPG-Rührwerk. Dabei kommt es nur zur leichten Abdunkelung des Reaktionsgemisches. Man erzielt quantitativen Umsatz.

Das NMR-Spektrum des so erhaltenen Tosylats **154** zeigt keine Verunreinigungen an. Das Proton, das an das Kohlenstoffatom gebunden ist, welches ebenfalls die Tosylgruppe trägt, tritt bei $\delta = 4.29$ ppm in Resonanz. Das Signal ist zu einem Dublett aufgespalten mit einer kleinen (⁴J) Kopplungskonstanten von $J = 1,9$ Hz (NMR-Daten: siehe Experimenteller Teil).

Die Beschreibungen der Rolle des *endo*-Fenchyltosylates **154** in der Literatur zeigen im Prinzip keine Rolle als Reaktand in einer Synthese auf. Das Tosylat selber findet Erwähnung in einer Patentschrift als „Sulfonate derivatized Perfume“¹¹¹.

Als wesentliche Anwendung, die als nützliche Vorinformation zur Ligandsynthese dienen soll, können die vielfach beschriebenen Solvolysereaktionen genannt werden. Diese wurden entweder in starken Säuren oder in Methanol oder Essigsäureanhydrid jeweils mit der entsprechenden Base durchgeführt.

Die Acetolyse beispielsweise liefert in etwa 90 % Ausbeute verschiedene Eliminierungsprodukte und in ca. 10 % Substitutionsprodukte (Acetate), die vorwiegend aus *exo*- und *endo*-Fenchol und noch weiteren Estern bestehen¹¹². Die Autoren verfolgten die Absicht, reines α -Fenchon **156** herzustellen, doch wurde bald festgestellt, daß die Reaktion wenig einheitlich verlief. Neben α -Fenchon **156** wurden im wesentlichen vier weitere Eliminierungsprodukte gefunden, so z.B. γ -Fenchon **157** oder β -Fenchon **158**.

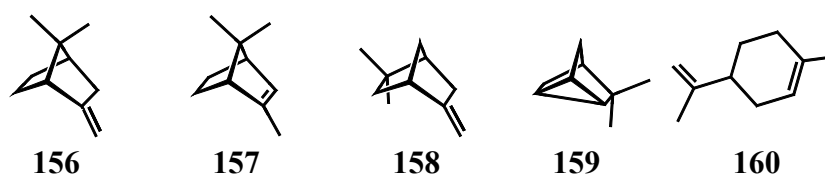


Abbildung 106: Produktverteilung nach der Acetolyse von 154 (159: Cyclofenchon; 160: Limonen)

Die Acetolyse wurde in Eisessig unter Verwendung von Natriumacetat bei 90°C durchgeführt. Die Acetate wurden nach Behandlung mit Lithiumaluminiumhydrid als Alkohole untersucht. Unter den Substitutionsprodukten fanden sich verschiedene Alkohole wie z.B. *exo*-Fenchol **161**, α -*exo*-Fenchonhydrat **162** oder auch β -*exo*-Fenchonhydrat **163**.

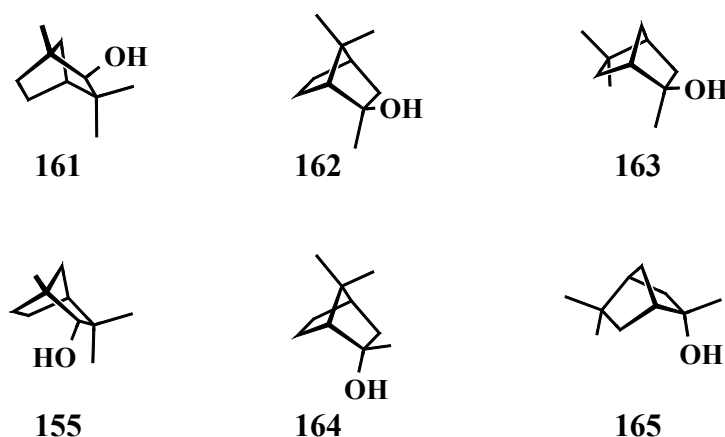


Abbildung 107: Substitutionsprodukte nach der Acetolyse

Eine weitere Reaktionsmöglichkeit besteht in der Ausbildung des Pinylkations **VI**, welches monocyclische Derivate liefern kann. Darunter könnten sich Limonen **160** oder auch Terpinen **167** als Eliminierungsprodukte befinden, aber auch das Hydrat-Addukt α -Terpineol **166**.

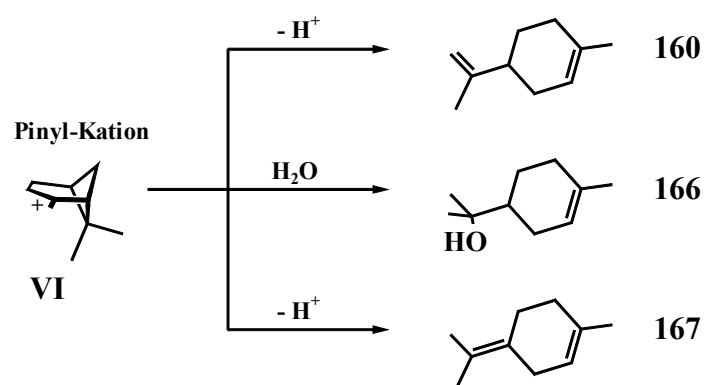


Abbildung 108: Reaktionsmöglichkeiten des Pinyll-Kations VI

(An dieser Stelle sei angemerkt, daß möglicherweise nicht alle Zuordnungen zu gefundenen Produkten wie oben beschrieben der Richtigkeit entsprechen. Die meisten Verbindungen wurden im Gaschromatogramm entdeckt und mit präparativen Methoden nur teilweise isoliert und mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie charakterisiert; insbesondere das Auftreten der verschiedenen *endo*-Derivate ist nicht bewiesen worden.)

Im Vorfeld der eigenen Untersuchungen wurde angenommen, daß zumindest vier verschiedene Kationen als Zwischenstufe angenommen werden können. Alle diese Kationen sind zwar genetisch verwandt, doch können sie nicht durch Symmetrieoperationen ineinander überführt werden.

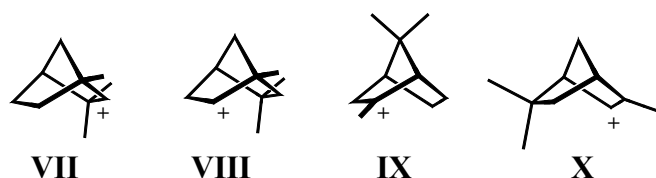


Abbildung 109: Denkbare Kationen nach Ausbildung eines Carbeniumions in 154

Es ist nicht von Notwendigkeit, Racemisierungsmechanismen zu diskutieren. Ganz gleich, welche Reaktionsmöglichkeit man diskutiert, in jedem Falle hat man es mit der Entstehung von diastereomeren Kationen zu tun. Aufgrund dieser Überlegung sollte es möglich sein, alle gebildeten Produkte, die auf verschiedene Kationen zurückzuführen sind, im Gaschromatogramm abzulesen, ohne dabei eventuelle Racemate zu übersehen. Die Entstehung eines Racemats bei der „Bornylsynthese“ sollte hier also der Entstehung von Diastereomeren gegenübergestellt werden. Eventuell isolierbare, chirale Cyclopentadiene sollten die optische Reinheit des Ausgangsmaterials besitzen. Die entsprechenden Cyclopentadiene sollten, im Einklang mit den Ergebnissen für die Synthese der chiralen Liganden der Bornylreihe allesamt *exo*-konfiguriert sein.

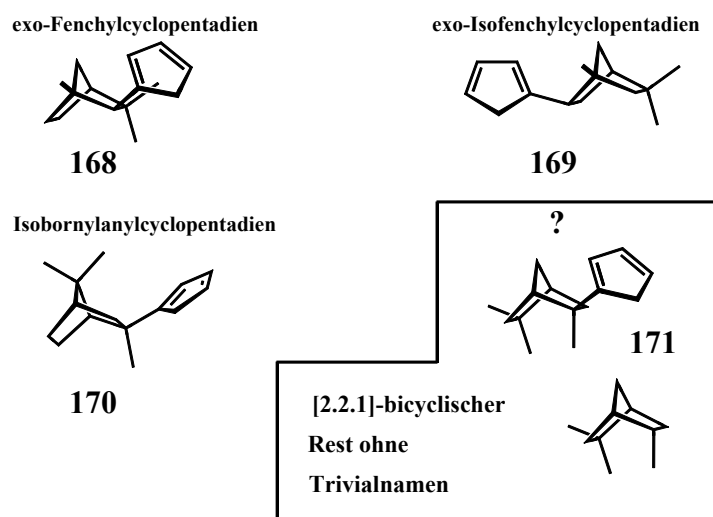


Abbildung 110: Denkbare „fenchylsubstituierte“ Cyclopentadiene

Eines der vier postulierten substituierten Cyclopentadiene trägt dabei einen Rest, der bisher in der Literatur keine Erwähnung gefunden hat. Verbindungen, die eine solche Struktur enthalten werden jeweils nach dem ungesättigten Molekül der β -Reihe benannt (z.B. β -Fenchenhydrat **163** nach β -Fenchon **158**).

Zusammenfassend kann festgehalten werden, daß die geplante Synthese den wesentlichen Vorteil der guten Analysierbarkeit besitzt. Keine der gebildeten Verbindungen sollte im Gaschromatogramm aus irgendeinem Grunde nicht zu detektieren sein.

Reaktionstests mit *endo*-Fenchyltosylat **154**

In einem Vorversuch, der bei Raumtemperatur durchgeführt wurde, sind jeweils drei Millimol des Fenchyltosylats **154** und Cyclopentadienylmagnesiumchlorid in drei Millilitern Toluol durch Rühren zur Reaktion gebracht worden. Nach mehr als 3 Stunden Rührzeit wurde eine gaschromatographische Untersuchung durchgeführt, nach deren Beurteilung das Hauptprodukt mit 66,4 % aus im wesentlichen einem Eliminierungsprodukt bestand. Bei typischen Retentionszeiten für in dieser Arbeit gefundenen chiral substituierte Cyclopentadiene um $t_R = 20$ min konnten vier Peaks mit einem Gesamtintegral von 26,2 % detektiert werden. Das Verhältnis der vier Verbindungen betrug 1 : 0,79 : 1,23 : 0,12. Einige neue Verbindungen konnten bei $t_R = 10,7$, $t_R = 11,0$ und $t_R = 11,9$ min mit einem Anteil von ebenfalls 6,7 % festgestellt werden (Fenchylchloride?). Erwärmung des Reaktionsgemisches führte zur fortschreitenden Eliminierung.

Verbindung	t _R [min]	Anteil [%]
ein Fenchen	6,2	66,4
halogenierte Derivate	10,7 11,0 11,9	6,7
Cyclopentadiene	19,9 20,4 20,6 22,6	26,2

Tabelle 31: Reaktionskontrolle nach Umsetzung von 154 mit CpMgCl

Offenbar konnte mit diesem Experiment gezeigt werden, daß es möglich ist, fenchylsubstituierte Cyclopentadiene zu erhalten. Zum genaueren Studium der Ausbeutemöglichkeit und dem exakten Verhältnis der Liganden wurde ein gezieltes Experiment in größerem Maßstab durchgeführt. Dabei wurden 50 mmol Fenchyltosylat **154** (16 g) mit einem Überschuß an Cyclopentadienylgrignard in 1-molarer Toluollösung umgesetzt. Nach fünftägiger Reaktionszeit und anschließender wäßriger Aufarbeitung gefolgt von Metallierung mit n-Butyl-Lithium im Hexan/THF-Gemisch (40 ml Hexan, wenige ml THF) durch Rühren über Nacht konnte ein farbloses, gut abfiltrierbares Pulver gewonnen werden. Nach einer gaschromatographischen Untersuchung wurde festgestellt, daß es sich ausschließlich um vier Verbindungen handelte, deren Retentionszeiten den obengenannten Verbindungen für die postulierten Cyclopentadiene zugeordnet werden konnten. Man erhielt 3 g an metallierten Cyclopentadieniden (28,8 %). Die Zusammensetzung ist in folgender Tabelle gegeben.

Verbindung	t _R [min]	Anteil [%]
Cyclopentadien 1	19,9	31,3
Cyclopentadien 2	20,4	24,9
Cyclopentadien 3	20,6	39,7
Cyclopentadien 4	22,6	4,1

Tabelle 32: Gaschromatographische Untersuchung des Ligandgemisches

In einem weiteren Ansatz konnte das Ergebnis reproduziert werden. Nach der Metallierung konnte bereits ausgefallenes Material durch Filtration gewonnen werden. Diese Verfahrensweise wurde angewendet, um eine Aussage über das Löslichkeitsverhalten der metallierten Liganden zu erhalten, denn offensichtlich lag der Großteil der Lithiumsalze in Lösung vor (Bem.: Bei einem Ansatz dieser Größe genügen schon wenige Milliliter THF mehr, um alles Suspendierte wieder aufzulösen). Diejenige Komponente, die gegenüber der oben aufgeführten Verteilung nun angereichert war, sollte im Prinzip die am schlechtesten lösliche Verbindung sein.

Die gaschromatographische Untersuchung der isolierten Ligandmasse von 300 mg ergab einen erstaunlichen Befund. Es handelte sich ausschließlich um die metallierte Spezies der „Komponente 3“ des Salzgemisches (Reinheit größer als 95 %). Offenbar war dieses Lithiumsalz besonders schwerlöslich und stellte zudem auch das Hauptprodukt der beschriebenen Reaktion dar. Die Gesamtausbeute an isoliertem Liganden konnte zunächst aber nur mit 2,9 % angegeben werden.

3.1.5.2 Das NMR-Spektrum des Lithium-Salzes eines neuen Cyclopentadiens

Die Protonen des Cyclopentadienylringes am Beispiel des Salzes **123-Li** liefern eine Signalaufspaltung, die sehr stark an ein AB-System mit kleiner Kopplungskonstante erinnert. Ähnliches Aussehen besitzt auch das hier beobachtete NMR-Spektrum, denn das zu erwartende Spinsystem ABCD ist bei Raumtemperatur nicht kenntlich. Das Fehlen eines Signals, das im typischen Bereich eines Allylprotons (also Cp-C-H; $\delta = 2,5$ bis 3 ppm - ein ungefährender Wert) auftritt, könnte auf das Vorliegen eines tertiär gebundenen Terpenyl-Restes hindeuten.

¹ H-NMR-Daten Lithium-Salz d ₈ -THF		¹³ C-NMR-Daten	
Verschiebung [ppm]	Zuordnung	Verschiebung [ppm]	Zuordnung
5,60 5,59	„ABCD“, 4 H Ring-CH	133,02	Ring-C-Alkyl
		101,06 100,77	je 2 C, Ring-CH
2,14	m, 1 H		
1,69 – 1,59	m, 5 H	51,45 41,32	10 C, Alkyl-C Käfig
		40,05 38,23	
1,58 – 1,51	m, 2 H	37,78 37,20	
		36,77 32,15	
1,36	s, 3 H, CH ₃	29,21 25,54	
1,15	s, 6 H, CH ₃		

Tabelle 33: Protonen-NMR-Spektrum in Deutero-THF

Das ¹³C-Spektrum zeigt starke Analogien zu den entsprechenden Lithium-Salz-Spektren von **122** und **123**. Es ist auch hier wieder zu bemerken, daß für die Kohlenstoffatome des Cyclopentadienylringes nur drei Signale detektiert werden.

Hydrolysiert man die NMR-Probe mit wenig Wasser und startet eine neue Vermessung, so können in Lösung zwei tautomere Verbindungen beobachtet werden. Man detektiert 22 Signale für den Alkylbereich (zwei Alkyl-C der tautomeren Cyclopentadiene; Allyl-C und 20 für Käfig-Kohlenstoffatome) und acht Olefin-Signale im Bereich von $\delta = 160,58$ ppm bis $\delta = 122,54$ ppm. Zwei der beobachteten Signale treten bei tiefstem Feld in Resonanz ($\delta = 160,58$ ppm und $\delta = 157,68$ ppm). Hierbei handelt es sich um die alkylsubstituierten Olefin-Kohlenstoffatome. Die verbleibenden sechs Signale sind bei $\delta = 133,69$ ppm, $\delta = 133,54$ ppm, $\delta = 131,74$ ppm, $\delta = 130,15$ ppm, $\delta = 124,93$ ppm und $\delta = 122,54$ ppm zu finden. Man findet also nur solche Tautomere, bei denen sich der Alkylrest an Olefin-Kohlenstoffatomen befindet und nicht etwa solche, die am sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatom einen Alkylrest tragen.

3.1.5.3 Charakterisierung eines neuen, optisch aktiven Cyclopentadiens

Zur Identifizierung des Liganden sollten wiederum zwei diagnostisch wertvolle Komplexe herangezogen werden. Zum einen ein Molybdänkomplex, der Aufschluß über das Vorliegen eines einzigen, chiralen Cyclopentadiens geben sollte und zum anderen ein Bis(alkylcyclopentadienyl)-Komplex, der durch das Auftreten von *rac*- und *meso*-Derivaten Aufschluß über das optische Verhalten geben sollte. Dazu konnte ein Ferrocen dienen, das auch röntgenographisch untersucht wurde.

Der Molybdänkomplex 172 - Synthese und Eigenschaften

Einer üblichen Prozedur folgend (siehe vorige Molybdänkomplexe mit Isobornylcyclopentadien **122** und Isocamphylcyclopentadien **123** als Ligand) wurde das metallorganische Molekül in mäßiger Ausbeute isoliert. Aus einer Lösung in Diethylether konnte kristallines, aber stark verwachsenes Material gewonnen werden.

Der so aufgereinigte Molybdänkomplex **172** eignete sich hervorragend zum Studium der NMR-spektroskopischen Eigenschaften. Insbesondere das Protonenspektrum konnte erste Hinweise auf die Ligandstruktur liefern. Das Spektrum bestätigte die Entstehung eines einzigen, chiralen Komplexes, dessen chemischen Verschiebungen sich direkt an die Interpretationen zu den Komplexen **118** und **119** anlehnen lassen. Dieses Ergebnis bestätigt demnach die Beobachtung, die für Komponente 3 des „Fenchyl-Ligandgemisches“ im Gaschromatogramm gemacht wurde: Der Peak bei $t = 20,6$ min entspricht einem einzigen Diastereomer.

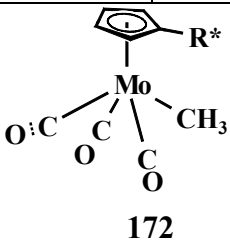
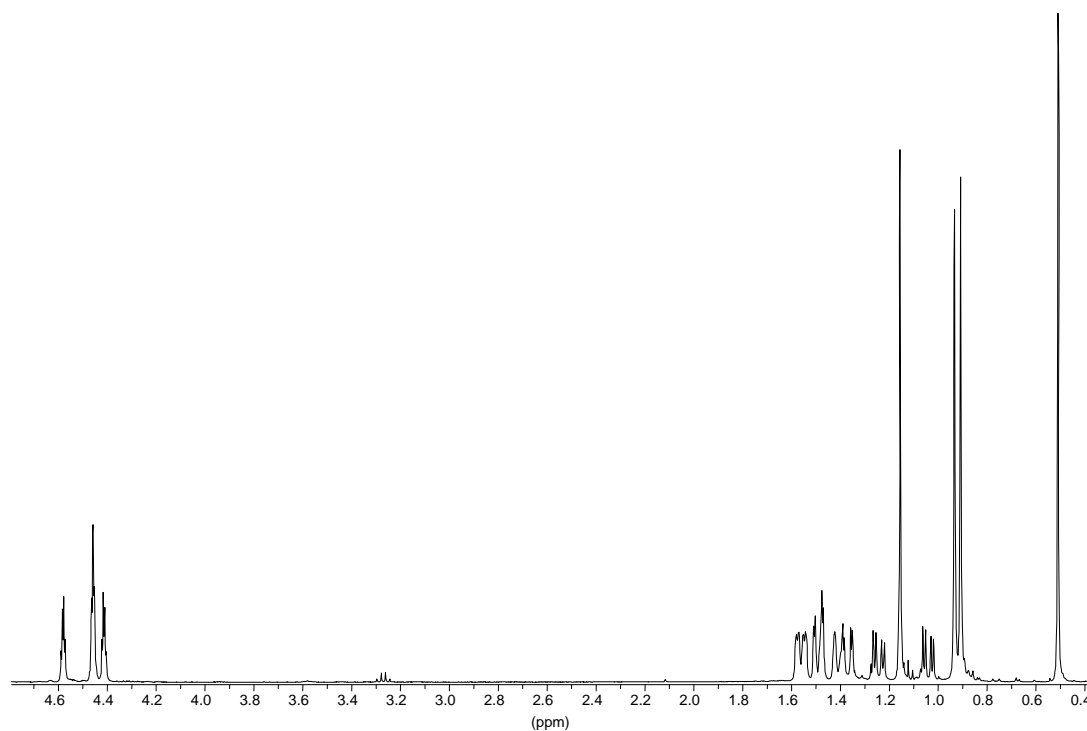
¹ H-NMR-Daten 172 C ₆ D ₆		¹³ C-NMR-Daten	
Verschiebung [ppm]	Zuordnung	Verschiebung [ppm]	Zuordnung
4,57	m, 1 H, Ring CH	241,46 228,05 227,98	CO-Gruppen
4,45	m, 2 H, Ring CH	129,74	Ring-C-Alkyl
4,40	m, 1 H, Ring CH	93,40 91,89 91,67 90,20	Ring-C
1,55	m, 2H		
1,48	m, 2H	52,09 49,27 40,04 39,00	25,34 10 C
1,42	s (br), 1H		
1,37	dd, 1H, J _{HH} = 2,6 Hz, J _{HH} = 13,2 Hz	37,00 35,95 32,21 26,97	Käfig-C
	dd, 1H, J _{HH} = 4,7 Hz, J _{HH} = 13,5 Hz		
1,24	s, 3H, CH ₃	-21,14	Mo-CH ₃
1,03	dd, 1H, J _{HH} = 4,7 Hz, J _{HH} = 13,2 Hz		
0,93 0,90	je s, 3H, CH ₃		
0,51	s, 3H, Mo-CH ₃		

Tabelle 34: NMR-spektroskopische Untersuchung des Molybdänkomplexes **172**Abbildung 111: Protonenspektrum des Komplexes **172**

Das Protonenspektrum zeigt im typischen Verschiebungsbereich von Allylprotonen keine Resonanz. Das am weitesten in den Tieffeldbereich verschobene Proton des Kohlenstoffkäfigs am Cyclopentadien ist bei $\delta = 1,55$ ppm zu detektieren. Dieser Sachverhalt legt das völlige Fehlen eines solchen Protons nahe, so daß von einem tertiär an das Cyclopentadien gebundenen Käfig ausgegangen werden muß.

Das angesprochene Signal zeigt das typische Aussehen eines AB- oder AX-Spinsystems mit vier Linien, ist aber leicht verbreitert und beinhaltet die Resonanzen zweier Protonen. Weitere Signale besitzen ähnliches Aussehen. Bei den Signallagen $\delta = 1,37$ ppm, $1,24$ ppm und $1,03$ ppm, die ein Spinsystem bilden mit dem Integral von jeweils einem Proton, können Kopplungskonstanten berechnet werden.

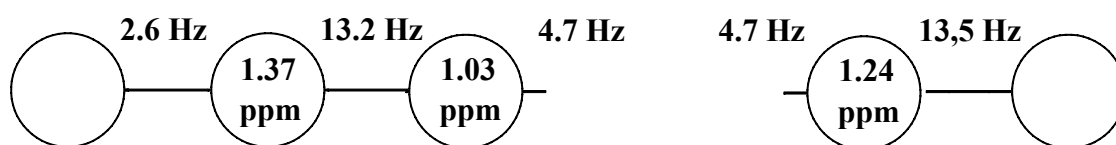


Abbildung 112: Einige gefundene Kopplungen im NMR-Spektrum

Im ersten Fall werden Konstanten von $J = 2,6$ Hz und $13,2$ Hz gefunden, das zweite Signal beinhaltet Kopplungen von $J = 4,7$ Hz und $13,5$ Hz und das dritte Signal gestattet die Berechnung von Konstanten $J = 4,7$ Hz und $13,2$ Hz. Es handelt sich möglicherweise um 2J - und 3J -Kopplungskonstanten.

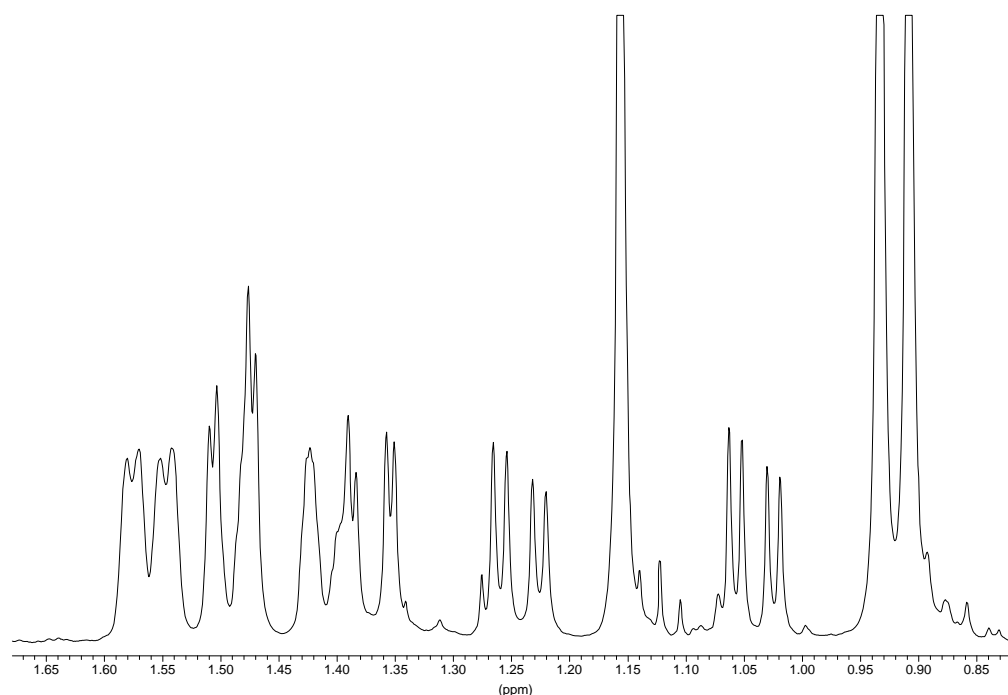


Abbildung 113: Vergrößerung des Resonanzbereichs der Käfigprotonen von 172

Der Vergleich mit einem zweidimensionalen NMR-Spektrum offenbart, daß die Protonen bei $\delta = 1,37$ ppm und $\delta = 1,03$ ppm am gleichen Kohlenstoffatom gebunden sind. Sie koppeln mit einer Kopplungskonstanten von ${}^2J_{\text{HH}} = 13,2$ Hz miteinander. Die Protonen, die bei $\delta = 1,24$ und $1,03$ ppm in Resonanz treten, koppeln laut 2D-NMR nicht miteinander (Kopplungskonstante von $J = 4,7$ Hz hat nur zufällig den gleichen Betrag). Weitere Aussagen zur Substituentenstruktur können an dieser Stelle nicht getroffen werden.

Das Ferrocen 173

Das Ferrocen **173** kann in guter Ausbeute als gelber Feststoff gewonnen werden, der jedoch teilweise noch ölig erscheint. Kristallisation aus n-Pentan bei tiefen Temperaturen liefert schließlich mikrokristallines Material von gelber Farbe. Der Schmelzpunkt wurde bei einer Temperatur von 135 °C beobachtet.

${}^1\text{H-NMR}$ -Daten von 173 in CDCl_3		${}^{13}\text{C-NMR}$ -Daten C_6D_6 (DEPT)	
Verschiebung [ppm]	Zuordnung	Verschiebung [ppm]	Zuordnung
4,04 3,99	jeweils „s“, ig. 8 H Ring-CH	102,45	Ring-C-Alkyl
1,8 – 1,58	Multipletts, 10 H, Käfig	68,7 68,2 67,92 66,74	Ring-CH
		52,39	Käfig-CH
		49,47	Käfig-CH
1,52	AB, ${}^2J_{\text{HH}} = 13,2$ Hz $J_{\text{HH}} = 2,1$ Hz, 2 H Käfig	40,23	Käfig-CH ₂
		39,59	Käfig-C
		38,95	Käfig-CH ₂
1,47	s, 6 H, CH ₃	37,04	Käfig-CH ₂
1,48 – 1,42	m, 2H, Käfig	36,29	Käfig-C
1,14	AB, ${}^2J_{\text{HH}} = 13,2$ Hz $J_{\text{HH}} = 4,4$ Hz, 2H, Käfig	32,41 25,84 25,73	jeweils CH ₃

Tabelle 35: NMR-Daten des Ferrocens **173**

Auffällig ist im ${}^{13}\text{C}$ -Spektrum das Auftreten eines doppelten Signalsatzes, wobei ein Signalsatz für das Ferrocen **173** sehr dominant ist, der andere Signalsatz lediglich mit sehr geringer Intensität auftritt.

Dieses NMR-Spektrum zeigt also die Resonanzen der optisch aktiven Ferrocene, die dann als Racemat einen Signalsatz „*rac*“ liefern, während der zweite Signalsatz von den identischen, also optisch inaktiven „*meso*“-Komponenten geliefert wird. Die *rac*-Derivate liefern die Signale mit höchster Intensität (^{13}C -Signale der *meso*-Verbindung: δ [ppm] = 102,62 68,62 68,11 67,90 66,51 52,03 49,53 40,19 39,50 39,45 37,25 36,26 32,44 25,95 25,70).

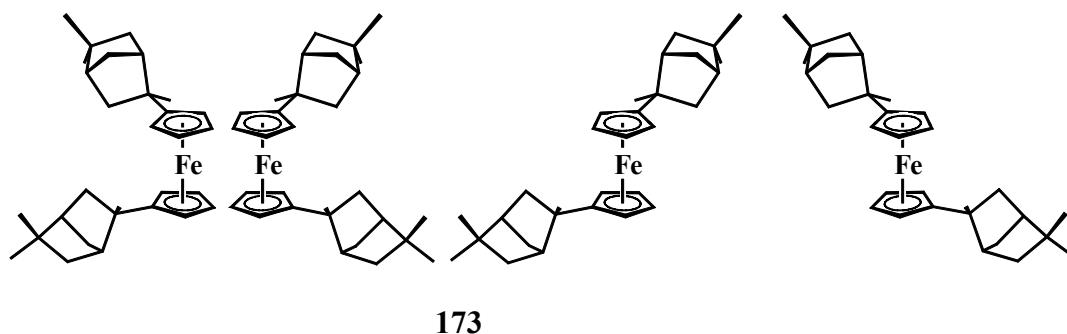


Abbildung 114: *rac*- und *meso*-Derivate des Ferrocens 173 unter Vorwegnahme der Ligandstruktur

Die Abbildung zeigt links die beiden Ferrocen-Enantiomere, wovon eines in großem Überschuß vorliegt. Rechts ist das *meso*-Ferrocen gezeigt; die beiden Verbindungen sind identisch (die unterschiedliche Darstellung für dasselbe Molekül soll lediglich einen statistischen Aspekt für die Entstehungswahrscheinlichkeit implizieren).

Im Protonenspektrum zeigen sich im Bereich der Käfig-Wasserstoffatome keine Anzeichen von verschiedenen Signalen für die *rac*- und *meso*-Formen des Ferrocens. Lediglich im Bereich der Cyclopentadienid-Protonen ist ein unsymmetrisches Signal zu erkennen, das augenscheinlich aus zwei Singulets bei $\delta = 4,04$ bzw. $3,99$ ppm besteht. Das Signalaussehen kann nicht auf ein „pseudo-AA'BB'-Spinsystem“ zurückgeführt werden. Jedes Signal für sich ist völlig symmetrisch. Eine separate Integration der Einzelsignale ist nur bedingt möglich, da sie sehr nah zusammen liegen und dadurch noch überlappen. Ordnet man dem größeren Signal das prozentuale Integral von 0,77 und dem kleineren Singulett den Wert 0,23 zu, so könnte man davon ausgehen, daß ein vorliegendes ABCD-Spinsystem-Spektrum vorliegt, bei dem lediglich das Signal für ein Proton zufällig nicht bei gleichem Feld in Resonanz tritt, alle anderen unter den Meßbedingungen zufällig bei gleicher chemischer Verschiebung auftreten. Nimmt man beispielsweise das NMR-Spektrum der gleichen Verbindung in Deuterobenzol auf, so ändert sich das Signalaussehen in dem angesprochenen Bereich drastisch. Nun detektiert man drei singulettartige Signale unterschiedlicher Intensität bei $\delta = 4,03$ ppm, $3,99$ ppm sowie $3,96$ ppm sehr dicht nebeneinander (Integration nicht möglich).

Der erste Kristallisationsversuch lieferte mikrokristallines Material, doch scheidet die Mutterlauge für die Röntgenstrukturanalyse taugliche gelbe Kristalle (Stäbe mit quadratischer Grundfläche) aus. Das Ferrocen **173** kristallisiert in der azentrischen Raumgruppe $P2_1$. Es trägt als chiralen Rest einen Alkylsubstituenten, der bisher in der Literatur nicht mit einem Namen in Verbindung gebracht wurde, sondern sich lediglich von einem ungesättigten Vertreter ableitete (β -Fenchen **158**).

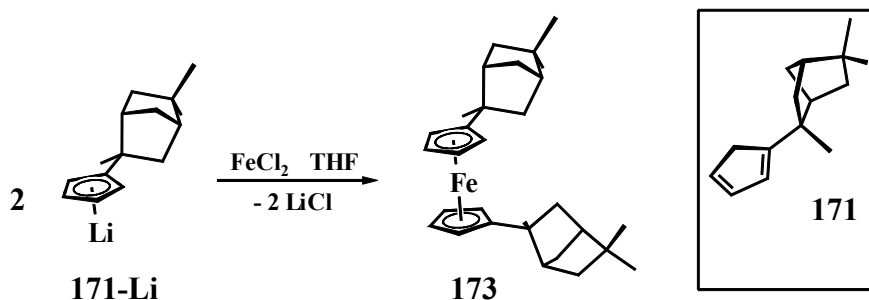


Abbildung 115: Synthese von **173**; der Ligand **171**

Die Strukturparameter ähneln sehr denen, die beim Bisadamantylsubstituierten Ferrocen **149** gefunden wurden – mit einem Unterschied: Die Alkylsubstituenten stehen im gestaffelt konfigurierten Ferrocen mit ihrer Verbindungsachse zum jeweiligen Cyclopentadienyl-Ring fast in einem 90° -Winkel zueinander ($87,8^\circ$), statt wie bei **132** eher zum 180° -Winkel hin orientiert ($164,9^\circ$).

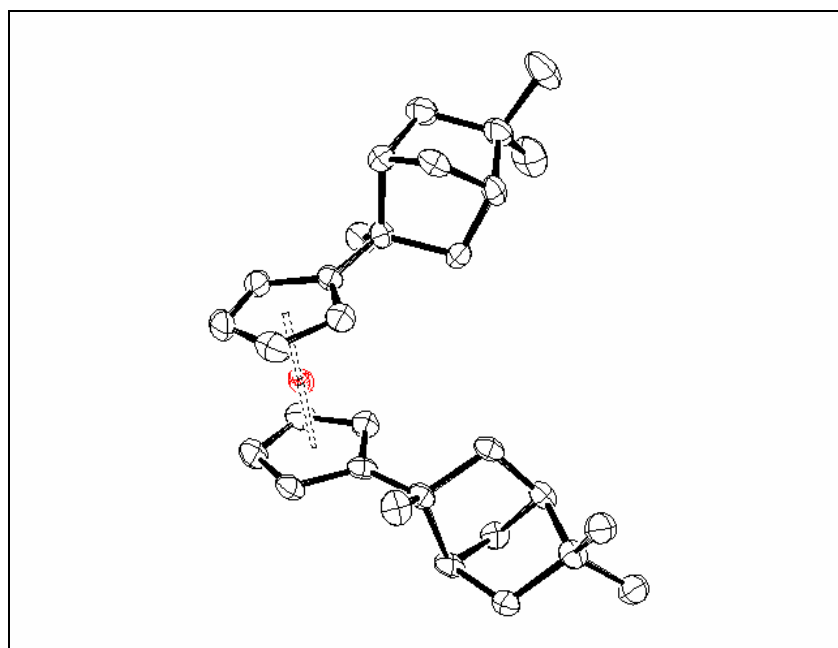


Abbildung 116: Ortep-Plot des Ferrocens **173**

Der Abstand des Eisen-Atoms zu den Cyclopentadienyl-Zentroiden beträgt jeweils 1,659 Å. Die entsprechenden Abstände zu den Cp-Kohlenstoffatomen sind in folgender Tabelle gegeben.

Ci	Abstand [Å]	Ci	Abstand [Å]
C1	2,068	C6	2,071
C2	2,042	C7	2,046
C3	2,040	C8	2,032
C4	2,050	C9	2,053
C5	2,062	C10	2,047

Tabelle 36: Abstände der Cyclopentadienyl-Kohlenstoffatome zum Eisen-Zentrum

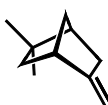
Die Bindungen von C-1 bzw C-6 zu den jeweiligen chiralen Resten ist mit $2,2^\circ$ leicht aus der von Cp aufgespannten Ebene herausgeneigt. Der Winkel $\text{Cp}_{\text{Zentroid 1}}\text{-Fe-Cp}_{\text{Zentroid 2}}$ beträgt wie erwartet nahezu 180° ($178,4^\circ$).

Zusammenfassung

Die Charakterisierung eines neuen, optisch aktiven Liganden **171** ist gelungen. Das entsprechende Lithium-Salz des Liganden **171-Li** erweist sich als besonders schwerlöslich in Diethylether und konnte somit in sehr guter Reinheit von den übrigen Diastereomeren abgetrennt werden. Eine Ausbeuteverbesserung sollte angestrebt werden. Die Benennung des Liganden **171** muß noch erfolgen.

3.1.5.4 Ein neuer Trivialname im Bereich der optisch aktiven Cyclopentadiene

Üblicherweise leiten sich Trivialnamen von vielen chiralen Verbindungen aus dem *chiral pool* aufgrund ihres Vorkommens in Pflanzen ab. Der gefundene chirale Rest kommt sowohl in gesättigter Form als auch als funktionalisiertes Derivat in der Natur nicht vor. In der Literatur werden wenige Verbindungen, die den Rest als Substruktur in sich tragen, als „β-Fenchon-hydro...“ bezeichnet¹¹⁰ (z.B.: Hydrat des β-Fenchens **158** = β-Fenchonhydrat **163**).



158

Die Fenchene selber sind in der Natur relativ selten in etherischen Ölen nachgewiesen. Sie entstehen vorwiegend durch Dehydratisierung der Fenchole. Unter den Grundkörpern der bicyclischen Monoterpene wird das entsprechende Grundgerüst ebensowenig genannt. Stattdessen stellt man fest, daß der Name „Fenchan“ als Trivialbezeichnung für ein gesättigtes Gerüst bereits vergeben ist¹¹³.

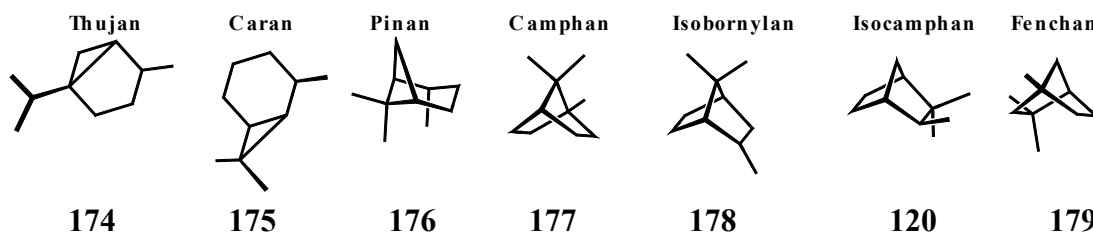


Abbildung 117: Gesättigte, nichtfunktionalisierte Terpengerüste

Dem quartären Kohlenstoffatom des Terpenylkäfigs in vinylicher Stellung Rechnung tragend, soll das neue, optisch aktive Cyclopentadien **171** *Bonniequaryl*cyclopentadien heißen.

3.1.5.5 Mechanistische Überlegungen

Prinzipell gelten hier ähnliche Überlegungen, wie sie schon beim Bornylsystem angestellt wurden. Jedoch nimmt das Produktbild hier andere Formen an. Wie oben erwähnt, war eigentlich mit der Bildung von vier verschiedenen Cyclopentadienen zu rechnen, so wie es bei der Darstellung von **122** und **123** auch geschehen ist.

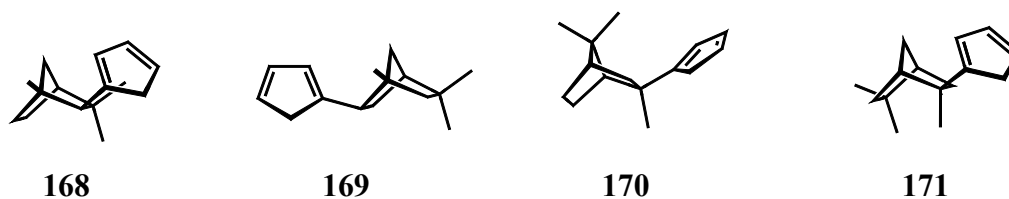


Abbildung 118: Mögliche Cyclopentadiene ausgehend vom Fenchengerüst

Nun zeigt aber der experimentelle Befund, daß im wesentlichen drei chirale Cyclopentadiene gebildet werden, die -einem typischen Versuchsergebnis entnommen- aus 28,1 % des Cyclopentadiens 1 (t = 19,9 min), 27,5 % Komponente 2 (t = 20,4 min) und aus 42,9 % der Komponente 3 (t = 20,6 min) bestehen. Offenbar ist also eines der oben aufgezeigten Moleküle überhaupt nicht gebildet worden. Wie kann man sich das erklären und um welches Cyclopentadien könnte es sich handeln?

Diese Frage ist freilich nicht durch Charakterisierung der beiden fehlenden Cyclopentadiene geklärt worden, jedoch existieren Argumente für das Fehlen der „Komponente 4“. Vergleicht man beispielsweise die Reaktionswege zur Bildung der Cyclopentadiene der Bornylreihe mit denen der Fenchylreihe, so können „mechanistisch verwandte“ Cyclopentadiene einander zugeordnet werden.

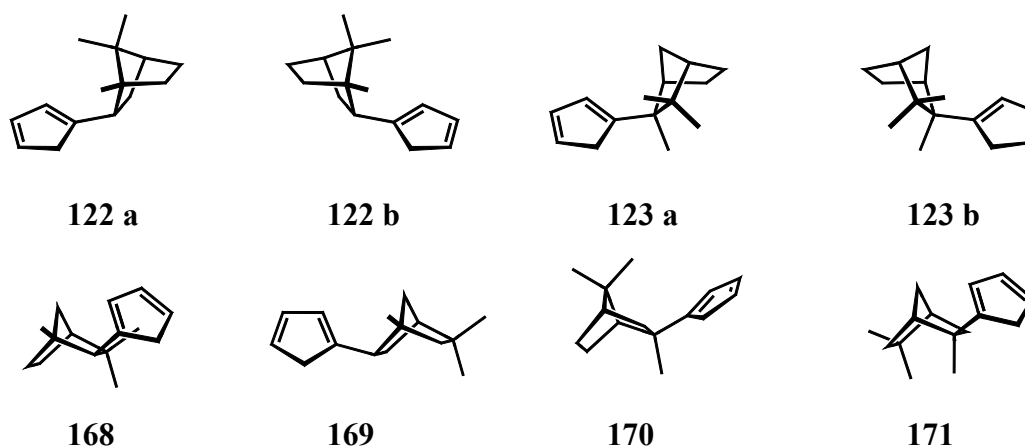


Abbildung 119: Mechanistisch verwandte Cyclopentadiene der Bornyl- und der Fenchylreihe

Nun entspricht das Hauptprodukt an Cyclopentadien in der Fenchylreihe, Bonniequarylcylopentadien **171**, aber nicht dem Analogon aus der Bornylreihe, vielmehr ist Isocamphylcylopentadien **123 b** dasjenige Produkt, das in der geringsten Menge entsteht. Erklärungen hierfür müssen in der Stabilität bzw. sterischen und elektronischen Begünstigungen von kationischen Übergangszuständen gesucht werden. Verfolgt man diese Arbeitshypothese, so ist es zunächst erforderlich, alle denkbaren Carbeniumionen zu notieren und aufgrund von sterischen Gegebenheiten zu entscheiden, ob diesen Entstehungswahrscheinlichkeit bzw. genügend lange Lebensdauer (sprich: Stabilität) zukommt. Diese Modelle erheben keinen Anspruch, der Richtigkeit zu entsprechen, sollen vielmehr denkbare Möglichkeiten aufzeigen, die es erlauben, das Produktbild an Cyclopentadienen zu beurteilen. Das primär entstehende Carbeniumion Fenchylkation **VII** ist ein sehr gespanntes Teilchen, das nicht zuletzt auch durch den Schereneffekt der benachbarten $C(CMe_2)$ -Einheit energetisch stark angehoben wird, so daß sowohl Hydridshift als auch 1,2-Kohlenstoffwanderung für Entspannung sorgen können. Diesem Carbeniumion soll die höchste Energie zugeordnet werden; es könnte sich hierbei also um den Baustein für „Komponente 4“ der Fenchylcyclopentadiene handeln, die nahezu gar nicht entsteht.

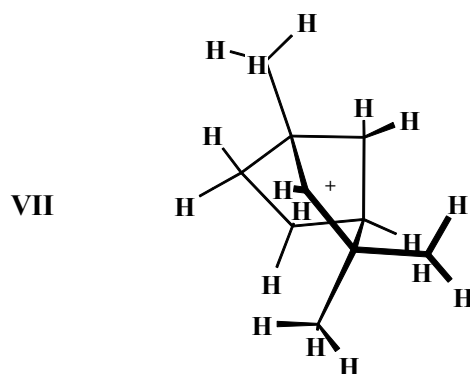


Abbildung 120: Das ursprünglich gebildete Kation VII

Das durch Hydridshift entstehende sekundäre Carbeniumion „Isopenchylkation VIII“ kann zwar abgefangen werden, lagert jedoch vorwiegend in das tertiäre Carbeniumion des Bonniquaryls X um, woraus das Hauptprodukt der Reaktion resultiert.

Entsprechend kann aus dem primär gebildeten Carbeniumion VII mit kurzer Lebensdauer auch das durch 1,2-Kohlenstoffshift entstandene tertiäre Kation IX gebildet werden, das der Entstehung des chiralen 170 vorausgeht. Dieser Argumentation zufolge muß der erste Hydridshift schneller sein als die erste mögliche sigmatrope Umlagerung. Die Geometrie des Fenchylkäfigs bestimmt demnach maßgeblich die Kinetik der Substitution und auch Eliminierung. Bemerkenswert ist ebenfalls, daß das primär gebildete Fenchylkation VII nicht in der Lage ist, ein Eliminierungsprodukt auszubilden, da eine Formulierung einer Doppelbindung zum Brückenkopf der *Bredt-Regel*^h widerspricht¹¹⁴. Folglich müßte dieses Intermediat entweder abgefangen werden bzw. über Hydridshift oder Umlagerung weiterreagieren.

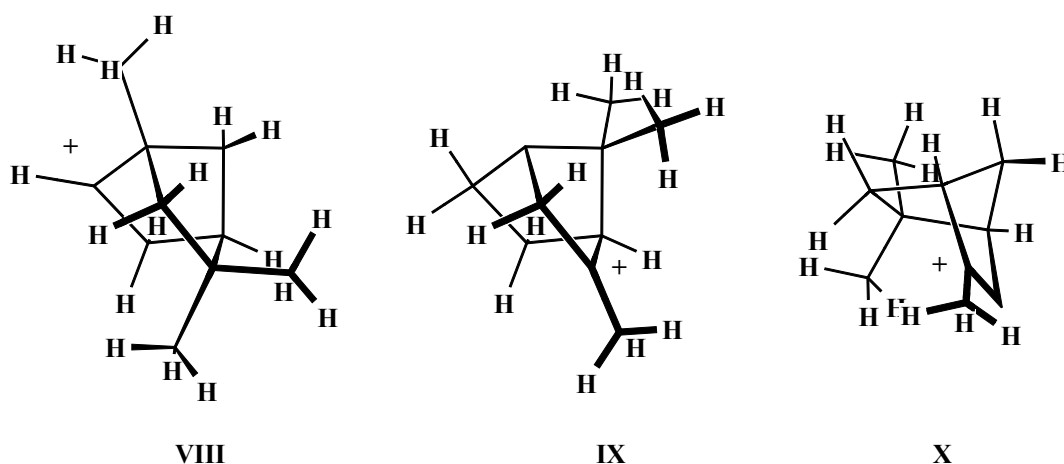


Abbildung 121: Denkbare kationische Spezies bei der Fenchylsynthese

^h Ausbildungen von Doppelbindungen zu Brückenkohlenstoffatomen sind aus Gründen der erforderlichen p-Orbitalüberlappung im Rahmen einer E2-Reaktion unmöglich, da die Orbitale rechtwinklig zueinander stünden.

Nach diesen Ausführungen kann ein Reaktionsschema für die Entstehung des Hauptproduktes formuliert werden.

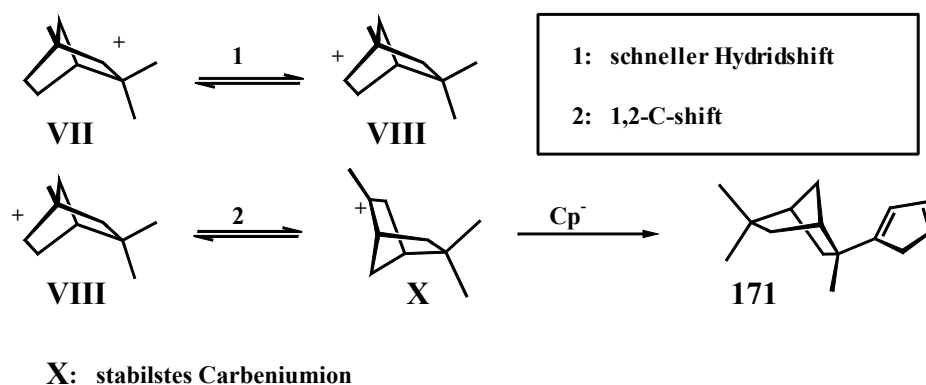


Abbildung 122: Mechanistische Betrachtungen zur Entstehung des Hauptproduktes bei der Fenchylsynthese

Dieser Reaktionsverlauf entspricht in keiner Weise demjenigen, der bei der „Bornylsynthese“ festgestellt wurde. Vielmehr ergibt sich für die Synthese der Cyclopentadiene aus der Fenchylreihe eine andere Reaktionskinetik, die sich wahrscheinlich aufgrund der veränderten Position der Methylgruppen erklärt: die so vorliegende Geometrie unterstützt die Ausbildung des Hauptproduktes, verkürzt aber auch erheblich die Lebensdauer einer denkbaren kationischen Zwischenstufe (Fenchylkation **VII**), deren Analogon bei der „Bornylsynthese“ eine wesentliche Rolle spielt.

3.1.5.6 Eine effektive Trennmethode der diastereomeren Liganden – Trennung im Multigramm-Maßstab

Eine Trennprozedur konnte im vorliegenden Fall sehr schnell entwickelt werden. Schon bei der ersten Synthese konnte das Lithiumsalz von Bonniequarylcylopentadien **171** nach Metallierung im THF/Hexan-Gemisch als Filtrationsrückstand in erstaunlicher Reinheit gewonnen werden. Tetrahydrofuran selbst kann für die Trennung nicht in Frage kommen, da es ein zu gutes Lösevermögen der Lithiumsalz-Gemische aufweist. Aus diesem Grunde wurden Trennversuche nur mit Diethyletherextraktionen durchgeführt. Das Vorgehen wurde dabei äußerst einfach gestaltet, indem vereinigte Salzgemische in einer Fritte vorgelegt und mehrmals mit Diethylether-Portionen gewaschen wurden. Diese Arbeitsschritte werden am besten in einer Glove-Box durchgeführt, da der Vorgang mehrmals wiederholt werden muß und dadurch die Wahrscheinlichkeit groß ist, Sauerstoff- und Feuchtigkeitsspuren

einzutragen, die zur sofortigen Zersetzung der Salze führen. Diethylether darf keine Spuren von Feuchtigkeit mehr aufweisen (Vortrocknung mit KOH und Destillation über Na/K-Legierung).

untersuchtes Material	Komponente 1 [%]	Komponente 2 [%]	Komponente 3 [%]
Salzgemisch aus Synthese	29,0	28,1	42,9
Rückstand nach fünf Waschvorgängen	9,4	15,9	74,7
Rückstand nach acht Waschvorgängen	1,9	7,2	90,9
Extrakt nach acht Waschvorgängen	50,0	35,9	14,1

Tabelle 37: Anreicherung der Komponente 3-Li im Rückstand nach Waschen mit Diethylether

Das Lithiumsalz des Bonniequarylcylopentadiens **171** reichert sich also rasch im Extraktionsrückstand an. Eine Reinheit von über 90 % ist leicht zu erreichen. Bei den Waschvorgängen verliert man nur wenig des gewünschten Cyclopentadiens. Die Aufreinigung zu 100 % ist nicht gelungen, doch ist ein Reinheitsgrad von mehr als 90 % für den Einsatz für Folgereaktionen ausreichend. Die Reinheit des gewonnenen Salzes muß in jedem Fall neu mittels gaschromatographischer Methoden bestimmt werden. Im Extrakt reichern sich nach etlichen Waschvorgängen außerdem weitere Verbindungen in geringer Menge an, die in ursprünglichen Gaschromatogrammen wegen der geringen Konzentration nicht zu sehen waren.

3.1.5.7 *exo*-Fenchylbromid 180 – Vorstellung einer neuen Synthese

Betrachtet man nun, unter Berücksichtigung der neuen Aspekte zur nahezu quantitativen Abtrennung von Bonniequarylcylopentadienid aus einem Diastereomergemisch, die vorgestellte Ligandsynthese (siehe Kapitel 3.1.5.1), so kann man die Umsetzung von *endo*-Fenchyltosylat mit Cyclopentadienyl-Grignard qualitativ neu beurteilen. Folgende Tabelle enthält Daten über isolierte Ausbeuten an Lithium-Cyclopentadienid-Gemischen und informiert über den Gehalt an dem gewünschten Liganden.

Reinheit des Fenchyltosylats 154	100 %
Reaktionsdauer [h]	120
Isolierte Ausbeute [%]	28,8
Ausbeute an Ligand 1, 2 und 4 [%]	18,3
Ausbeute an Ligand 3 [%] (theoretisch)	10,5

Tabelle 38: Gaschromatographische Untersuchung der Reaktionsprodukte aus der Umsetzung von Fenchyltosylat **154** mit Cyclopentadienylgrignard

Der Tabelle ist zu entnehmen, daß die Ausbeute an dem gewünschten Liganden nicht besonders hoch ist. Um 10 g des entsprechenden Cp-Salzes zu gewinnen, müßten weit über 150 g Fenchyltosylat **154** eingesetzt werden. Obwohl die Trennprozedur durch Waschen mit Diethylether recht effektiv ist, so ist doch zu bemerken, daß nahezu das doppelte an Masse von Ligand 3 der Liganden 1, 2 und 4 durch Waschen abzutrennen wäre. Diese Feststellung gab Anlaß, nach einer Syntheseoptimierung zu suchen.

Nachdem erfolgreich Prozeduren für die Synthese von *exo*-Bornylchlorid **115** und auch *exo*-Bornylbromid **117** durch Umsetzung von den entsprechenden Tosylaten mit Ether-Addukten von Magnesiumhalogeniden gefunden wurden, sollte eine Analogie in der Verfahrensweise zur Herstellung von *exo*-Fenchylbromid **180** manifestiert werden. Zunächst wurde tatsächlich das Bromid auf seine Herstellbarkeit hin und in seinem Reaktionsverhalten getestet, da das entsprechende Chlorid wenig vielversprechend eingestuft wurde. Dessen Auftreten war nämlich schon gaschromatographisch detektiert worden, aber dabei wurde jedoch festgestellt, daß keine nennenswerte Tendenzen zur besonderen Reaktionsfreudigkeit vorlagen (siehe Kapitel 3.1.5.1).

In einem kleinen Probeansatz wurden 1,62 mmol *endo*-Fenchyltosylat **154** mit einem halben Äquivalent Magnesiumdibromid bei milden Bedingungen in der Schmelze für 15 min zur Reaktion gebracht. Das Reaktionsgemisch wurde hydrolysiert und gaschromatographisch untersucht.

Verbindung	Retentionszeit t_R [min]	Anteil [%]
Eliminierungsprodukt	6,1	13,9
Diastereomer 1	13,2	6,1
<i>exo</i> -Fenchylbromid 181 ?	13,6	80

Tabelle 39: Erste Untersuchungen zur Dartellung von *exo*-Fenchylbromid **180**

Offenbar konnte von einer günstigen Produktverteilung ausgegangen werden, auch wenn zu gewissen Anteilen ein zweites Diastereomer des Bromids entstanden war. Es sollte nun getestet werden, inwieweit sich diese Ergebnisse auf größere Ansätze übertragen ließen.

In einer gezielten Umsetzung wurden 20 mmol Magnesiumdibromid-ditetrahydrofuranat mit 40 mmol des Fenchyltosylats **154** bei 85°C im Ölbad geschmolzen. Die liquide Schmelze konnte durch magnetisches Rühren gut durchmischt werden, bis das farblose Reaktionsgemisch nach wenigen Minuten zu einer teigigen Masse erstarrte. An dieser Stelle wurde mit einem Spatel unter gelindem Erwärmen für einige Minuten weiter durchmischt. Das erkaltete Reaktionsgemisch wurde mit Eiswasser versetzt und mit Diethylether verrührt, bis ein klares Zweiphasensystem entstand. Nach der Abtrennung der organischen Phase wurde das Lösemittel am Rotationsverdampfer völlig entfernt, wonach eine flüssige, leicht angedunkelte Phase zurückblieb. Die Aufreinigung erfolgte durch fraktionierende Destillation im Vakuum (0,8 mbar; Siedepunkt 57-59°C). Das gewonnene farblose Destillat wurde per GC und NMR-Spektroskopie untersucht. Das Gaschromatogramm indizierte eine dominante Verbindung mit zwei Verunreinigungen.

Verbindung	t _R [min]	Anteil [%]
Eliminierungsprodukt	6,1	11,4
unbekannte Verbindung	11,6	14,4
ein Fenchylbromid ?	13,2	9,9
<i>exo</i> -Fenchylbromid ?	13,6	64,3

Tabelle 40: Versuch der Synthese von **180** nach Erkenntnissen bei der Bornylchloridsynthese

Eine weitere Feindestillation erlaubte eine nahezu vollständige Entfernung des Eliminierungsproduktes und auch der unbekanntenen Verbindung. Aus dem ursprünglichen Destillationsrückstand, der sich nach Abkühlen verfestigte, konnte durch Kristallisation nicht umgesetztes Fenchyltosylat **154** zurückgewonnen werden. Der Umsatz war also bei der Art der Reaktionsführung nicht vollständig (was aber auch schon bei der Darstellung von *exo*-Bornylchlorid **115** beobachtet wurde). Somit konnte für dieses Experiment eine Gesamtausbeute von 65 % formuliert (und auch isoliert) werden, wobei sich diese Aussage auf die beiden diastereomeren Fenchylbromide bezieht. Gegenüber dem Testansatz in sehr kleinem Maßstab, zeigte sich der größere Ansatz also weniger leistungsfähig.

In der Literatur finden sich nach einer Recherche für dieses Derivat nur drei Einträge, die weder die Darstellung eines *exo*- oder *endo*-Derivates belegen, noch analytische Daten liefern; in einer russischen Zeitschrift wird lediglich die Synthese von *Fenchylbromid* in 36 % Ausbeute beschrieben¹¹⁵. Auf eine Reinheitsangabe wurde verzichtet.

Im ¹H-NMR-Spektrum beobachtet man ein Signal für das Proton, das bei tiefstem Feld in Resonanz tritt, das zu einem Dublett mit sehr kleiner Kopplungskonstante aufspaltet. In *exo*-Fenchylbromid **180** würde man für das *endo*-ständige Proton eigentlich ein Singulett erwarten (wie bei *exo*-Bornylchlorid **115** und -bromid **117**, die lediglich ein dd statt eines ddd als Signalmultiplizität zeigen), da eine ⁴J_{HH}-Kopplung zum nächsten benachbarten Proton aufgrund ungünstiger Geometrie unwahrscheinlich, aber nicht ausgeschlossen ist. Aufgrund des Wertes der Kopplungskonstante muß von einer *long-range*-Kopplung ausgegangen werden.

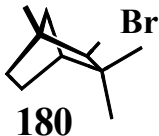
¹ H-NMR-Daten (C ₆ D ₆)		¹³ C-NMR-Daten (CDCl ₃)	
Verschiebung [ppm]	Zuordnung	Verschiebung [ppm]	Zuordnung
3,57	d, ⁴ J _{HH} = 2,4 Hz 1 H, CHBr	76,83	1 C, CHBr
1,83-1,78	m (pdq; 8 Linien), ² J _{HH} = 10,3 Hz, 1 H	50,61 49,74 44,23 41,56 35,74 31,26 26,24 25,50	9 C Käfig
1,55	ps (br), 1 H	21,82	
1,45-1,30	multipletts (11 Linien), 2 H		
1,24-1,15	m, 2H		
1,24 1,18	je s, 3 H, CH ₃	 180	
0,88	d (br), ² J _{HH} = 10,3 Hz, 1 H		
0,81	s, 3 H, CH ₃		

Tabelle 41: NMR-spektroskopische Daten von *exo*-Fenchylbromid **180 (Deuteriochloroform)**

Bei offenkettigen, gesättigten Verbindungen sind solche *long-range*-Kopplungen über vier oder fünf Bindungen meist kleiner als 1 Hz. Man wird sie in einem Protonenspektrum nicht beachten. Bei starren, bicyclischen Verbindungen werden ⁴J_{HH}-Kopplungen größer und können 2 Hz bis 7 Hz, in seltenen Fällen sogar 18 Hz betragen¹¹⁶. Im vorliegenden Falle handelt es sich wahrscheinlich ebenfalls um eine Kopplung über vier Bindungen, allerdings nicht zu einem Proton am Kohlenstoffatom **C6**, sondern dem Proton des Brückenkohlenstoffatoms **C7**.

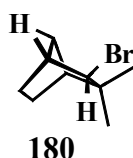


Abbildung 123: Das CHBr-Proton koppelt mit einem Brücken-Proton

Wie in der Abbildung 123 illustriert, kommt lediglich dieses Proton aufgrund seiner Anordnung in einer „W-Position“ zu dem CHBr-Proton in Frage. Im entsprechenden *exo*-Bornylchlorid **115** kann diese Kopplung nicht auftreten, da sich an dieser Stelle eine Methylgruppe befindet.

Das beschriebene Signal kann also als Beleg für die Bindung des Bromids **180** in Position **C2** des Gerüsts angesehen werden, da ansonsten höhere Multiplizitäten zu erwarten wären und man müßte auch $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungen in der Größenordnung von drei bis zehn Hertz finden. Für das Vorhandensein eines *exo*-Derivates kann zum einen das $S_{\text{N}}2$ -Reaktionsgeschehen und die Vergleichbarkeit zur Dartellung von *exo*-Bornylchlorid **115** und –Bromid **117** herangezogen werden. Ein *endo*-Derivat (*endo*-Fenchyltosylat **154**) weist natürlich ebenfalls ein Dublett mit kleiner Kopplungskonstanten auf; hier liegt aber die Kopplung zum Proton des **C6**-Kohlenstoffatoms vor.

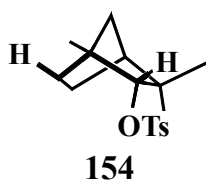


Abbildung 124: Kopplung des CHOTs-Protons im *endo*-Fenchyltosylat **154**

Verbindung	$^3J_{\text{HH}}$ [Hz]	$^3J_{\text{HH}}$ [Hz]	$^4J_{\text{HH}}$ [Hz]
<i>endo</i> -Bornyltosylat 110	9,9 H (C3)	3,8 H (C3)	2,1 H (C6)
<i>exo</i> -Bornylchlorid 115	8,4 H (C3)	4,7 H (C3)	---
<i>exo</i> -Bornylbromid 117	8,5 H (C3)	4,8 H (C3)	---
<i>endo</i> -Fenchyltosylat 154	---	---	1,9 H (C6)
<i>exo</i> -Fenchylbromid 180	---	---	2,4 H (C7)

Tabelle 42: Vergleich von typischen Kopplungskonstanten in Bornyl- und Fenchylderivaten

Einige Signale im Protonenspektrum treten völlig separiert von anderen Signalen auf, so daß im zweidimensionalen-NMR-Spektrum leicht Kopplungspartner von bestimmten Protonen gefunden werden können.

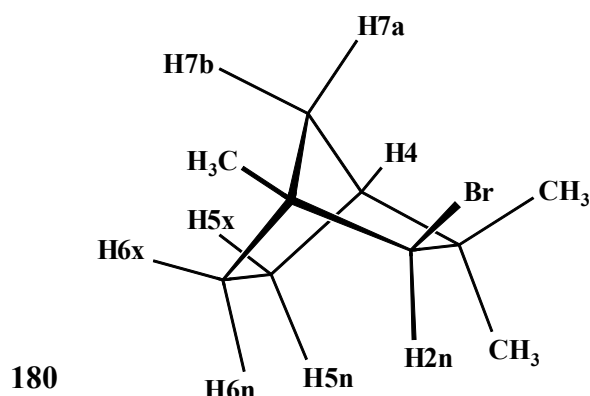


Abbildung 125: Protonenbenennung im Fenchylbromid 180

Das *endo*-konfigurierte Proton **H2n** ($\delta = 3.57$ ppm) erscheint als Dublett mit der Kopplungskonstanten $J = 2.4$ Hz, die aufgrund mangelnder Auflösung des NMR-Spektrums nicht wiedergefunden wird. Nach Studium des zweidimensionalen Spektrums kann jedoch eindeutig eine Kopplung zu dem Proton bei $\delta = 0,88$ ppm festgestellt werden (**H7b**). Dabei handelt es sich um ein Multipllett, dessen Dublett-Part mit großer Kopplungskonstanten gut erkennbar ist. Mit $J = 10,3$ Hz liegt offenbar eine ${}^2J_{\text{HH}}$ -Kopplung vor, die auch im Multipllett-Signal bei $\delta = 1.83-1,78$ ppm zu finden ist (**H7a**, Signal mit acht Linien, *pseudo*-dublettiertes Quartett). Dieses Kopplungsmuster wurde in Übereinstimmung mit dem zweidimensionalen Spektrum festgestellt.

Aufgrund der einfachen Multiplizität bzw. wegen des Vorliegens von nur sehr kleinen Kopplungskonstanten, die weder im ein- noch zweidimensionalen Spektrum aufgelöst sind, kann dem Proton **H4** das Signal bei $\delta = 1,55$ ppm zugeordnet werden. Für das angesprochene Proton werden keine größeren 3J -Kopplungen gefunden. In diesem Fall sind Kopplungen aufgrund der Geometrie des Bicyclus offenbar ungünstig.

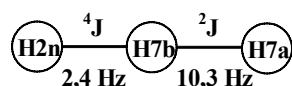


Abbildung 126: Gefundene Kopplungen im Fenchylbromid 180

Die gefundenen Kopplungen unterstützen die Annahme der Struktur von *exo*-Fenchylbromid **180**, insbesondere wegen des Auftretens von nur zwei Kopplungen des Protons **H7b**.

H7b koppelt über zwei Bindungen mit **H7a**, dessen Signalmultiplizität wesentlich komplizierter ist, da hier aufgrund der Geometrie des Käfigs mehrere Kopplungen möglich sind.

Die Darstellung in der Schmelze

Die Leistungsfähigkeit einer Prozedur, die das Arbeiten in der Schmelze vorsieht, ist beispielsweise bei der Darstellung des *exo*-Bornylchlorids **115** eindrucksvoll demonstriert worden. Doch inwieweit lassen sich diese Erfolge auf *exo*-Fenchylbromid **180** übertragen? Die eingangs geschilderten Experimente belegen, daß die Darstellung Unterschiede zur bekannten Prozedur aufweist: es entsteht Eliminierungsprodukt und auch ein zweites Diastereomer. Das Bromid **180** neigt ohnehin mehr zur Eliminierung, als es von einem Chlorid zu erwarten wäre. Aus diesem Grunde sollen nachfolgend dementsprechend einige Ansätze analytisch betrachtet werden. In jedem Fall entsteht bei der Darstellung des Fenchylbromids **180** mindestens ein Eliminierungsprodukt, allerdings nur in geringerem Ausmaß. Die Zusammensetzung des Produktgemisches variiert. Es zeigte sich, daß größere Ansätze mehr Eliminierungsprodukt erbringen.

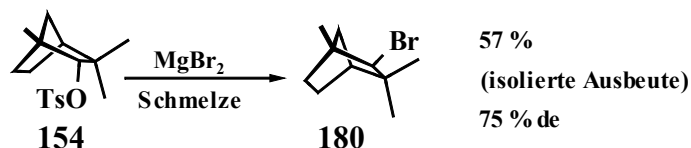


Abbildung 127: Darstellung von **180** in der Schmelze

Die präparative Vorgehensweise erlaubt in jedem Fall die Umsetzung von sehr großen Mengen in kleinen Gefäßen, da bei der Versuchsdurchführung entweder völlig auf Lösemittel verzichtet wurde oder nur eine geringere Menge verwendet wurde. Die Zusammenfassung der Ergebnisse der Versuchsdurchführungen in der Schmelze sind in Tabelle 43 gegeben. Durch erneute Feindestillation läßt sich Fenchylbromid **180** weiter reinigen. Man erreicht mühelos eine Reinheit von über 90 % (Messung per GC: Proben werden pur vermessen), das Diastereomer kann durch Destillation nicht abgetrennt werden. Die Diastereomerenreinheit war in verschiedenen Produkten mit ca. 75 % de anzugeben. Diese Experimente, die im Prinzip von einfacher Natur sind, demonstrieren die Darstellbarkeit eines Fenchylbromid-Gemisches in moderaten Ausbeuten. Es liegt allerdings keine Prozedur zur Reindarstellung vor und damit bestehen wesentliche Unterschiede zur Darstellung des Isobornylchlorids **115**.

Wie in späteren Versuchen vielfach gezeigt, konnten die gewonnenen Produkte aber gut in der Ligandsynthese zum Einsatz gebracht werden.

Ansatzmodalitäten	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3
Fenchyltosylat 154 in g (mmol)	80 (259)	149 (483)	81 (263)
Destillat [g]	45,3	70,0	35,0
davon <i>exo</i> -Fenchyl- bromid 180 [%]	71,3	56,7	85,1
davon weiteres Dia- stereomer [%]	10,3	12,9	13,0
berechnete Ausbeute an 180 in g (mmol) = 57,1 %	32,3 (148)	39,7 (183)	29,8 (137)
zurückgewonnenes Tosylat [g]	10 g	25 g	13 g
Gesamtausbeute 180	65,3 %	45,2 %	62,0 %
Ausbeute der beiden Diastereomere	75,1 %	55,8 %	71,6 %
Durchführung	Schmelze des Gemisches bei 90°C Ölbadtemperatur; 10 min	erst das Tosylat schmelzen, dann MgBr ₂ hinzugeben	wie Versuch 1; Bem.: Destillation über 30 cm Spiegelvigreux

Tabelle 43: Gewonnene Chargen von *exo*-Fenchylbromid **180 nach ersten Versuchen**

Die Darstellung in Toluol-Lösung

Die gewonnenen Erkenntnisse legten nahe, die beschriebenen Versuche bei milderen Bedingungen in einer Lösung von Toluol durchzuführen. Ein einfaches Rührexperiment in 1-molarer Toluol-Lösung lieferte ein verändertes Produktbild, aber nur unzureichenden Umsatz. Es wurde die Entstehung von *exo*-Fenchylbromid **180** in einer Reinheit von 95 % detektiert.

Nahezu vollständiger Umsatz konnte allerdings in einem weiteren Experiment nachgewiesen werden, indem für einige Stunden in 50°C warmem Toluol gerührt wurde. Eine gaschromatographische Untersuchung offenbarte folgenden Befund: Neben 11 % Eliminierungsprodukt konnten 84,2 % des gewünschten Diastereomers von Fenchylbromid **180** nebst 4,8 % eines Weiteren detektiert werden (Diastereomerenreinheit: de = 94,6 %).

Dementsprechend konnte eine deutliche Verbesserung zur Darstellung in der Schmelze festgestellt werden.

Die Diastereomerenreinheit läßt sich durch Reaktionsführung auf die geschilderte Weise also stark beeinflussen, wobei aber die oben geschilderte Reaktion schon ein Optimum an Diastereomerenreinheit ermöglicht. Lediglich die Ausbildung des Eliminierungsproduktes läßt sich noch weiter einschränken, indem man in 1-molarer Toluollösung bei 40-50°C für einige Tage rühren läßt (Reaktionsdauer ist notwendig). Dabei gewinnt man schon nach einer Destillation Fenchylbromid **180** in über 90 % Reinheit. Die Belastung mit Eliminierungsprodukt beträgt ca. 5 %, *exo*-Fenchylbromid **180** liegt in 96,4 % Diastereomerenreinheit vor. Die Durchführung der Reaktion läßt sich im beliebigen Maßstab realisieren. Größere Ansätze erweisen sich oft einfacher, da die nachfolgende Destillation effektiver ist (Bem.: Alle Proben wurden im Gaschromatographen pur vermessen, so daß alle Verunreinigungen detektiert werden konnten; nach eigenen Erfahrungen liegen Gaschromatogramme vor, die in vorzüglicher Weise die Reinheit des Fenchylbromids **180** demonstrieren.).

„Large-Scale“-Variante

Abschließend soll ein Experiment aufgeführt werden, das die Leistungsfähigkeit der Prozedur unterlegt. Dazu wurden 100 g Fenchyltosylat **154** mit einem halben Äquivalent des Magnesiumdibromid-Tetrahydrofuranates in 250 ml Toluol zur Reaktion gebracht. Es war unabdingbar, ein KPG-Rührwerk zum Einsatz zu bringen, da eine gute Durchmischung des Ansatzes Voraussetzung für einen guten Umsatz ist. Man ließ die beigefarbene Suspension bei einer konstanten Ölbadtemperatur von 45°C für sieben Tage rühren und arbeitete anschließend wässrig auf. Toluol konnte in der Wärme am Rotationsverdampfer nahezu vollständig abdestilliert werden, wonach der helle, ölige Rückstand in eine Destillationsapparatur (mit 20 cm Vigreux) überführt wurde. Die Destillation erfolgte fraktionierend, wobei die Hauptfraktion bei einem Druck von 1,6 mbar und 47°C Siedepunkt gewonnen wurde. 59,17 g (273 mmol) farbloses Destillat konnten gesammelt werden, was einer Ausbeute von ca. 87 % entsprach. Einige Gramm Fenchyltosylat **154** konnten aus dem Destillationsrückstand durch Kristallisation zurückgewonnen werden (6 g). Demnach errechnete sich eine Ausbeute von 89,6 %. Das gewonnene Material lag mit einer Reinheit von 90 % (GC-Analyse) vor, wobei sich im wesentlichen Eliminierungsprodukte (ca. 4 %) und Fenchol **155** (3 %) als Verunreinigungen fanden. Die Diastereomerenreinheit beträgt 95 %.

Nach Verarbeitung aller Daten errechnete sich eine effektive Ausbeute für *exo*-Fenchylbromid **180** zu 76,6 %.

Übersteigt der Reinheitsgrad von *exo*-Fenchylbromid einen Wert von ca. 88 %, so kommt es bereits bei Raumtemperatur zur Kristallisation des halogenierten Terpens. Man erhält einen wachsartigen Feststoff, der je nach Reinheitsgrad oberhalb von Raumtemperatur wieder schmilzt.

Zusammenfassung

Durch Umsetzung von Fenchyltosylat **154** mit Magnesiumdibromid in der Schmelze können auf einfache Art und Weise größere Quantitäten an *exo*-Fenchylbromid **180** gewonnen werden. Das Bromid ist dabei stets mit variierenden Anteilen eines Diastereomers belastet, die destillativ nicht abgetrennt werden können. Die Art der Reaktionsführung beeinflusst die Menge an entstehendem Diastereomer des *exo*-Fenchylbromids **180**. Das gewünschte Isomer kann in Ausbeuten bis 65 % bei milden Reaktionsbedingungen isoliert werden, die Ausbeute an beiden Diastereomeren liegt 10 % höher. Das Produktgemisch eignet sich direkt zum Einsatz in der Ligandsynthese (siehe unten).

Zur Reindarstellung von **180** läßt man Magnesiumdibromid mit Fenchyltosylat **154** in konzentrierter Toluollösung bei moderaten Temperaturen für einige Tage rühren.

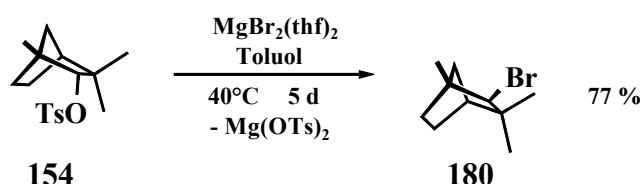


Abbildung 128: Darstellung von *exo*-Fenchylbromid **180** nach der Tosylatmethode

Die Reaktionsdauer ist zwar gegenüber eines Umsatzes in der Schmelze sehr lang, doch ist der Gewinn, den man durch diese Art der Reaktionsführung davonträgt, enorm. Neben guten Ausbeuten konnte die nur spärliche Entstehung von Eliminierungsprodukt verzeichnet werden. Fenchylbromid **180** wird in vorzüglicher Diastereomerenreinheit gewonnen. Die Entstehung von *exo*-Fenchylbromid **180** kann als sensible Reaktion angesehen werden, da auch nur geringfügige Änderungen an der beschriebenen Prozedur zur Verschlechterung der Produktqualität führt. Es soll allerdings angemerkt werden, daß es vermutlich förderlich ist, mehr Toluol zur besseren Durchmischung des breiigen Reaktionsgemisches zu verwenden.

3.1.5.8 Exkurs: Fenchylchlorid 114 und Fenchyliodid

Die Darstellung von Fenchylchlorid ist nicht gelungen. Auch bei der Umsetzung von *endo*-Fenchyltosylat **154** mit Magnesiumdichlorid-tetrahydrofuranat in Toluol oder auch in der Schmelze konnte jeweils nur in schlechten Ausbeuten ein Gemisch dreier halogenerter Derivate erreicht werden (die Retentionszeiten sind identisch mit denen, die bei der Umsetzung von Fenchyltosylat **154** mit CpMgCl detektiert wurden; $t_R = 10.7, 11.0$ sowie 11.9 min).

Fenchyliodid findet in der Literatur keinerlei Erwähnung. Seine Darstellung ist im Rahmen dieser Arbeit zwar nicht bewiesen worden, jedoch sollen an dieser Stelle kurz die gaschromatographischen Befunde nach der Umsetzung von Magnesiumdiiodid mit Fenchyltosylat **154** erläutert werden.

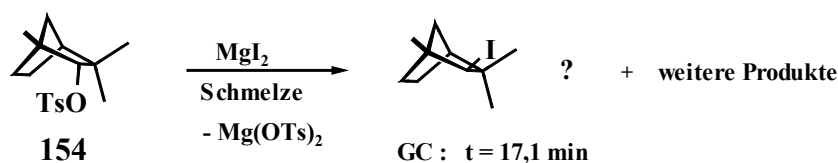


Abbildung 129: Versuch der Darstellung von Fenchyliodid nach der Tosylatmethode

Das Gaschromatogramm zeigt nach der Umsetzung der genannten Edukte in der Schmelze im 85°C heißen Ölbad und kurzer Reaktionszeit sechs neue Verbindungen an, von denen drei dominant sind ($> 85\%$).

Verbindung	t_R [min]	Anteil [%]
Eliminierungsprodukt	6,3	47,1
unbekannte Verbindung	12,1	17,5
<i>exo</i> -Fenchyliodid ?	17,5	35,4

Tabelle 44: GC-Daten als Reaktionskontrolle zum Darstellungsversuch von Fenchyliodid

Bemerkenswert erscheint, daß sehr selektiv nur ein diastereomeres Fenchyliodid zu entstehen scheint. Nach einer wäßrigen Aufarbeitung konnte die Verbindung mit der Retentionszeit $t_R = 17,5$ min destillativ durch fraktionierende Destillation unter vermindertem Druck gewonnen werden. Es handelt sich dabei um eine farblose Flüssigkeit, die nach Stehen im Tageslicht rasch abdunkelt. Ein Reaktionstest mit Cyclopentadienylgrignard in Toluol zeigte keine Produktbildung (Ligand) an; aus diesem Grunde wurden auf diesem Gebiet keine weiteren Nachforschungen angestellt.

3.1.5.9 Ligandsynthese mit *exo*-Fenchylbromid **180**

An dieser Stelle sind etliche Reaktionsvarianten getestet und einer intensiven, analytischen Betrachtung unterzogen worden. Grundsätzlich wurde in verschiedenen stark konzentrierten Toluol-Lösungen gearbeitet. Sehr konzentrierte Ansätze wurden mit Ultraschallunterstützung umgesetzt. Die Ausbeuten der Liganden wurden wiederum als isolierte Lithiumsalze festgestellt, die nach wässriger Aufarbeitung, Metallierung und Waschung erhalten wurden. Die Substanzen waren in jedem Fall Reinsubstanzen; die Ausbeute des Liganden **3** wurde anhand des Gaschromatogramms berechnet. Die Qualität des Fenchylbromids wurde in jedem Fall vor der Reaktion festgestellt; die Aufschlüsselung in „Anteile Diastereomere“ (Diastereomer 1 = *exo*-Fenchylbromid **180** und Diastereomer 2 = unbekannt) ist jeweils gegeben. Unter Reinheit des Fenchylbromids **180** versteht sich die „Verunreinigung“ durch Anteile des Eliminierungsproduktes, die die Reaktion aber nicht wesentlich beeinflusst. Dieser Faktor ist in der Sparte „Konzentration des Fenchylbromids **180** c (Fenchyl-Br)“ allerdings nicht berücksichtigt, kann aber im einzelnen Fall abgeschätzt werden (Bem.: Es wurden Chargen Fenchylbromids **180** unterschiedlicher Reinheit eingesetzt, da zu Beginn der Untersuchungen die Prozedur zur Reindarstellung noch nicht exakt beherrscht wurde.). In manchen Fällen wurde die Reaktionsmischung während der Reaktion zu steif, daher mußte nachträglich noch mit Toluol verdünnt werden (Werte sind in der entsprechenden Tabelle in Klammern angegeben). Die erhaltenen Salze aus einigen Umsetzungen wurden schließlich vereinigt (30,2 g) und durch Behandlung mit ca. 700 ml Diethylether von zwei Diastereomeren befreit. Insgesamt wurden so 12,3 g des reinen Lithiumsalzes (95 % Diastereomerenreinheit) gewonnen. In der folgenden Tabelle sind exemplarisch typische Umsetzungen erfaßt und exakt dokumentiert worden. Die beschriebene Datenvielfalt offenbart zunächst, daß die Ausbeuten großen Schwankungen unterliegen. Doch kann festgestellt werden, daß bei Einhaltung bestimmter Reaktionsbedingungen eine Ausbeute von mindestens 30 % als sicher angenommen werden kann. Die Versuchsreihe hat beispielsweise auch gezeigt, daß Reaktionen ohne Lösemittel (Versuch Nr. 8) zwar zunächst hervorragende Produktverhältnisse liefern, aber keinen Reaktionsfortgang aufgrund Verfestigung zeigen. Füllt man anschließend noch Lösemittel nach und läßt weiter rühren, so erbringt dies nicht den gewünschten Erfolg; möglicherweise kommt es unter den Bedingungen zur Liganddimerisierung (thermische [4+2]-Cycloaddition nach „*Diels-Alder*“).

Versuch Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Fenchyl-X [mmol]	F-Ts 51,9	F-Ts 35	F-Ts 35	F-Ts 136	F-Ts 50	F-Br 47	F-Br 47	F-Br 102	F-Br 66,3	F-Br 66,3	F-Br 57,6	F-Br 48,2
c (Fenchyl-X) [mmol]	1,0	1,4 (0,78)	0,9	2,7 (1,1)	0,8	2,4	4,7	pur	3,3	1,7	1,9	1,1
bei Fenchyl-Br Diast. 1/2 [%]	---	---	---	---	---	1: 78,3 2: 14,3	1: 78,3 2: 14,3	1: 70,1 2: 10,3	1: 53,6 2: 12,2	1: 53,6 2: 12,2	1: 17,9 2: 66,0	1: 17,9 2: 66,0
Toluol [ml]	50	25 + 20	40	50 + 70	60	20	10	---	20	40	30	45
Reinheit – gesamt [%] Fenchyl-X	100	100	100	100	100	92,6	92,6	80,4	68,6	68,6	83,9	83,9
Reaktionszeit [h]	120	24	24	48	21	24	28	25	24	48	27	20
Bedingungen	RT, 1h 70°C	RT	RT	RT	RT	RT; US	RT; US	30°C	24°C	24°C	24°C	20°C; US
Ausbeute [g] (bzw. mmol)	3,0 (14,4)	1,0 (4,8)	0,9 (4,3)	5,3 (25,4)	2,0 (9,6)	4,68 (22,4)	3,4 (16,3)	2,4 (11,5)	3,4 (16,4)	3,6 (17,3)	3,64 (17,5)	2,6 (12,5)
Ausbeute [%]	28,8	13,2	13,0	18,8	19,2	47,6	34,6	11,3	24,7	26,1	26,1	25,9
Ausbeute an 3 [%]	10,6	5,7	---	7,3	8,0	23,0	16,5	---	14,9	14,3	17,4	15,5
Bemerkungen	RT = 20°C; Ansätze haben sich zu Anfang selbst erwärmt (ca. 40°C), sind dann wieder abgekühlt					US-Bad wurde gekühlt		Nach 22 h +Toluol				

Tabelle 45: Versuchsreihe zur Ligandsynthese unter verschiedenen Bedingungen

Allgemein kann beschrieben werden, daß die Ausbeuten bei der Umsetzung des Tosylats zwischen 13 bis 30 % liegen, während man durch Reaktionsführung mit Fenchylbromid 25 bis 50 % an Ausbeute isolieren kann. Zudem kann man ein günstigeres Verhältnis der Liganden bei Umsetzung des Fenchylbromids **180** vermerken. Die Anteile des Liganden 3 sind dann am höchsten. Sie schwanken zwischen 48 und 60 %, was eine spätere Aufarbeitung gegenüber Präparaten mit einem Gehalt von 41 bis 43 % erleichtert.

Zusammenfassend muß für die Synthese der Fenchylcyclopentadiene mit *endo*-Fenchyltosylat **154** festgehalten werden, daß eine längere Reaktionszeit von einigen Tagen eingehalten werden muß, um in ca. 30 % Ausbeute die Fenchylcyclopentadiene gewinnen zu können. Etwa ein Drittel der erhaltenen Masse entspricht dem Anteil des gewinnbaren Ligandmaterials an Bonniequarylcyclopentadien **171**.

Edukt Fen-X	Versuch Nr.	Ligand 1 [%]	Ligand 2 [%]	Ligand 3 [%]
Fen-Ts	1	32,6	26,0	41,4
Fen-Ts	2	24,1	32,7	43,2
Fen-Ts	4	31,4	27,3	41,3
Fen-Ts	5	29,7	27,5	42,8
Fen-Br	6	23,6	28,4	48,2
Fen-Br	7	24,7	27,8	47,5
Fen-Br	9	19,8	19,8	60,4
Fen-Br	10	22,6	22,7	54,7
Fen-Br	11	16,6	26,2	57,2
Fen-Br	12	16,7	23,6	59,7

Tabelle 46: Zusammensetzung des Ligandgemisches aus den Umsetzungen 1-10 (siehe Tabelle 45)

Unter der Voraussetzung, daß Fenchylbromid **180** effektiv gewonnen wird, muß die Reaktion des Bromids mit Cyclopentadienyl-Grignard in etwa 2,5-molarer Lösung in Toluol unbedingt der vergleichbaren Tosylatumsetzung vorgezogen werden. Auch wenn der Einfluß der Reinheit des gewonnenen Fenchylbromids **180** auf Ausbeute und Zusammensetzung des Produktgemisches nicht genau abgeschätzt werden kann, so ist die reinere Fraktion vorzuziehen, da dann die Konzentration besser abgeschätzt werden kann. Die optimale Reaktionstemperatur liegt bei 20°C.

3.2 Neue optisch aktive Komplexe

3.2.1 Bonniequarylcylopentadienyl-pentamethylcylopentadienyl-titandichlorid 181

Synthese und allgemeine Eigenschaften

Äquimolare Mengen an Pentamethylcylopentadienyl-Titantrichlorid und optisch aktives Lithiumcylopentadienid werden in Toluol vorgelegt und für 2 Tage zum Rückfluß erhitzt. Die erhaltene rotbraune Suspension wird zur Trockene eingengt und mit Pentan extrahiert. Einengen und Kühlen auf -30°C liefert mikrokristallines Material in 70,8 % Ausbeute. Das so gewonnene Komplexmaterial ist nochmals umzukristallisieren, da noch keine genügende Reinheit vorliegt.

Es wurde auch ein Komplexierungsversuch in Tetrahydrofuran unternommen. Dabei wurden die Startmaterialien in THF für zwei Tage gerührt. Dabei kam es zur Abdunkelung der Reaktionslösung. Zur Aufarbeitung wurde wieder zur Trockene eingengt und mit n-Pentan extrahiert. Eine Kristallisation erfolgte aus einer heißgesättigten Lösung des teilweise öligen bzw. pulverigen Extraktes in Diethylether bei -30°C . Das so gewonnene Kristallisat (quaderförmige Kriställchen) konnte verworfen werden, da es sich um Pentamethylcylopentadienyl-Titantrichlorid handelte (NMR-Untersuchung). Eine weitere Kristallisation aus der Mutterlauge schließlich lieferte den gewünschten Komplex in mäßiger Ausbeute. Offenbar kam es bei dieser Art der Reaktionsführung nicht zur vollständigen Umsetzung der Edukte.

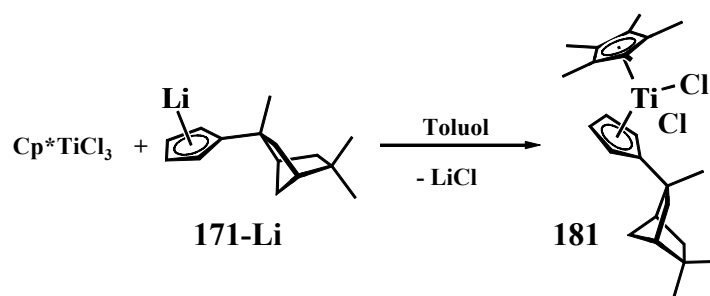


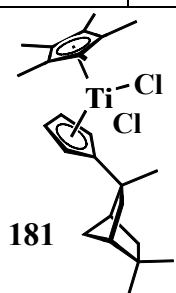
Abbildung 130: Synthese des Titan-Komplexes 181

Der Komplex ist im kristallinen Zustand von intensiv roter Farbe und bildet tief-weinrote Lösungsfarben aus. Er hat gute bis sehr gute Löseeigenschaften in allen gängigen Solventien. Die Titanverbindung läßt sich ohne Zersetzung schmelzen, wobei der Schmelzpunkt bei 173° - 175°C liegt.

Spektroskopische Eigenschaften

Im Protonenspektrum des Komplexes **181** erkennt man Signale in zwei verschiedenen Verschiebungsbereichen. Die Tieffeldresonanzen sind den Cyclopentadienylprotonen zuzuordnen, während alle verbleibenden Protonen in einem Bereich von $\delta = 2,5$ ppm bis $\delta = 0,9$ ppm erscheinen.

¹ H-NMR-Daten von 181 in C ₆ D ₆		¹³ C-NMR-Daten CDCl ₃	
Verschiebung [ppm]	Zuordnung	Verschiebung [ppm]	Zuordnung
6,26 6,07 5,68 5,34	pq, ABCD je 1H, Ring-CH	153,60	Ring-C-Alkyl
		133,95	C ₅ (CH ₃) ₅
2,44	dd, J = 4,7 Hz, J = 14,1 Hz, 1H	120,88 118,69 116,46 112,72	4 C, Ring-CH
2,02	d(br), J = 4,1 Hz, 1H		
1,95	dd, J = 2,6 Hz, J = 14,1 Hz, 1H	52,22 49,74 43,02 39,34 38,13 36,82 36,17 32,04 25,30 23,84	Käfig-C
1,78	s, 15 H, C ₅ (CH ₃) ₅		
1,76	s, 3H, CH ₃		
1,77-1,74	m, 1H		
1,69-1,63	m, 2H	13,31	C ₅ (CH ₃) ₅
1,55-1,52	m (pd), 1H		
1,15-1,11	m, 1H		
1,03 0,94	je s, 3H, CH ₃		



181

Tabelle 47: NMR-spektroskopische Daten von 181

Im Bereich von $\delta = 6,3$ ppm bis $\delta = 5,3$ ppm (Tieffeldbereich) detektiert man vier voneinander separierte Signale mit dem Integral von je einem Proton. Alle Protonen des Cyclopentadienylringes sind durch die C₁-symmetrischen Eigenschaften des Substituenten am Ring chemisch verschieden und haben daher auch unterschiedliche chemische Verschiebungen. Alle Signale besitzen ein Aussehen, welches an eine Quartettstruktur erinnert.

Die jeweils auftretenden vier Linien pro Signal haben einen ungefähren Abstand von $\Delta\nu = 2,4$ Hz. Größere Kopplungskonstanten werden nicht detektiert. Da alle diskutierten Protonen ähnliche chemische Verschiebungen haben und alle damit chemisch inäquivalent sind, spricht man von einem ABCD-Spinsystem.

Im Hochfeldbereich finden sich zehn Signale, wobei die Tiefstfeldresonanz bei $\delta = 2,44$ ppm registriert wird. Es ist ein Signal mit vier Linien, dem man zwei Kopplungskonstanten entnehmen kann. Die größere Kopplungskonstante kann mit $J = 14,1$ Hz angegeben werden und liegt damit im Bereich einer Kopplung über zwei Bindungen. Eine kleinere Kopplungskonstante berechnet sich zu $J = 4,7$ Hz. Das angesprochene Signalaussehen resultiert aus der Kopplung eines Käfigprotons mit zwei weiteren Käfigprotonen. Diese Protonen bilden zusammen mit einem weiteren Proton ein Spinsystem. Man könnte von einem AMX-Spinsystem sprechen, wobei diese Formulierung nicht exakt wäre, da noch weitere Protonenkopplungen mit diesem Spinsystem verknüpft sind, die aufgrund von überlagerten Signalen hier nicht diskutiert werden können. Prinzipiell kann das Spektrum aber nach 1. Ordnung interpretiert werden. (Bem.: a) Alle Signale dieses Spinsystems sind im Verschiebungsbereich hinreichend weit voneinander entfernt, so daß die Differenzen aller Signalfrequenzen groß gegenüber dem Betrag der Kopplungskonstanten sind. b) Der „M-Teil“ des Spinsystems ist bei $\delta = 1,94$ ppm zu finden, während der „X-Teil“ in einem Multiplett untergeht; jenes Proton ist in weitere Kopplungen involviert.)

Die gefundene größere Kopplungskonstante von $J = 14,1$ Hz findet sich bei dem Signal bei $\delta = 1,94$ ppm wieder, welches noch eine *long-range*-Kopplung von $J = 2,6$ Hz aufweist. Diese kleinere Kopplung wird im Spektrum nicht wiedergefunden. Das dazugehörige Signal ist verdeckt (z.B. $\delta = 1,77$ ppm; Signal verschwindet im Signal der 15 Pentamethylcyclopentadienyl-Protonen) oder in einem Multiplett unkenntlich (Multiplett bei $\delta = 1,65$ ppm; Integral: zwei Protonen). Weitere Signale sind verbreitert und zeigen neben versteckten Kopplungen nur noch Kopplungen mit größeren Kopplungskonstanten (z.B.: $\delta = 1,53$ ppm; verbreitertes Dublett mit $J = 9,7$ Hz; tatsächliches Signal ist wahrscheinlich ein Dublett von Dubletts). Das Signal bei $\delta = 2,02$ ppm hat ein besonderes Aussehen: Es zeigt nur eine Dublettstruktur mit kleiner Kopplungskonstanten von $J = 4,1$ Hz. Das Integral zeigt ein Proton an. Offenbar koppelt das Proton mit dieser Resonanz nur mit *einem* weiteren Proton.

Man findet demnach in diesem Spektrum also eine Kopplungsreihe, die in diesem Fall allerdings nicht weit zu verfolgen ist. Das heißt, ein Proton koppelt mit dem nächsten, dieses wiederum mit einem weiteren, welches schließlich wieder einen zusätzlichen Kopplungspartner findet und so weiter. Alle solchen Signale besitzen vier Linien. Schließlich wird ein „Kopplungsende“ erreicht, welches durch ein Signal mit zwei Linien angedeutet wird. Diese Idee soll anhand des Spektrums von Komplex **182** verfolgt werden, da in diesem Fall ein Spektrum mit gut separierten Signalen vorlag und zweidimensionale Spektroskopie betrieben wurde.

Die im Käfig auftretenden Methylgruppen treten als Singulets in Resonanz, sind also alle an quartären Kohlenstoffatomen gebunden. Das Signal für die Protonen des Pentamethylcyclopentadienylliganden findet sich bei $\delta = 1,78$ ppm.

Kristallstruktur

Zur Röntgenstruktur taugliche Kristalle können durch Abdampfen einer Toluol-Lösung erhalten werden. Das Metallocen kristallisiert in der azentrischen Raumgruppe $P2_1$. Die Cyclopentadienyl-Zentroidabstände der beiden Ringe zum Metallzentrum sind nahezu identisch ($d(\text{Cp}^*_{\text{cent}}-\text{Ti}) = 2,110$ bzw. $2,094 \text{ \AA}$). Sie schließen einen Winkel von $125,8^\circ$ ein. Der Diederwinkel zwischen den Cyclopentadienyleinheiten beträgt $54,2^\circ$.

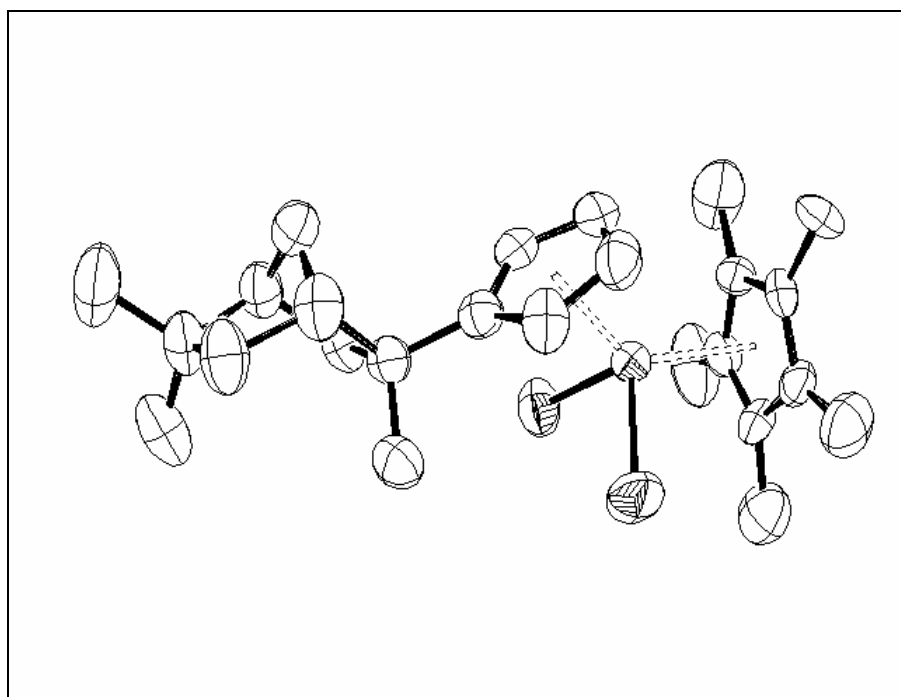


Abbildung 131: ORTEP-Plot des optisch aktiven Titanocens **181**

Das Titanzentrum und die beiden Chloratome spannen eine Ebene auf, die in leicht unterschiedlichen Winkeln zu den beiden Cyclopentadienylingen hin orientiert ist. Die Neigung des chiral substituierten Rings zu der formulierten Ebene beträgt 26° , während der Pentamethylcyclopentadienyling mit $28,2^\circ$ etwas stärker geneigt ist. Die beiden Verbindungslinien des Titanatoms zu den jeweiligen Chloratomen schließen einen Winkel von $97,9^\circ$ ein. Folgende Tabelle gibt weitere Winkel an, wobei RN1 die Ringnormale des CpR*-Ringes und RN2 die Ringnormale des Cp*-Ringes seien.

Linien	Winkel
RN1-(Ti-Cl1)	$71,4^\circ$
RN1-(Ti-Cl2)	$72,4^\circ$
RN2-(Ti-Cl1)	$74,1^\circ$
RN2-(Ti-Cl2)	$72,6^\circ$

Tabelle 48: Winkel zwischen den Ringnormalen und den Titan-Chlor-Bindungen

In der folgenden Darstellung ist die Frontalansicht des optisch aktiven Titanocens im Kristall gegeben.

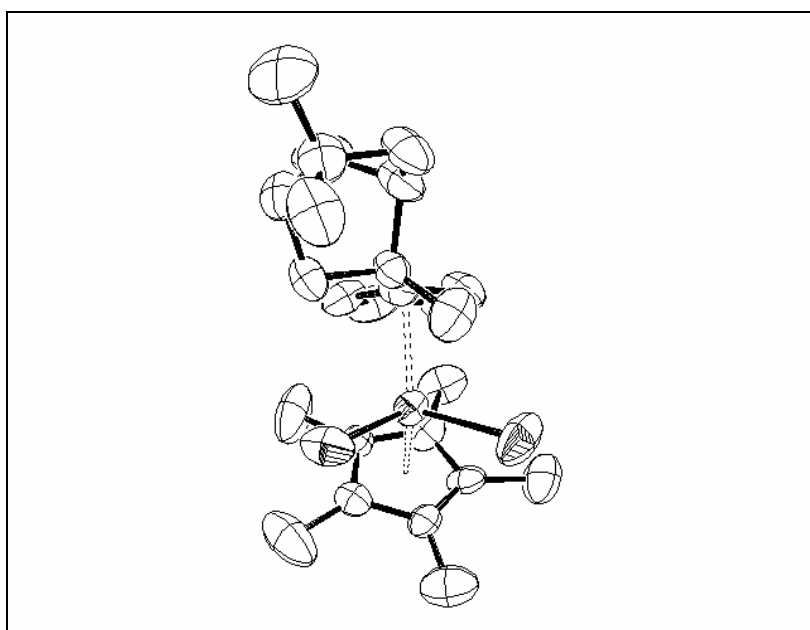


Abbildung 132: Frontalansicht des Titanocens zur Beurteilung der Orientierung des Käfigs

Dabei ist die Molekülorientierung so gewählt worden, daß der den optisch aktiven Substituenten tragende Cyclopentadienyling sich senkrecht zur Papierebene befindet und der Käfigsubstituent aus der Papierebene herausragt. Die Bindung Cp_{Zentroid} (Cp^{R*})-Titan kommt in der Ebene zu liegen.

In dieser Darstellung ist die Asymmetrie der beiden Halbräume „links bzw. rechts des Titanzentrums“ zu erkennen. Der Käfigsubstituent orientiert sich so, daß sein größter sterischer Aufwand oberhalb des Metallocens selbst zu finden ist. Dabei wird eine Einstellung gewählt, bei der die einzelstehende Methylgruppe des quartären Käfig-Kohlenstoffatoms zum Metallzentrum bzw. zu der Ebene hinragt, die von den Chloratomen und dem Titanatom aufgespannt wird. Dabei beansprucht die Methylgruppe Raumangebot lediglich in einem der beiden Halbräume.

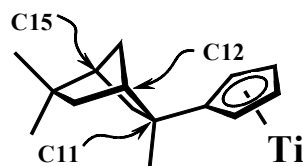


Abbildung 133: Der Metallocenausschnitt zeigt die stereogenen Zentren des Käfigs

Die Entfernung der genannten Methylgruppe zum Titan-Zentralatom beträgt 3,937 Å (Abstand zu den beiden Chloratomen: 3,483 Å bzw. 3,694 Å). Das C11-Kohlenstoffatom des Käfigs ist (R)-konfiguriert. Die beiden anderen stereogenen Zentren sind (S)-konfiguriert.

3.2.2 Bonniequaryl-cyclopentadienyl-cyclopentadienyl-zirkoniumdichlorid 182

Synthese und allgemeine Eigenschaften

Die Synthese erfolgte durch Rühren der Ausgangsmaterialien in Toluol unter Rückfluß. Nach Beendigung der Reaktion (12 h) wird das Lösungsmittel entfernt und man erhält einen pulverigen, grasgrünen Rückstand.

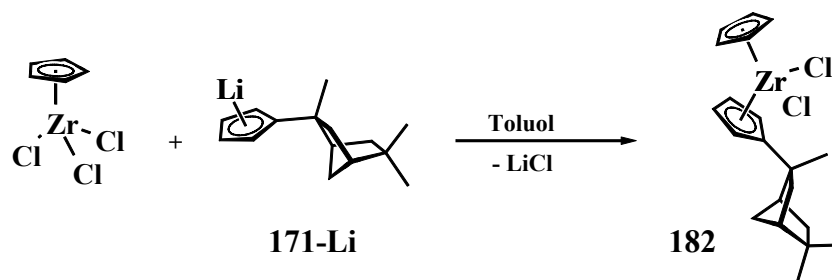


Abbildung 134: Synthese von Zirkonium-Komplex 182

Der Komplex **182** kann aus dem erhaltenen Rückstand direkt durch Sublimation gewonnen werden. Bei einer Ölbadtemperatur von 130°C und einem Vakuum von 10^{-3} mbar kann das Zirkonocendichlorid in 30,8 % Ausbeute isoliert werden. Bei höheren Temperaturen kommt es zur Abdunkelung des Materials. Es ist von beiger Farbe und hat eine pulvrige Konsistenz. Eine in eine Ampulle abgeschmolzene Probe kann durch mehrtägiges Tempern in einem auf 110°C erhitztes Sandbad zur Kristallisation gebracht werden. Man erhält allerdings stark verwachsenes Material. Die kristallinen Abscheidungen sind farblos.

Spektroskopische Eigenschaften

Im ^{13}C -NMR-Spektrum detektiert man wie erwartet 16 Signale. Das Tieffeldsignal bei $\delta = 147,83$ ppm kann dem substituierten Kohlenstoffatom des chiralen Cp-Ringes zugeordnet werden. Die Resonanz bei $\delta = 116,32$ ppm stammt von den fünf C-Atomen des Cyclopentadienylringes. Für die unsubstituierten C-Atome des chiralen Cyclopentadienyl-Liganden registriert man vier Signale. Die verbleibenden Resonanzen können den Käfig-C-Atomen zugeordnet werden.

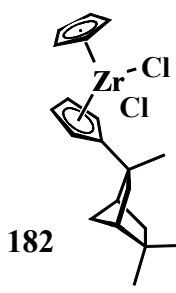
^1H -NMR-Daten von 182 in CD_2Cl_2		^{13}C -NMR-Daten CD_2Cl_2	
Verschiebung [ppm]	Zuordnung	Verschiebung [ppm]	Zuordnung
6,47	s, 5H, Cp-Ring	147,83	Ring-C-Alkyl
6,47-6,41	m, 3H, Ring-CH	116,32	5 C, Cp-Ring
6,26	m, 1H, Ring-CH	116,37 115,58 115,11 111,93	je 1 C, Ring-CH
2,09	dd, $J_{\text{HH}} = 4,7$ Hz $J_{\text{HH}} = 13,8$ Hz, 1H	52,52 50,04	Käfig-C
1,92	s (br); 1H	42,58 39,62	
1,78	s (br); 1H	38,62 37,24	
1,69	dd, $J_{\text{HH}} = 2,5$ Hz $J_{\text{HH}} = 13,8$ Hz, 1H	36,46 32,09	
1,58	dd, $J_{\text{HH}} = 2,5$ Hz $J_{\text{HH}} = 13,1$ Hz, 1H	25,51 25,22	
1,55-1,51	m, 2H		
1,42	s, 3H, CH_3		
1,20	dd, $J_{\text{HH}} = 4,7$ Hz $J_{\text{HH}} = 13,1$ Hz, 1H		
1,07 0,96	je s, 3H, CH_3		

Tabelle 49: NMR-spektroskopische Daten von **182**

Im Protonenspektrum detektiert man für das Kohlenstoffgerüst des Käfigsubstituenten separierte Signale im Bereich von $\delta = 2,09$ ppm bis 1,20 ppm mit dem jeweiligen Integral von einem Proton. Die Methylgruppen des Bicyclus treten als Singulets in Resonanz und sind bei $\delta = 1,42$ ppm sowie 1,07 ppm und 0,96 ppm zu finden. Alle Cyclopentadienylprotonen treten in einem Verschiebungsbereich von $\delta = 6,47$ ppm bis $\delta = 6,26$ ppm auf.

Von besonderem Interesse erscheint das Studium des Kopplungsmusters im bicyclischen Substituenten. Vier Signale weisen die Struktur eines dublettierten Dubletts auf. Jeweils zwei dieser Signale bilden demnach ein AX-Spinsystem.

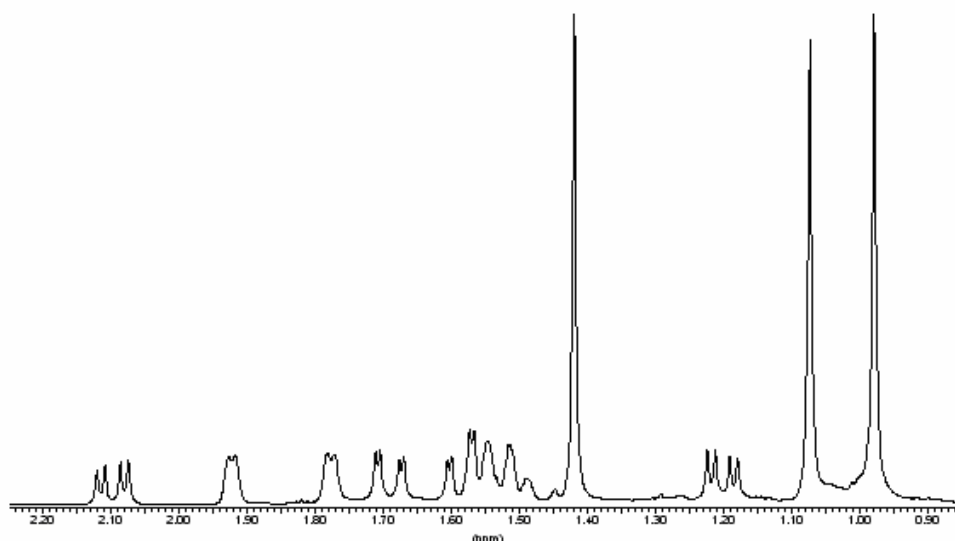


Abbildung 135: Ausschnitt aus dem Protonenspektrum; Abbildung der Resonanzen der Käfigprotonen

Für das Signal bei tiefstem Feld ($\delta = 2,09$ ppm) lassen sich die Kopplungskonstanten von $J = 4,7$ Hz und $J = 13,8$ Hz berechnen. Mit Hilfe eines zweidimensionalen Spektrums läßt sich eine Kopplung zu dem Proton mit der chemischen Verschiebung von $\delta = 1,69$ ppm feststellen. In diesem Spinsystem (dd; zweites Proton des AX-Spinsystem) findet sich auch die Kopplungskonstante von $\delta = 13,8$ Hz wieder. Die beiden diskutierten Signale sollten von einer Methylengruppierung des Käfigs stammen. Aufgrund ihres Betrages sollte die Kopplungskonstante von $J = 13,8$ Hz eine Kopplung über zwei Bindungen darstellen (${}^2J_{\text{HH}}$). Das Proton bei $\delta = 1,69$ ppm koppelt über mehrere Bindungen mit einem weiteren Proton bei $\delta = 1,58$ ppm (ebenfalls dd; $J = 2,6$ Hz). Die geringe Größe der Kopplungskonstanten läßt auf eine Kopplung über vier Bindungen schließen (${}^4J_{\text{HH}}$). Schließlich detektiert man die kopplungsbedingte Verbindung zu einem weiteren Signal ($\delta = 1,20$ ppm). Es handelt sich ebenfalls um ein Signal mit definierter, gut aufgelöster Multiplizität von vier Linien gleicher Intensität. Die entsprechende Konstante beträgt $J = 12,9$ Hz und ist somit wiederum im Bereich einer ${}^2J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten anzusiedeln.

(Bem.: Für einen Vergleich von typischen Kopplungskonstanten im Terpenkäfig siehe z.B.⁷⁰; der dort diskutierte Isobornylkäfig weist $^3J_{\text{HH}}$ -Konstanten von $J = 4,7$ Hz bis $8,4$ Hz auf; eine $^2J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante wird mit $J = 13,8$ Hz angegeben; weitere Vergleiche auch unter⁷⁴) Die besprochenen Signale stammen also von Protonen einer Methylengruppe. Folgendes Schema faßt die geschilderten Zusammenhänge zusammen.

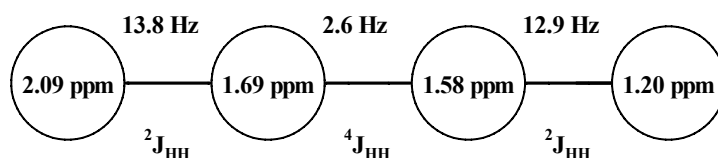


Abbildung 136: Signale von vier Käfigprotonen und deren Kopplungen im Substituenten von 182

Die verbleibenden Signale weisen ein völlig anderes Aussehen auf. Bei $\delta = 1,92$ ppm (1H) und $\delta = 1,77$ ppm (ebenfalls 1H) detektiert man schlecht aufgelöste Dubletts in einem Abstand von 60 Hz, die leicht verbreitert sind. Beide Resonanzen besitzen identisches Aussehen und weisen offenbar lediglich eine kleinere Kopplung in der Größenordnung um 4 Hz auf. Eine etwaige $^2J_{\text{HH}}$ -Kopplung im typischen Bereich wird nicht gefunden. Über das zweidimensionale Spektrum lassen sich in einfacher Weise eindeutig Kopplungen zuweisen: die beiden Protonen mit den angesprochenen Resonanzen selbst zeigen untereinander keine Kopplungen, vielmehr lassen sich Kopplungen zu den oben bereits erwähnten Protonen feststellen. Das Proton mit dem Dublett bei $\delta = 1,92$ ppm koppelt mit dem Proton der Verschiebung $\delta = 1,20$ ppm, während das Proton bei $\delta = 1,77$ ppm mit dem Tieffeldsignal bei $\delta = 2,09$ ppm in Verbindung steht. Aus den gut aufgelösten Signalen bei $\delta = 2,09$ ppm und $\delta = 1,20$ ppm lassen sich die entsprechenden Kopplungskonstanten entnehmen. Sie betragen in beiden Fällen $J = 4,7$ Hz und sind betragsmäßig somit wesentlich kleiner, als man für eine Kopplung über zwei Bindungen erwarten würde bzw. etwas größer im Vergleich zu einer etwaigen $^4J_{\text{HH}}$ -Kopplung. Das vorherige Kopplungsschema läßt sich demnach ergänzen.

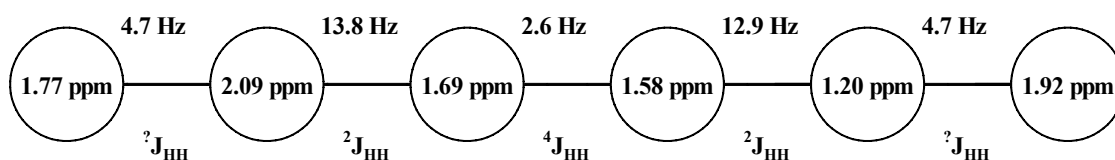


Abbildung 137: Kopplungsreihe im Terpenkäfig am Zirkoniumkomplex 182

Eine letzte Signalgruppe findet sich in dem Bereich von $\delta = 1,59$ ppm bis $1,53$ ppm. Die Integration zeigt zwei Protonen an. Die beiden Pseudosinguletts weisen lediglich kleinste Aufspaltungen auf.

Im zweidimensionalen Spektrum kann lediglich eine Kopplung der beiden Protonen untereinander festgestellt werden. Dabei muß es sich offenbar um eine Kopplung über zwei Bindungen handeln, die sich wohl über den Abstand der beiden Signale von etwa 11,6 Hz wiederfinden läßt. Es handelt sich also um Protonen, die sehr ähnliche chemische Verschiebungen aufweisen und nur miteinander koppeln. Fernkopplungen können aus dem vorliegenden Spektrum nicht entnommen werden.

Die eben beschriebenen Signale können nur von einer Methylengruppe im Käfig stammen. Somit ergibt sich für das gesamte Signal- und Kopplungsmuster, daß ein Käfig vorliegen muß, der drei nicht benachbarte Methylengruppen besitzt. Dies kann aus dem konsequenten Fehlen von Kopplungen über drei Bindungen bei diesen Signalen geschlossen werden. Eine dieser Methylengruppen besitzt Protonen, die nur untereinander koppeln (möglicherweise fallen Fernkopplungen weg bzw. werden nicht detektierbar klein aufgrund lokaler Geometrie; beispielsweise könnte eine Nachbargruppe der angesprochenen Methylengruppe mit ihrem quartären Kohlenstoffatom aufgrund eines Schereneffektes die Geometrie für die Kopplungen ungünstig verändern). Zwei Signale weisen nur kleinere Kopplungen auf von jeweils $J = 4,7$ Hz. Die Größe der Kopplungskonstanten läßt auf eine Kopplung über drei Bindungen schließen. Aufgrund des Fehlens von größeren Kopplungen kann es sich nur um Brückenkopfprotonen handeln.

Eine exakte Zuordnung der einzelnen Protonen kann nicht getroffen werden, da es keine Anhaltspunkte für die chemische Verschiebung irgendeines Protons gibt. Im folgenden soll daher lediglich ein Vorschlag unterbreitet werden.

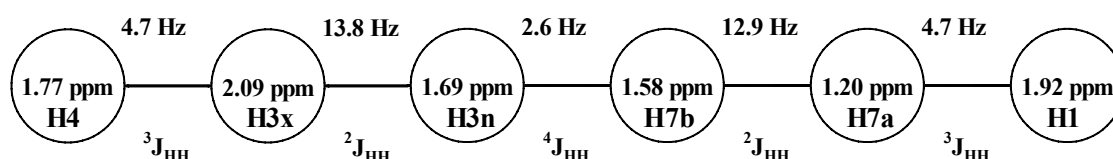
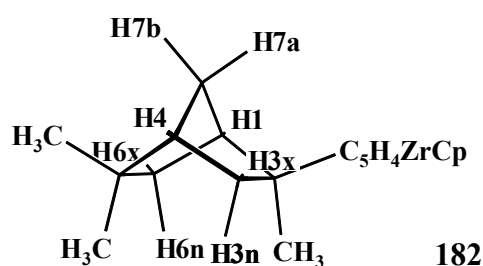


Abbildung 138: Mögliche Protonenzuordnung

Die Interpretation des Protonen-NMR-Spektrums von **182** unterstützt die Strukturannahme des Bonniequarylkäfigs, der zwei Brückenkopfprotonen und nur nichtbenachbarte Methylengruppen besitzt. Bemerkenswert erscheint, daß die Protonen *einer* Methylengruppe nur untereinander koppeln (im aufgezeigten Vorschlag **H6x** und **H6n**).

Massenspektrometrische Untersuchung

Im wesentlichen ist kein verwertbares Massenspektrum erhalten worden. Weder der Molekülpeak noch weitere metallhaltige Fragmente wurden detektiert. Mit einer Intensität von $I = 7,53 \%$ findet man einen Massenpeak mit $amu = 202$, was im Prinzip dem chiralen Cyclopentadien entspricht. Man findet auch den Massenpeak mit der entsprechend verdoppelten Masse $amu = 404$ mit deutlich höherer Intensität von $I = 64,96 \%$. Der Peak würde dem Liganddimeren, also dem Diels Alder-Produkt aus zwei Ligandeneinheiten entsprechen. Entsprechend findet sich auch ein Peak für ein Molekül aus der Kombination „Cyclopentadien und substituiertes Cyclopentadien“ mit $amu = 268$ ($I = 13,41 \%$).

3.2.3 Isocamphylcyclopentadienyl-cyclopentadienyl-zirkoniumdichlorid **183**

Synthese und allgemeine Eigenschaften

Gleiche Stoffmengen an Cyclopentadienyl-zirkoniumtrichlorid und **123-Li** werden durch 24-stündiges Rühren unter Rückfluß in Toluol zur Reaktion gebracht. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel, kann den dunkelgrünen Rückstand wäßrig aufarbeiten (Versetzen mit Wasser und Extraktion mit Chloroform) und das erhaltene Pulver durch Sublimation reinigen. Eine Sublimation des zur Trockene eingengten Reaktionsansatzes ist ebenfalls möglich. Eine Reaktionsführung in Diethylether ist ebenfalls möglich.

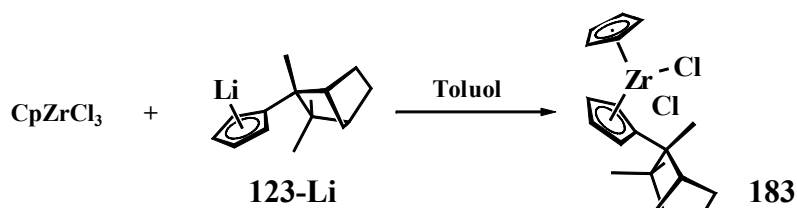


Abbildung 139: Synthese des Zirkoniumkomplexes **183**

In jedem Falle kann elfenbeinfarbenes Sublimat gewonnen werden. Die Ausbeute beträgt ca. 35 %. Von dem Komplex **183** konnte auch ein optischer Drehwert festgestellt werden.

$$[\alpha]^{20} = -24,7 ; c = 1 ; \text{Methylenchlorid}$$

Tabelle 50: Experimentell ermittelter Drehwert von 183

Spektroskopische Eigenschaften

Dem Protonenspektrum von **183** kann man im wesentlichen keine Kopplungskonstanten entnehmen, da alle Signale entweder verbreitert sind oder Multipllettcharakter haben. Im Bereich der Cyclopentadienylprotonen des substituierten Ringes findet man vier Signale im Rahmen eines ABCD-Spinsystems. Sie weisen alle das Aussehen eines Quartetts mit kleiner Kopplungskonstante auf (pseudoquartett). Bei $\delta = 6,44$ ppm treten die Protonen des unsubstituierten Cyclopentadienylringes in Resonanz. Alle weiteren Protonen sind im Verschiebungsbereich von $\delta = 1,98$ bis $0,36$ ppm zu finden.

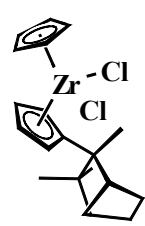
¹ H-NMR-Daten von 183 in CDCl ₃		¹³ C-NMR-Daten CDCl ₃	
Verschiebung [ppm]	Zuordnung	Verschiebung [ppm]	Zuordnung
6,60 6,47	je m (pq),	147,33	Ring-C-Alkyl
6,31 6,07	1 H, Cp ^{R*} -H	115,56	4 C,
6,44	s, 5 H, Cp-H	114,99 110,00	Ring-CH
1,98	d (br); J = 10,1 Hz, 1 H	52,23 49,63 42,28 39,43 38,28 36,99 36,20 32,03 25,39 24,91	Käfig-C
1,78	s (br), 1 H		
1,62-1,54	m, 1 H		
1,39-1,32	m, 2 H		
1,22	m (2 Linien; d = 10,3 Hz); 1 H		
1,20	s, 3 H, CH ₃		
0,95	s, 3 H, CH ₃		
0,77	m (2 Linien; d = 22,3 Hz); 2 H		
0,36	s, 3 H, CH ₃		

Tabelle 51 NMR-spektroskopische Daten von 183

Massenspektrometrische Untersuchung

Bei der massenspektrometrischen Untersuchung wurde der Molekülpeak gefunden. Aufgrund des Vorliegens dreier natürlicher Zirkonium-Isotope ($M = 90$, 51.5 %; $M = 92$, 17.1 %; $M = 94$, 17.4 %) ergibt sich für die zirkoniumhaltigen Fragmente im Massenspektrum stets ein Isotopenmuster. Die intensivsten Peaks sind in der folgenden Tabelle als relative Intensitäten zum Basispeak (227 amu) gegeben.

Molekülpeak M^+ (amu)	Intensität (%)
426	32,53
427	13,68
428	32,94
430	21,98

Tabelle 52: Isotopenmuster beim Molekülpeak

Der Basispeak kann mit 227 amu angegeben werden und entspricht dem Cyclopentadienyl-Zirkoniumdichlorid-Fragment (auch hier liegt wieder ein Isotopenmuster vor und man detektiert daher mehrere Peaks wie etwa $M = 225$ (97.43 %), $M = 226$ (26.24 %), $M = 227$ (100 %), $M = 228$ (19.27 %), $M = 229$ (67,14 %)).

Als Komplexfragmentierungsreaktion beobachtet man beispielsweise den Verlust eines Chloro-Liganden (z.B. $M = 390$ (70.51 %), $M = 391$, (39.72 %)). Beispiel für auftretende Massenfragmente aufgrund von Veränderungen am Substituentenkäfig kann die Schar von Peaks um 345 amu sein (z.B. $M^+-Cl-3CH_3 - M = 346$ (18.88 %); weitere Peaks: $M = 343$ (60.27 %), $M = 344$ (32.35 %), $M = 345$ (64.96 %), $M = 347$ (53.85 %)).

Man findet ferner den optisch aktiven Liganden selbst mit einer Masse von $M = 201$ ($C_{15}H_{21}$; $I = 31,88$ %; auch $Ligand^+ + H$: $M = 202$ ($C_{15}H_{22}$; $I = 17.77$ %). Als intensiven Peak detektiert man das Liganddimere ($M = 404$; $I = 60.06$ %).

3.2.4 Bis(bonniequaryl)zirkoniumdichlorid 184

Synthese und allgemeine Eigenschaften

Zur Synthese verwendet man frisch destilliertes Titantetrachlorid, welches in Benzol gelöst wird. Bei 0°C tropft man diese Lösung vorsichtig zur Lösung von **171-Li** in THF. Sofort kommt es zur Ausbildung einer roten Suspension.

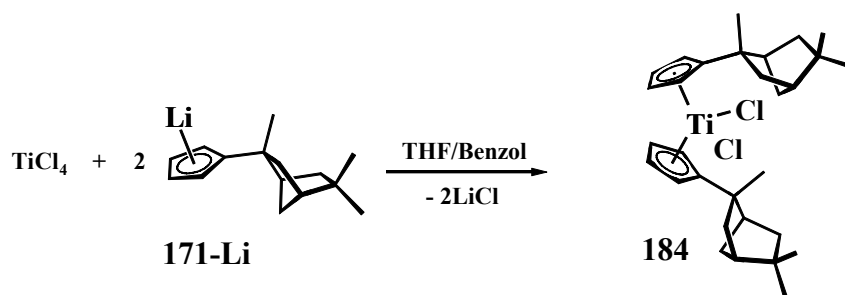


Abbildung 140: Synthese von **184** im THF-Benzolgemisch

Nach ausreichendem Rühren (1d) kann wäßrig aufgearbeitet werden. Die Extraktion erfolgt mit Chloroform. Aus diesem Lösemittel kann bei 0°C umkristallisiert werden. Man erhält in ca. 50 % Ausbeute mikrokristallines Material, das analysenrein vorliegt. Von dieser Verbindung konnten keine für die Röntgenstrukturanalyse tauglichen Kristalle erhalten werden. Kristallisation aus heißem Chloroform lieferte zwar kristallines Material, das in jedem Falle aber stark verwachsen war (sternchenförmige und nadelige Gebilde).

Der Komplex **184** zeigt gegenüber dem entsprechenden Zirkoniumkomplex **185** eine herabgesetzte Löslichkeit in Chloroform und hat auch einen mit $T = 242^\circ\text{C}$ höheren Zersetzungspunkt.

Spektroskopische Eigenschaften

Wie bei Komplex **182** bereits beschrieben, findet sich auch hier die gleiche Kopplungsreihe von Protonen mit vergleichbarer Verschiebung wieder.

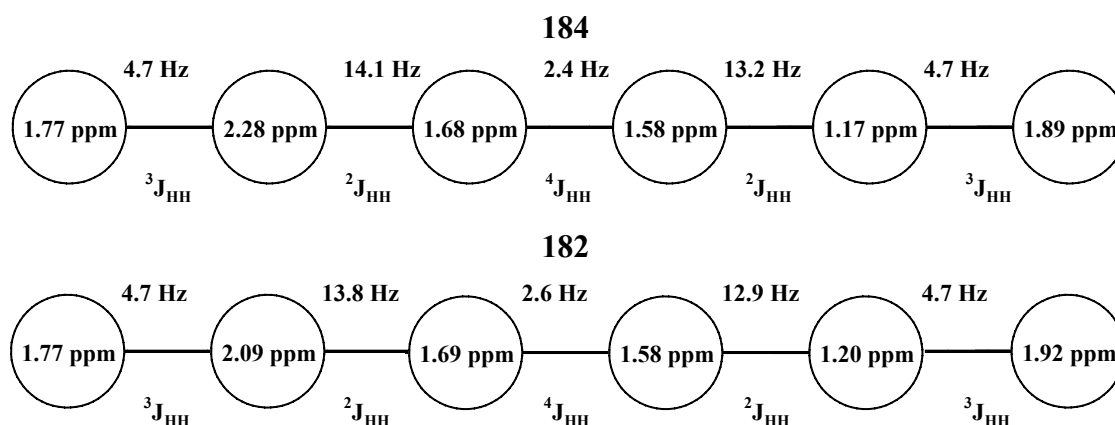


Abbildung 141: Vergleich der Kopplungsreihen gleicher Käfige in den Komplexen **182** und **184**

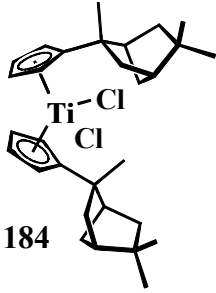
$^1\text{H-NMR-Daten von } \mathbf{184} \text{ in } \text{CDCl}_3$		$^{13}\text{C-NMR-Daten } \text{CDCl}_3$	
Verschiebung [ppm]	Zuordnung	Verschiebung [ppm]	Zuordnung
6,55	pq, 4H, Ring-CH	152,81	2C, Ring-C-Alkyl
6,49	pt, 2H, Ring-CH	121,94 119,02	je 2 C, Ring-CH
6,28	pd, 2H, Ring-CH	117,91 113,21	
2,28	dd, $^3J_{\text{HH}} = 4.7 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{HH}} = 14.1 \text{ Hz}$, 2H	52,54 49,77 43,30 39,43 37,96 36,97 36,25 31,97 25,36 24,35	je 2C, Käfig-C
1,89	d(br), 2H		
1,77	d(br), 2H		
1,68	dd, $^4J_{\text{HH}} = 2.4 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{HH}} = 14.1 \text{ Hz}$, 2H		
1,58	dd, $^4J_{\text{HH}} = 2.4 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{HH}} = 13.2 \text{ Hz}$, 2H		
1,40	m(br), 4H		
1,35	s, 6H, CH_3		
1,17	dd, $^3J_{\text{HH}} = 4.7 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{HH}} = 13.2 \text{ Hz}$, 2H	 184	
1,04 0,96	je s, 6H, CH_3		

Tabelle 53: NMR-spektroskopische Daten von **184**

Da mit Komplex **184** allerdings eine Titanverbindung mit zwei optisch aktiven Liganden vorliegt, besitzt das NMR-Spektrum einen verdoppelten Signalsatz aufgrund des Vorliegens von *rac*- und *meso*-Verbindungen. Die Bildung der verwandten Komplexe ist auf die optische Unreinheit des Ligand-Ausgangsmaterials zurückzuführen. In den meisten Fällen sind die verwandten Signale miteinander verwachsen, so daß sie nicht getrennt wahrgenommen werden. Jedoch findet sich für das Signal der *rac*-Verbindung bei $\delta = 2,28 \text{ ppm}$ ein direkt benachbartes Signal mit gleichem Aussehen. Die beiden Kopplungskonstanten für das eine Proton eines Spinsystems sind $J = 4,7 \text{ Hz}$ und $J = 13,8 \text{ Hz}$, also gegenüber dem Signal der *rac*-Verbindung leicht verschieden (was auch erwartet werden kann, da es sich bei *rac*- und *meso*-Verbindungen ja um Diastereomere handelt). Aufgrund der chemischen Verschiebung kann davon ausgegangen werden, daß die beiden Signale von dem gleichen Proton des Käfigs in den unterschiedlichen Verbindungen verursacht wird. In jedem Falle handelt es sich um ein einzelnes Proton.

3.2.5 Bis(bonniequarylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid **185**

Synthese und allgemeine Eigenschaften

Die Darstellung der Zirkoniumverbindung **185** erfolgt unter milden Bedingungen in Tetrahydrofuran durch Umsetzung von zwei Äquivalenten Lithium-Bonniequarylcyclopentadienid **171-Li** mit Zirkoniumtetrachlorid. Dabei bildet sich eine gelbe Suspension aus, die zwölf Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt wird. Die nachfolgende Extraktion nach Entfernen des Lösemittels erfolgt mit Methylenchlorid, wobei sich eine moosgrüne Lösungsfarbe zeigt. Einengen zur Trockene hinterläßt einen schmutzig-grünen Feststoff, der aus einem Lösemittelgemisch von Chloroform und Methanol umkristallisiert werden kann. Auf diese Weise gewinnt man durch Kristallisation aus heißgesättigten Lösungen farbloses Material in fast 50 % Ausbeute.

Der Zirkoniumkomplex besitzt gute Löslichkeit in Chloroform, so daß mühelos NMR-Proben bereitet werden können (für ein ^{13}C -NMR-Spektrum konnten 15 mg des Komplexes gelöst werden). Die Verbindung zersetzt sich beim Erwärmen im Vakuum bei 230°C , eine merkliche Abdunkelung des Materials zeigt sich bereits bei 218°C .

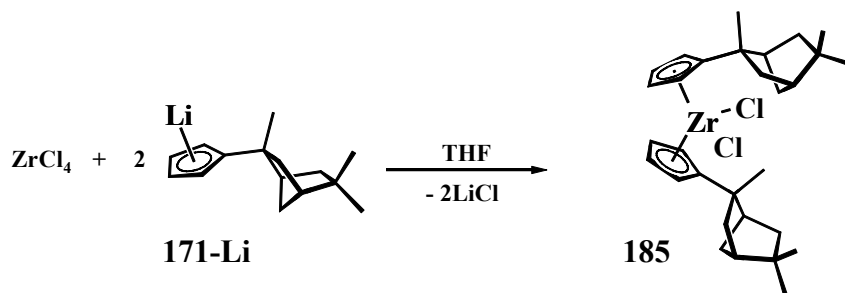


Abbildung 144: Synthese des Zirkoniumkomplexes **185**

Eine Langzeitsublimation im 140°C -heißen Sandbad fördert die Ausbildung von reichlich kristallinem Material, doch erweisen sich die Kristalle als unbrauchbar für die Röntgenstrukturanalyse, da sie lediglich ausreichende Ausdehnung in zwei Dimensionen besitzen.

Spektroskopische Daten

Das Protonenspektrum ähnelt sehr stark dem des Komplexes **182**. Es erscheint jedoch bemerkenswert, daß eine Kopplungskonstante von vergleichbaren Signalen in **185** wesentlich kleiner ist.

$\text{Cp}^{\text{R*}}\text{CpZrCl}_2$ 182		$(\text{Cp}^{\text{R*}})_2\text{ZrCl}_2$ 185	
Verschiebung [ppm]	Konstanten [Hz]	Verschiebung [ppm]	Konstanten [Hz]
2,09	${}^3\text{J} = 4,7 \text{ Hz}$ ${}^2\text{J} = 13,8 \text{ Hz}$	2,11	${}^3\text{J} = 4,7 \text{ Hz}$ ${}^2\text{J} = 13,8 \text{ Hz}$
1,69	${}^4\text{J} = 2,5 \text{ Hz}$ ${}^2\text{J} = 13,8 \text{ Hz}$	1,73	${}^4\text{J} = 1,8 \text{ Hz}$ ${}^2\text{J} = 13,8 \text{ Hz}$
1,58	${}^4\text{J} = 2,5 \text{ Hz}$ ${}^2\text{J} = 13,1 \text{ Hz}$	1,52	${}^4\text{J} = 1,8 \text{ Hz}$ ${}^2\text{J} = 12,9 \text{ Hz}$
1,20	${}^3\text{J} = 4,7 \text{ Hz}$ ${}^2\text{J} = 13,1 \text{ Hz}$	1,17	${}^3\text{J} = 4,7 \text{ Hz}$ ${}^2\text{J} = 12,9 \text{ Hz}$

Tabelle 54: Vergleich von Kopplungskonstanten im ${}^1\text{H}$ -NMR typischer Protonen von **182** und **185**

Eine Veränderung der Kopplungskonstante bedeutet eine (geringfügige) Änderung der Geometrie im Käfigsubstituenten, die womöglich auf Interaktion der Substituenten zurückzuführen ist. Die genannte Kopplungskonstante stammt von *rac*-**185**.

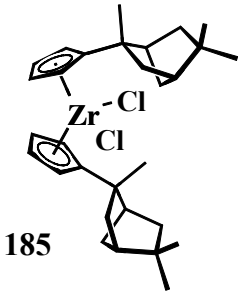
${}^1\text{H}$ -NMR-Daten von 185 in CDCl_3		${}^{13}\text{C}$ -NMR-Daten CDCl_3	
Verschiebung [ppm]	Zuordnung	Verschiebung [ppm]	Zuordnung
6,40-6,30	m, 6H, Ring-CH	147,33	2C, Ring-C-Alkyl
6,18-6,17	m, 2H, Ring-CH	115,56	4 C, Ring-CH
2,11	dd, $\text{J} = 4,7 \text{ Hz}$, $\text{J} = 13,8 \text{ Hz}$, 2H	114,99 110,00	
1,92	d(br), 2H	52,23 49,63	je 2C Käfig-C
1,88	d(br), 2H	42,28 39,43	
1,73	dd, $\text{J} = 1,8 \text{ Hz}$, $\text{J} = 13,8 \text{ Hz}$, 2H	38,28 36,99	
1,52	dd, $\text{J} = 1,8 \text{ Hz}$, $\text{J} = 12,9 \text{ Hz}$, 2H	36,20 32,03	
1,50	s(vbr), 4H	25,39 24,91	
1,45	s, 3H, CH_3		
1,17	dd, $\text{J} = 4,7 \text{ Hz}$, $\text{J} = 12,9 \text{ Hz}$, 2H		
1,00 0,96	je s, 3H, CH_3		

Tabelle 55: NMR-spektroskopische Daten von **185**

Die in dem Signal bei $\delta = 1,69 \text{ ppm}$ bzw. $1,58 \text{ ppm}$ auftretende ${}^4\text{J}$ -Kopplungskonstante von $\text{J} = 2,5 \text{ Hz}$ (Komplex **182**) findet sich bei **185** in den Signalen bei $\delta = 1,73 \text{ ppm}$ und $\delta = 1,52 \text{ ppm}$ mit $\text{J} = 1,8 \text{ Hz}$ im Betrag wesentlich verkleinert wieder.

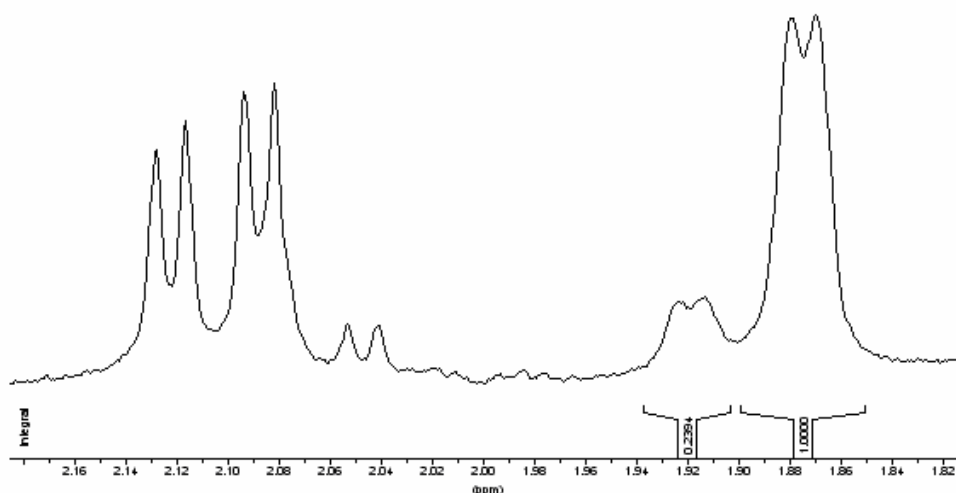
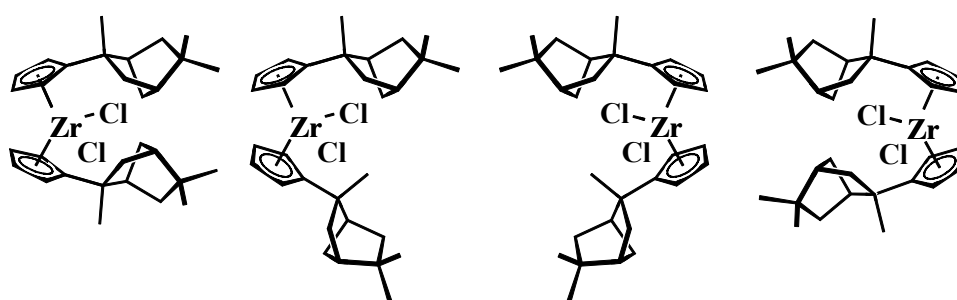


Abbildung 145: Ausschnitt aus dem Protonenspektrum: Signale diastereomerer Verbindungen!

Im Protonenspektrum ist das Dublett bei $\delta = 1,88$ ppm, dessen Integral exakt einem Proton entspricht, von besonderem Interesse. Die Kopplungskonstante kann aufgrund der Verbreiterung des Signals nicht exakt angegeben werden (sie beträgt etwa $J = 3,5$ Hz), doch wird der gleiche Wert bei einem weiteren, benachbartem und geringer intensivem Signal mit $\delta = 1,92$ ppm, wiedergefunden. Eine Integration des nahezu separierten Signals liefert die Intensität von 0,24 Protonen. Dieser Umstand ist auf das Vorhandensein einer *meso*-Verbindung zurückzuführen, die schließlich entstehen muß, weil das eingesetzte Fenchylbromid zur Synthese des Liganden einen optischen Reinheitsgrad von 78 % ee aufweist.



185

Abbildung 146: *rac*- und *meso*-Formen von 185

Aus dem Integralverhältnis von 1 : 0,24, verursacht durch die *rac*- bzw. *meso*-Verbindungen, kann durch Aufstellen und Lösen einer quadratischen Gleichung ein Enantiomerenüberschußwert von $ee = 78$ % berechnet werden.

Der Wert korreliert hervorragend mit dem für das Fenchylbromid **180** gefundenenⁱ. (Bem.: Diese Aussage ist nur richtig, wenn man *keine* kristallisierte Probe zu dieser NMR-spektroskopischen Betrachtung heranzieht, da im Falle einer Kristallisation sich entweder die *meso*- oder die *rac*-Verbindung anreichern kann.)

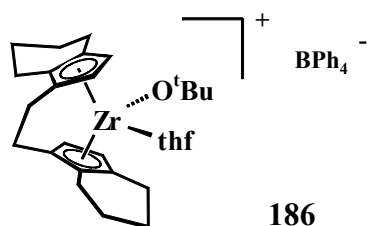
3.2.6 Erste Katalyseexperimente

Vorbetrachtungen

Optisch aktive Katalysatoren mit Zirkonium oder Titan als Metallzentrum werden in der stereoselektiven Propenpolymerisation und auch in ausgesuchten entantioselektiven organischen Reaktionen auf ihr Vermittlungspotential hin getestet. Diese organischen Reaktionen können funktionalisierte oder auch nicht-funktionalisierte Moleküle als Syntheseziel haben.

So liefert beispielsweise ein Präkatalysator wie (EBTHI)ZrCl₂ **93 a** in einer Propenpolymerisationsreaktion mit MAO in Toluol-Lösung ein Polymer mit 91 % Isotaktizität. Der Grad der Isotaktizität ist hierbei ein Maß für die Effektivität der Generierung gleicher, aufeinanderfolgender stereogener Zentren im Polymer (Bem.: Natürlich ist auch die Aktivität eines optisch aktiven Katalysators von Interesse; im angesprochenen Fall liegt diese bei einem erstaunlichen Wert von 7700 kg [Propenpolymer/h· mol Zr]⁵³).

Beispiel einer organischen Reaktion kann eine *Diels-Alder*-Reaktion sein (siehe Abbildung). Der eingesetzte Katalysator ist eine modifizierte Variante der Verbindung **93 a**.



Mit dem Katalysator **186** werden in der gezeigten Reaktion keine besonders hohen Enantiomerenüberschußwerte erzielt¹¹⁷.

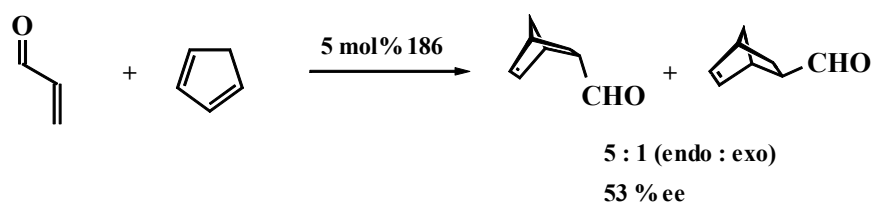


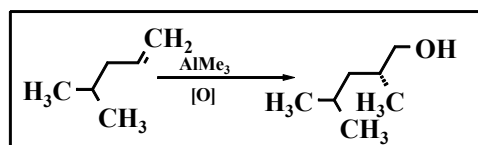
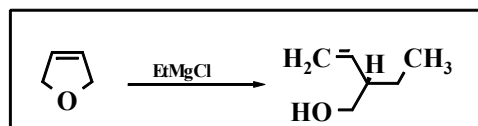
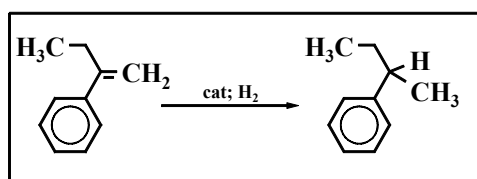
Abbildung 147: Katalysierte *Diels-Alder*-Reaktion

ⁱ Gaschromatographische Untersuchungen belegten für ein Fenchylbromiddiastereomer den gleichen ee-Wert.

Es sollte nun für einen selbst präparierten Titan- bzw. Zirkoniumkomplex ein geeignetes Katalyseexperiment gefunden werden, mit dem gezeigt werden konnte, wie effektiv die Komplexe in der enantioselektiven Katalyse einsetzbar waren. Dabei sollte natürlich auch die Vergleichbarkeit mit anderen, prinzipiell ähnlichen Komplexen gegeben sein. Folgende Abbildung zeigt beispielsweise solche einfachen Katalyseexperimente und die dabei eingesetzten Katalysatoren. Im ersten Beispiel sind Katalysatoren zum Einsatz gekommen, die monosubstituierte Cyclopentadiene als Liganden tragen. Diese Komplexe katalysieren Hydrierungen von Olefinen.

Im letztgenannten Fall können aber nur Komplexe verwendet werden, die sterisch aufwändige Liganden tragen, da es ansonsten nicht zur Carboaluminierung, sondern zur Hydroaluminierung kommt⁵⁸ (Bem.: Dieser Sachverhalt konnte durch eigene Experimente belegt werden; der optisch aktive Katalysator zeigte in seiner Arbeitsweise keinen Unterschied zum Zirkonocendichlorid selbst).

Katalyseexperiment



Katalysatoren

Kagan, 1979 (cat 5); ee = 14,9 %

Halterman, Vollhardt 1988
(cat 79); ee = 33 %

Hoveyda, 1993
(cat 93); ee > 97 %

Negishi, 1995
(cat 96)
ee = 74 %

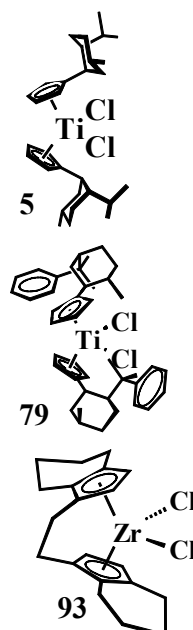


Abbildung 148: Funktionalisierte und nichtfunktionalisierte Moleküle durch katalytische Vermittlung

Das Katalyseexperiment

Eigene Experimente wurden nun in Analogie zur ersten vorgestellten Katalysereaktion unternommen. Dazu wurde zunächst 2-Phenyl-1-buten **4** über eine Olefinierungsreaktion selbst hergestellt¹¹⁸.

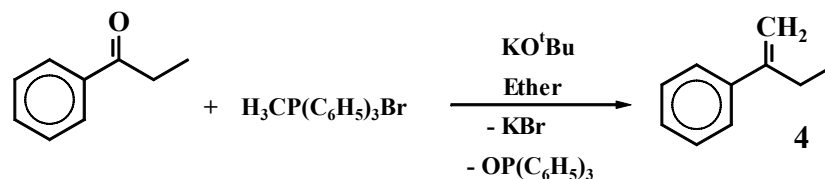
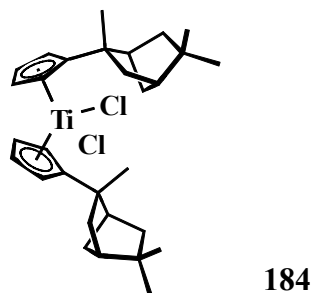


Abbildung 149: Darstellung von **4** durch eine *Wittig*-Reaktion

Die Verfahrensweise der katalytischen Hydrierung wurde der vorgeschlagenen Prozedur in Lit.³³ angepaßt. Dazu wurden 4 mmol Substrat in 30 ml Toluol gelöst und mit 1 mol% des Titan-Komplexes **184** in fester Form versetzt (in der Literatur werden üblicherweise 10 mol % eingesetzt; man verzeichnet dann bessere Umsätze). Der Reaktionskolben wurde mit einer regulierbaren Wasserstoffgaszufuhr ausgestattet und an ein Quecksilber-Steigrohr angeschlossen.



In die leicht rot gefärbte Lösung wurde nun ein Überschuß an n-Butyllithium-Lösung in Hexan eingespritzt und bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung hellte sich sofort auf und man beobachtete die Ausbildung einer hellbraunen Lösung. Nach 10 min. Rührzeit konnte einsetzender Wasserstoffverbrauch detektiert werden (Hg-Säule stieg innerhalb einer Stunde 6 cm). Die Reaktionslösung wurde für einige Stunden unter Rühren in der Wasserstoffatmosphäre belassen, wonach eine wäßrige Aufarbeitung folgte. Die Produkte wurden gaschromatographisch untersucht (GC-MS und GC mit chiraler Säule).

Mit unterschiedlichen Intensitäten wurden zwei Peaks registriert. Dem Peak mit der Retentionszeit von $t = 7,9$ min konnte die Masse $M = 134$ zugeordnet werden, während die molare Masse der Verbindung mit $t = 9,3$ min $M = 132$ betrug. Man detektierte also einen unvollständigen Umsatz (Edukt: 65 %; Produkt 35 %), der sicherlich durch verbesserte Reaktionsführung optimiert werden könnte (Verwendung von 10 mol% Katalysator). Allerdings wurde das gewünschte Produkt gefunden und konnte gaschromatographisch auf die Enantiomerenzusammensetzung untersucht werden. In keinem Fall gelang eine vollständige Separation der beiden Peaks, die für die Intensitäten der Enantiomeren standen. Die Messung bei einem Temperaturprogramm ($T = 55^{\circ}\text{C}$; 27 min isotherm) zeigte das beste Resultat, indem eine Abgrenzung einer Schulter des entsprechenden Peaks für Phenylbutan mit Ausbildung einer Peakspitze erreicht wurde. Die erhaltenen Peaks wurden mit einem Höhenverhältnis von 2:1 detektiert, die entsprechenden Integrale wurden mit $I_{\text{Peak 1}} = 0,46$ und $I_{\text{Peak 2}} = 0,24$ festgehalten, was einem Enantiomerenüberschußwert von $ee = 31\%$ entsprechen würde. An dieser Stelle muß allerdings darauf hingewiesen werden, daß dies kein verlässlicher Wert ist, da die Enantiomeren nicht vollständig voneinander getrennt waren. Die Zahl stellt jedoch einen Richtwert dar. Es wurden auch Ergebnisse mit $ee = 39\%$ erhalten. Im angesprochenen Fall war allerdings die Trennung der Enantiomeren noch unvollständiger (Bem.: Im Idealfall sollten Enantiomere zur Bestimmung von Überschusswerten völlig voneinander getrennt werden können, so dass im Gaschromatogramm Baseline zwischen beiden Peaks vorliegt). Erfasst man Integralflächen durch Peakextrapolation und Separation, so berechnete sich ein minimaler Wert von $ee = 27\%$. Bezieht man nun noch die Überlegung ein, daß der eingesetzte Komplex zur Katalyse mit einer Enantiomerenreinheit von $ee = 78\%$ vorlag, so berechnet sich ein Katalyse-Enantiomerenüberschußwert von $ee = 34,6\%$, wenn enantiomerenreines Material eingesetzt würde.

	Enantiomer 1 [%]	Enantiomer 2 [%]	ee-Wert [%]
Katalysator	89,0	11,0	78,0
Katalyseprodukt gefunden	65,5	34,5	31,0
Katalyseprodukt berechnet/Extrapolation	63,5	36,5	27,0
theoretischer Wert: Katalysator $ee = 100\%$	67,3	32,7	34,6

Tabelle 56: Beurteilung der Katalyseergebnisse

Eine Einstufung der Ligandgüte kann nun getroffen werden. Die besten Katalyseexperimente mit Menthylliganden im vergleichbaren Experiment lagen bei niedrigeren Enantiomerenüberschußwerten von $ee = 15 \%$ (entsprechend einer Zusammensetzung Enantiomer 1: 57,5 %, Enantiomer 2: 42,5 %), andere Werte lagen noch weit darunter, grenzen sich also deutlich von den selbst erhaltenen optischen Ausbeuten ab.

Beurteilung

Nach eigener Einschätzung liegen im vorgestellten Katalyseexperiment im schlechtesten Fall Enantiomerenüberschußwerte um 27 % vor, die sich bei Einsatz von enantiomerenreinem Material auf $ee = 34,6 \%$ neu berechnen. Dementsprechend kann das Bonniequaryl-cyclopentadien **171** am Titan in seiner Katalysebeeinflussung im aktivierten Titanocendichlorid mit Phenylmenthylcyclopentadien **31** verglichen werden.

4 Experimenteller Teil

4.1 Analysenmethoden und Analysengeräte

Elementaranalysen

Die CHN-Analysen wurden im Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern mit dem Elementaranalyser 240 der Firma Perkin-Elmer durchgeführt.

Gaschromatographie

Die Anfertigung der Gaschromatogramme erfolgte im Arbeitskreis Sitzmann mit einem Gerät der Firma Shimadzu (Shimadzu GC-17A; Flammenionisationsdetektor; Säule: Beta-Dex 325 Säule von Supelco, 30 m, 0,32 mm Innendurchmesser; 0,25 μm Film) mittels einer Schreibeinheit (Integrator) von Shimadzu (Chromatopack C-R8A).

Dabei wurde, falls nicht anders in den einzelnen Fällen angegeben, stets mit einem standardisierten Meßprogramm gearbeitet, um über direkte Vergleichsmöglichkeiten der Retentionszeiten verfügen zu können. Bei Meßbeginn herrscht demnach eine Säulentemperatur von 100°C, die sich stetig während der Messung mit einer Heizrate von 5°C/min bis zu einer Höchsttemperatur von 200°C verändert. Anschließend verläuft die Messung isotherm. Dabei wird ein Gasstrom (Flow) von 20 ml/ min und ein Gaseinlaßdruck (Pressure) an der Säule von 36 eingestellt (Injektortemperatur: 200°C; Detektortemperatur: 250°C).

Die Probenzubereitung erfolgte stets in analoger Weise. Die zu messende organische Substanz bzw. durch hydrolytische Aufarbeitung einer hydrolysierbaren metallierten Verbindung gewonnene Kohlenwasserstoffverbindung wird in Diethylether gelöst, so daß eine etwa einprozentige Lösung vorliegt. Das Probenvolumen, das auf die Säule des Gaschromatographen aufgebracht wird, beträgt ca. 1 μl .

Kernresonanzspektroskopie

Die Kernresonanzspektren wurden an den FT-NMR-Geräten DPX 200 bzw DPX 400 der Firma Bruker aufgenommen.

Die Substanzen wurden in verschiedenen deuterierten Lösungsmitteln (C_6D_6 , $CDCl_3$, CD_2Cl_2 , d_8 -THF) aufgenommen. Die Messung erfolgte bei Raumtemperatur. Die Angabe der chemischen Verschiebung erfolgt gemäß der δ -Skala in ppm, die Kopplungskonstanten werden in Hertz (Hz) angegeben. Folgende Standards und Meßfrequenzen wurden verwendet: 1H : 200,13 MHz bzw. 400,14 MHz, als interner Standard wurden die Signale der im deuterierten Lösungsmittel vorhandenen, nicht vollständig deuterierten Moleküle verwendet. Die Signalaufspaltungen werden durch folgende Abkürzungen angegeben: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, dd = dublettiertes Dublett, m = Multipllett, dt = dublettiertes Triplett. Das Präfix „p“ bezeichnet das Auftreten eines Signalmusters mit charakteristischem Aussehen (= pseudo), dem aber keine Kopplungskonstanten entnommen werden können, weil eigentlich ein komplizierteres Signal vorliegt.

Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden am Massenspektrometer Finnigan MAT 90 des Fachbereichs Chemie der Universität Kaiserslautern aufgenommen. Alle Messungen wurden bei einer Ionisierungsenergie von 70 eV und der jeweils angegebenen Quelltemperatur durchgeführt.

Röntgenstrukturanalyse

Die Aufnahme und Lösung der Röntgenstrukturanalysen wurden an den Geräten Stoe IPDS und Siemens P4 durchgeführt. Zur Lösung der Datensätze wurden die Programme SIR 92 (*Giacovazzo*, 1993) und SHELXL-97 (*Sheldrick*, 1997) verwendet.

Schmelzpunkte

Die Schmelzpunkte wurden in abgeschmolzenen Kapillaren mit der Schmelzpunktbestimmungsapparatur Büchi SMP-20 ermittelt. Die entsprechenden Werte sind unkorrigiert.

4.2 Ausgangsverbindungen

4.2.1 Funktionalisierte Bornylderivate

Nur nach Literaturvorschrift ohne Abwandlung der SyntheseprozEDUREN wurden *endo*-Bornyltosylat **110**⁶⁵ und *endo*-Bornylchlorid **112**⁶⁷. Erste Darstellungen des Isobornylchlorids **115** erfolgten nach einer von *Marinetti* vorgeschlagenen Prozedur⁷⁰.

4.2.2 Darstellung von Cyclopentadienylmagnesiumchlorid-Etherat

Diese Grignard-Verbindung kann in großer Menge in Substanz als farbloses, gut wägbares Pulver isoliert werden. Unter Inertgas bei Raumtemperatur kann sie unbegrenzt gelagert werden.

In einer typischen Reaktion werden 100 g frisch gecracktes Cyclopentadien-Dimer bei -78°C über eine Filtriervorrichtung in einen 250 ml Tropftrichter an einer 1000 ml-Dreihalskolbenapparatur, die frisch bereiteten Isopropylgrignard in 400 ml Diethylether enthält, unter Inertgasgegenstrom eingefüllt (dieses Prozedere verhindert das Einbringen von Wasser, das sich stets nach dem Crackvorgang im Cyclopentadien-Destillat befindet, da Wasser gefroren als Filtrierückstand verbleibt). Der Isopropylgrignard muß vorher frisch zubereitet werden, indem 36,8 g Magnesiumspäne im Dreihalskolben, der mit zwei Tropftrichtern ausgestattet ist, mit Diethylether überschichtet und mit einigen Körnchen Iod verrührt werden. Nach Zugabe von ca. 5 ml Isopropylchlorid (1. Tropftrichter; 138 ml Isopropylchlorid; 118,8 g; 1,513 mol) wird der Diethylether durch anfühen zum Sieden erhitzt, wonach gewöhnlich die Grignardreaktion einsetzt (Verwendung eines Intensiv-Rückflußkühlers !). Danach kann mehr Diethylether (2. Tropftrichter) zugeführt werden, während Isopropylchlorid tropfenweise zugesetzt wird. Nachdem die Gesamtmenge an Organohalogenid zugegeben wurde, erhitzt man noch eine Stunde zum Rückfluß, läßt anschließend auf Raumtemperatur abkühlen und frittet die metallisch-graue Lösung des Grignards in das 1000 ml-Reaktionsgefäß für die Metallierung des Cyclopentadiens.

Unter Rühren wird das Cyclopentadien langsam zugetropft, wobei eine heftige Gasentwicklung zu beobachten ist. Das Lösungsmittel refluxiert dabei, ohne das Reaktionsgefäß durch eine externe Heizung zu erwärmen. Nach einiger Zeit fällt bereits Cyclopentadienylmagnesiumchlorid aus der Reaktionslösung als farbloses Pulver aus. Gegebenenfalls kann noch weiteres Lösungsmittel zugesetzt werden, falls das magnetisch unterstützte Rühren nicht mehr möglich sein sollte. Nach beendeter Zugabe sollte das Reaktionsgemisch noch für einige Stunden gerührt und schließlich noch für eine Stunde zum Sieden erhitzt werden, wonach Diethylether durch Destillation über einem Wasserbad zu einem großen Teil abdestilliert werden kann. Anschließend wird mit Petrolether verstetzt (250 ml) und unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß abfiltriert. Der feste Grignard wird noch mehrmals mit Petrolether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Ausbeute ist von der Vollständigkeit der Isopropylgrignard-Präparation und dem Grad der Dimerisierung des Cyclopentadiens abhängig.

Gewöhnlich können aber 80 % Ausbeute an $\text{CpMgCl}(\text{Et}_2\text{O})$ problemlos erreicht werden (241 g; 1,2 mol; $M = 198,97$). Die Grignard-Verbindung ist unter Luftausschluß handzuhaben; sie ist gut wägbare.

(CHN: C: 48,86 (ber. 54,33); H: 7,17 (ber. 7,60) ; $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{ClMgO}$)

4.2.3 THF-Addukte der Magnesiumhalogenide

Das Bis-tetrahydrofuranat des Magnesiumdichlorids wird durch Umsetzung von Dichlorethan mit Magnesium in THF nach einer Literaturprozedur gewonnen¹¹⁹. In analoger Weise erhält man das Magnesiumdibromid als Bis(thf)-Addukt¹²⁰.

4.2.4 1,2-Disubstituierte Cyclopentadiene

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Literaturprozeduren für die Darstellung von 1,2-Dimethyl¹²¹- und auch 1,2-Diphenylcyclopentadien genutzt.

Die Darstellung des Diphenylcyclopentenolons **107** stellt einen unkomplizierten Arbeitsgang dar⁶³ und die nachfolgende Reduktion der Hydroxyfunktion mit Iodwasserstoffsäure unter Anwesenheit von rotem Phosphor ist eine gut funktionierende Standardprozedur¹²². Jedoch muß darauf hingewiesen werden, daß die nachfolgende Gewinnung des freien Cyclopentadiens *nicht* durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid gelingt, so wie es eine Veröffentlichung von 1970 vorschlägt¹²³, sondern unbedingt mit Natriumborhydrid durchgeführt werden muß, wie in späteren Jahren berichtet¹²⁴.

Tetrahydroinden wird durch eine zweistufige Reaktionssequenz erzeugt, die die Umsetzung von 1,4-Dibrombutan mit Cyclopentadien in Gegenwart einer Base vorsieht und anschließend eine thermisch induzierte Isomerisierung des erhaltenen Spirocyclus **187** beschreibt¹²⁵.

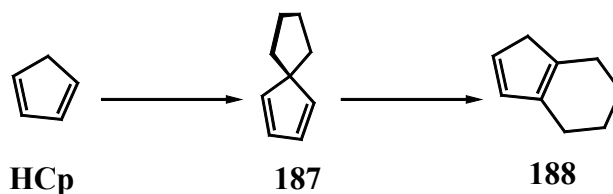


Abbildung 150: Darstellung von Tetrahydroinden **188**

Metallierungen der besprochenen Derivate erfolgten nach Standardprozeduren mit verschiedenen Reagenzien (NaH , NaNH_2 , KH in THF; $n\text{-BuLi}$ in Hexan/Ether; ${}^i\text{PrMgCl}$ oder EtMgBr in Ether).

4.3 Versuchsbeschreibungen zu den Ligandsynthesen und neuen Edukten

4.3.1 5-(1,7,7-Trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-yliden)cyclopentadien **43**

Die Darstellung wurde bereits von *Sitzmann* geschildert²². Jedoch haben erneute Versuchsdurchführungen mit leichten Abwandlungen in der Vorgehensweise zu einer Verbesserung der Ausbeute geführt.

Zu einer siedenden Suspension von 10,2 g (51,3 mmol) Cyclopentadienylmagnesiumchlorid-Etherat in 100 ml Diethylether wird unter Rühren eine Lösung von 7.6 g D-Campher in 50 ml Diethylether gelöst zügig zugetropft. Man hält die Siedetemperatur des Ethers für weitere 20 min aufrecht und läßt anschließend auf Raumtemperatur abkühlen. Die intensiv gelb gefärbte, klare Lösung läßt man für 3 Tage rühren. Dabei bildet sich allmählich ein farbloser Niederschlag. Eine Reaktionskontrolle mittels Gaschromatographie kann helfen, den Endpunkt der Reaktion zu erkennen. Ist ein Verhältnis von 80 : 20 (Bornylidencyclopentadien **43** : Campher **15**) erreicht, so wird die Reaktion abgebrochen.

Man versetzt danach unter Eiskühlung mit 100 ml dreiprozentiger Salzsäure-Lösung. Die klaren Phasen werden mittels eines Scheidetrichters getrennt und die wäßrige Phase nochmals mit 100 ml Diethylether extrahiert.

Eine säurekatalysierte Entwässerung kann entfallen, da der entsprechende Alkohol nicht detektiert werden kann. Die vereinigten organischen Phasen werden nochmals mit kleinen Portionen an destilliertem Wasser gewaschen, wonach über Magnesiumsulfat getrocknet wird (mit Magnesiumsulfat versetzen, umrühren und sofort abfiltrieren). Einengen am Rotationsverdampfer ohne Nutzung des Heizbades hinterläßt ein hellorange-farbenes Öl.

Die Destillation erfolgt mit einer Kurzwegdestille. Zunächst wird bei einem Ölpumpenvakuum von 0.1 mbar und 50°C Ölbadtemperatur die größte Menge an Campher **15** absublimiert. Zur eigentlichen Destillation muß eine neue Destillationsapparatur verwendet werden. Die Vorlage ist eisgekühlt und der Destillationskolben ist bis zum Kolbenhals im Ölbad eingetaucht. Man gewinnt hellgelbes Destillat ohne nennenswerten Vorlauf bei einer Siedetemperatur von 86°C (Ölbad: 125°C).

Ausbeute: 7,5 g (37,5 mmol; 75 % bezogen auf eingesetzten Campher **15**; M = 200,32)

hellgelbes, bei Raumtemperatur gut bewegliches Öl; Aufbewahrung erfolgt unter Schutzgas bei -30°C

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.76 (m, 1H, olefin-H), 6.46 (m, 3H, olefin-H), 2.79 (dt (Triplettaufspaltung sehr klein), J = 18.3 Hz, 1H), 2.25 (d, J = 18.3 Hz, 1H), 1.68-1.56 (m, 3H), 1.36-1.27 (m, 1H), 1.20 (s, 3H, CH₃), 1.07-1.00 (m, 1H), 0.72, 0.60 (je s, 3H, CH₃)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 165.85$ (1C, Olefin-C Käfig), 137.82 (1C, Olefin-C Cp-Ring, Bornyliden), 130.54 (1C, Olefin-C Cp-Ring), 128.98 (1C, Olefin-C Cp-Ring), 122.65 (1C, Olefin-C Cp-Ring), 120.63 (1C, Olefin-C Cp-Ring), 55.50 , 49.27 , 44.54 , 38.70 , 35.06 , 27.89 , 20.04 , 18.93 , 15.34 (je 1C, Käfig)

(Bem.: Zur Untersuchung seiner Reaktivität wurde das Fulven mit Methyllithium umgesetzt und das erhaltene Salz mit Molybdänhexacarbonyl und Iodmethan zum Molybdänkomplex **105** umgesetzt; der Vollständigkeit halber sind die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ des Molybdänkomplexes **105** im folgenden gegeben (CDCl_3): $\delta = 240.07$, 227.00 , 226.87 , 140.01 , 133.16 , 109.18 , 91.35 , 90.52 , 90.46 , 57.21 , 55.11 , 51.50 , 31.36 , 25.82 , 19.52 , 19.51 , 13.01 , -19.18)

GC: Retentionszeit $t_R = 26.5$ min; als Verunreinigung nur Campher **15** ($t = 12,6$ min) in ca 5 Prozent detektierbar

„Large-Scale“ – Variante

Zur Darstellung des Fulvens **43** in großen Quantitäten kann eine Eintopfvariante im 6-Liter Dreihalskolben erfolgen. Die Bereitung der Grignard-Reagenzien findet in nicht getrocknetem Diethylether statt. Vor Reaktionsbeginn wird der Kolben, der mit einem Rückflußkühler und groß dimensioniertem Blasenzähler, Absaugstück und 500-ml Tropftrichter mit Druckausgleich ausgestattet ist, für einige Minuten mit Stickstoff geflutet.

85 g Mg-Späne (3,5 mol, $M = 24,31$) werden in einem Liter Ether mit einigen Körnchen Iod verrührt. Man verdünnt 320 ml 2-Chlorpropan (275 g, $d = 0,86$, $M = 78,54$) mit 200 ml Diethylether und beginnt mit langsamem Zutropfen, nachdem zunächst eine 15 ml Portion dieses Gemisches zugefügt wurde. Nach Einsetzen der Grignardreaktion wird so schnell zugetropft, daß ein kontinuierliches Sieden des Lösemittels gegeben ist. Die Zugabezeit beträgt etwa zwei Stunden. Danach beläßt man die Grignard-Lösung unter Rühren zur Reaktionsvervollständigung über Nacht. Dabei kühlt sie auf Raumtemperatur ab.

Frisch gecracktes Cyclopentadien-Monomer (231 g, 3,5 mol, $M = 66,10$) wird in zwei Portionen in den Tropftrichter gefüllt, so daß die Verweilzeiten des zur Dimerisierung neigenden Cyclopentadiens nicht zu lange sind. Nach der tropfenweise Zugabe einer kleinen Menge an Cyclopentadien setzt eine heftige Gasentwicklung ein. Das Lösemittel beginnt zu sieden. Nach einiger Zeit wird das im Tropftrichter befindliche Cyclopentadien mit 150 ml Ether verdünnt. Ist die erste Portion des zu metallierenden Reagenzes zugegeben, so verdünnt man den Ansatz mit weiteren 500 ml Ether. Nun kann die zweite HCp-Portion vorsichtig zugegeben werden. Dabei werden insgesamt nochmals 400 ml Ether zugegeben, um das anfallende Cyclopentadienylmagnesiumchlorid in Lösung zu halten.

Nach insgesamt zwei Stunden ist die Zugabe beendet und man rührt für weitere drei Stunden. Nach dieser Zeit ist die Propan-Gasentwicklung abgeschlossen. Große Mengen an Grignard-Reagenz haben sich pulvrig niedergeschlagen, das Vermischen kann mit Schwierigkeiten verbunden sein. Daher wird der gesamte Kolben angehoben und vorsichtig mehrmals kreisförmig bewegt, wobei es zur weiteren Gasentwicklung kommt. Der Vorgang kann einige Male wiederholt werden.

Der nun nicht mehr rührbaren Suspension werden rasch 500 g Campher **15** (3,28 mol, $M = 152,24$) in einem Liter Ether zugeführt, wobei sich eine wiederum gut mischbare, dunkelgrün-gefärbte Suspension ergibt. Nach 20 min Rühren kommt es erneut zur Bildung von farblosem Niederschlag und die Farbe der Suspension schlägt schnell nach intensiv gelb um. Die anfallende Salzfracht erschwert alsbald wieder den Rührvorgang. Man fügt weitere 500 ml Ether zu, wirbelt den massigen Niederschlag mit einem großen Spatel kreisförmig auf. Auf diese Weise kann das nun wieder einsetzende magnetische Rühren aufrechterhalten werden. Die Suspension wird so für 14 Tage belassen. Anschließend refluxiert man für zwei Tage. (GC-Kontrolle: 35.5 % Campher **15** ($t = 11.9$ min), 54.2 % Fulven **43** ($t = 26.5$ min), 10.3 % Alkohol **42-H** ($t = 29$ min))

Nach dieser Zeit läßt man abkühlen und versetzt vorsichtig mit 100 ml Eiswasser, um die größte Aktivität (Grignard-Anwesenheit!) abzustumpfen. Dann arbeitet man schließlich portionsweise auf, indem ca. ein Drittel des Ansatzes in ein externes Gefäß (5L Becherglas) gegossen wird und mit 200 ml $\text{HCl}_{\text{verd.}}$ neutralisiert wird. Man trennt die Phasen und trocknet die hellrote organische Phase, indem über einen mit Filterflocken und Magnesiumsulfat bestückten Büchnertrichter in einen Kolben gegossen wird (gleichzeitig Filtration). Auf diese Weise behandelt man den gesamten Ansatz. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel vollständig. Man erhält ca. einen Liter hellroten Extrakt, der in drei Teile aufgeteilt wird.

Ein mit ca 350 ml Extrakt befüllter 500 ml-Kolben wird mit einer Feststoffdestille ausgestattet. Man erhitzt unter Vakuum (Ölbad bis 80°C bei Ölpumpenvakuum) für ca. 1,5 Stunden, wobei Campher **15** als Sublimat in der gesamten Feststoffdestille gesammelt werden kann. Das Sublimat ist gelb gefärbt, weil schon Anteile des Fulvens mitdestillieren. Diese Chargen werden gesammelt, indem man die Destille nach abgebrochener Sublimation mit wenig Ether (50 ml) ausspült und so alles auflöst. Auf diese Weise kann ein Großteil des unverbrauchten Camphers **15** zurückgewonnen werden werden, der zusammen mit bereits gebildetem Fulven (keine unbeträchtliche Menge) einem neuen Ansatz wieder zugeführt werden kann. Auf diese Weise verfährt man mit allen Chargen.

Schließlich kann das Fulven aus den nunmehr abgedunkelten Extrakten, die nahezu campherfrei sind, herausdestilliert werden, indem bei Ölpumpenvakuum bis 130°C geheizt wird. Der Siedepunkt liegt bei 90° C, steigt aber langsam an, da aus einer immer zäher werdenden Masse herausdestilliert werden muß. Aus allen drei Extraktionschargen gewinnt man 259 g orangefarbenes Destillat (1,29 mol; 39,4 %). (Bem.: 1.) Die Ausbeute wurde in Bezug auf eingesetzten Campher berechnet; es wurden aber ca. 150 g Campher **15** zurückgewonnen, wonach sich eine Ausbeute von ca. 56,2 % berechnete; zusätzlich entstanden höhere Verluste an Fulven durch Reinigungs- und Destillationsprozeduren; 2.) Das Fulven **43** liegt in guter Reinheit vor.)

GC.: Fulven **43** (90 %), Campher **15** (2,4 %), unbekannte Verbindung t = 20,2 min (2,6 %), Alkohol **42-H** (5 %)

4.3.2 Neue Cyclopentadiene durch Hydridaddition an **43**

An dieser Stelle sei nur die allgemeine Verfahrensweise angegeben, da die erhaltenen Produkte nur einer gaschromatographischen Untersuchung unterzogen und nicht exakt identifiziert wurden. Die Hydridadditionen von Lithiumaluminiumhydrid und DIBALH erfolgten in analoger Weise. Lithiumaluminiumhydrid, das als metallisch-graues, hydrolyseempfindliches Pulver käuflich erworben werden kann, wird vor dem Einsatz in der Synthese mit Diethylether extrahiert (bei größeren Mengen Nutzung einer Extraktionsfritte!), um nach Entfernen des Lösemittels ein farbloses Pulver zu erhalten. Der pulvrige, dunkle Rückstand kann verworfen werden (Vorsicht: reagiert heftig mit Wasser!).

4,19 g (20,9 mmol) Bornylidenfulven **43** werden in einem Druckschlenkrohr mit 30 ml Toluol verdünnt. Ein Überschuß an Lithiumaluminiumhydrid (1,59 g; 41,8 mmol) wird unter Luftausschluß in pulvriger Form hinzugegeben. Man erhitzt das Reaktionsgemisch unter Rühren für 4 Tage auf 70°C. Die Beendigung der Reaktion ist an der Entfärbung der Suspension zu erkennen (Bem.: Die intensive gelbe Färbung der Mischung ist auf das Fulven zurückzuführen). Anschließend entfernt man Toluol unter vermindertem Druck nahezu vollständig. Das verbliebene Material wird vorsichtig mit Eiswasser versetzt (Vorsicht! Überschuß an LiAlH₄). Man gibt 50 ml Diethylether hinzu, überführt in ein geeignetes Becherglas und gibt unter Rühren so lange portionsweise 10 %ige Schwefelsäure hinzu, bis die wäßrige Phase klar ist. Ausschütteln und zweimaliges Nachextrahieren mit Ether liefert eine völlig farblosen organische Phase.

Gaschromatographische Untersuchung dieses Extraktes erschließt die Zusammensetzung des Produktgemisches, welches aus vier Komponenten besteht:

Komponente 1 ($t_R = 21,5 \text{ min}$): 52 %

Komponente 2 ($t_R = 21,6 \text{ min}$): 32 %

Komponente 3 ($t_R = 22,7 \text{ min}$): 9 %

Komponente 4 ($t_R = 23,0 \text{ min}$): 7 %.

Durch Metallierung mit n-Butyl-Lithium (12,5 ml; 1,6 mol/l in Hexan) in 50 ml Diethylether bei 0°C können alle Komponenten in Salzform gewonnen werden. Man tropft n-BuLi unter Eiskühlung zu dem mit Magnesiumsulfat getrockneten und anschließend eingeeengten Extrakt. Die Ausscheidung eines farblosen Niederschlages kann schnell beobachtet werden. Man rührt für 10 h, entfernt etwa ein Drittel des gesamten Lösemittels und frittet unter strengem Luft- und Feuchtigkeitsauschluß die erkaltete Suspension ab. Nochmaliges Nachwaschen mit n-Pentan und Vakuumtrocknung liefert 2,4 g des Lithiumsalzgemisches (11,5 mmol; 55 %).

4.3.3 Synthese und Metallierung des Gemisches von Isobornylcyclopentadien **122** und Isocamphylcyclopentadien **123**

In einem 250 ml-Rundkolben mit Hahn legt man 35 g CpMgCl(OEt₂) (173 mmol) in 70 ml Toluol vor. Über einen Pulvertrichter gibt man im leichten Inertgasgegenstrom 30 g festes Isobornylchlorid **115** hinzu (173 mmol). Man rührt für eine Stunde im Eisbad, entfernt anschließend die Kühlung und beläßt den Ansatz für einige Stunden unter Rühren. Eine gaschromatographische Reaktionskontrolle indiziert das Ende der Reaktion, wenn alles Isobornylchlorid **115** aufgebraucht ist ($t_R = 12,6 \text{ min}$). Im Vakuum entfernt man den größten Teil des Toluols (wichtig, denn dabei wird auch in der Reaktion entstandenes HCp, das noch nicht dimerisiert ist, entfernt) Man versetzt anschließend mit 250 ml Eiswasser und gibt 100 ml 3%-HCl hinzu und extrahiert portionsweise mit 700 ml Diethylether. Die getrockneten Extrakte werden am Rotationsverdampfer (ohne Nutzung des Heizbades! – wichtig, da ansonsten die entstandenen Cyclopentadiene dimerisieren können) weitestgehend eingeeengt und das erhaltene hellgelb-gefärbte Öl wird anschließend mit einer Pipette in einen mit Inertgas versehenen 250 ml-Kolben mit Hahn und Tropftrichter überführt. Durch mehrmaliges evakuieren und belüften mit Inertgas wird das Rohprodukt von Sauerstoffspuren befreit. Man löst nun in 120 ml absolutiertem Diethylether auf und tropft unter magnetischem Rühren bei Raumtemperatur langsam 50 ml einer 1,6-m n-BuLi-Lösung in Hexan zu. Die Ausbildung eines farblosen Niederschlages ist dabei zu beobachten. Man rührt über Nacht und entfernt im Vakuum das gesamte Lösemittel.

Anschließend schwämmt man den farblosen Rückstand mit 150 ml n-Pentan auf und filtriert (D3-Fritte) ab. Der pulvrige, farblose, manchmal leicht elfenbeinfarbene Rückstand wird nochmals mit n-Pentan gewaschen und danach am Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 12,2 g Gemisch an Lithium-Salzen (58,6 mmol, 33,9 %)

GC: nach Hydrolyse einer kleinen Probe können im Gaschromatogramm exakt vier Verbindungen $t_R = 21,4$ min (27,4 %), 22,0 min (59,5 %), 22,3 min (7,4 %) und 22,6 min (5,7 %)

CHN: (sehr luftempfindlich !) C: 82,57 (ber.:86,50), H: 9,52 (ber.: 10.16)

Nach Auftrennung des Ligandgemisches durch die unten beschriebene Trennprozedur können die Komplexierungen vorgenommen werden.

4.3.4 Neue Synthese für Isobornylchlorid 115

In einem bauchigen 500 ml-Schlenkrohr werden unter Inertgasatmosphäre 101 g Bornyltosylat **110** (327,5 mmol) und 39,2 g Magnesiumdichlorid-thf-Addukt (163,8 mmol) durch Schütteln inniglich vermischt bis ein homogenes, farbloses und kompaktes Pulver vorliegt. Von großer Wichtigkeit und maßgeblich ausbeutebestimmend ist das vor Versuchsbeginn mittels Pistill und Mörser pulverisierte Kristallisat des Bornyltosylats. In das pulvrige Gemisch gibt man ein Magnet-Rührstäbchen. Das Schlenkrohr wird mit Inertgaszufuhr und einem Blasenähler versehen, der während der Aufheizphase im großen Wasserbad geöffnet wird. Dabei ist zu beachten, daß der Wasserpegel des Wasserbads oberhalb des Pulver-Füllstandes im Inneren des Schlenkrohres sein sollte. Das Wasserbad wird zum Sieden erhitzt, wonach sich nach kurzer Zeit eine liquide Schmelze ausbildet, die magnetisch gerührt werden kann. Die Durchführung dieses Schmelzvorganges kann nicht in einem Kolben erfolgen, da in diesem Fall nicht das gesamte Pulvergemisch in die Schmelze integriert werden kann. Stets bleiben Anteile von der Reaktion in der Schmelze ausgeschlossen. So ist es auch wichtig, pulvrige Anteile, die an der Wandung des Schlenkrohres anhaften, mit einem langen Spatel abzukratzen und dadurch dem Reaktionsgemisch wieder zuzuführen. Das magnetische Rühren kann nach ca. zehn Minuten durch Versteifung des Reaktionsgemisches unmöglich werden, wonach durch Aufsetzen eines mechanischen Rührwerkzeuges (kann auch schon vor Versuchsbeginn aufgesetzt werden) unter leichtem Inertgasgegenstrom entweder manuell oder unter Zuhilfenahme eines Rührmotors weitergerührt werden kann (Achtung: Bei Verwendung eines Rührmotors ist mit dem Brechen des Rührwerkzeugs zu rechnen, da nach kurzer Zeit ein unrührbarer Teig entsteht).

Das Wasserbad kann nun abgeschaltet werden, wobei das Reaktionsgefäß im heißen Bad verbleibt, bis man das Auskochen des Tetrahydrofurans (vom $\text{MgCl}_2(\text{thf})_2$) beobachtet. Die Reaktionsmasse wird teigig und kann nicht mehr durchmischt werden. Die Reaktion ist nun beendet. Man läßt auf Raumtemperatur abkühlen und versetzt mit reichlich Eiswasser (500 ml). Die Extraktion erfolgt portionsweise mit ca. 1,2 l Diethylether. Die organische Phase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer ohne Nutzung des Heizbades so lange eingengt, bis kein Destillat mehr gewonnen werden kann. Der erhaltene helle, liquide Rückstand wird mit einer Pipette in eine 250 ml Rundkolben ohne Hahn überführt und an ein NS 29 Sublimationsrohr (70 cm, luftgekühlt) angeschlossen. Im Vakuum (0,1 mbar) kann in einem Temperaturbereich von 60° bis 80°C im Ölbad (kein Wasserbad !) sublimiert werden. Nachdem das gesamte Rohr mit Sublimat belegt ist, kann unterbrochen werden. Herauskratzen des Sublimats und erneute Sublimation liefern schließlich 43,7 g Isobornylchlorid **115**.

Ausbeute : 43,7 g *exo*-Bornylchlorid **115** (0,253 mmol; 77,3 %), farbloses, wachsartiges und angenehm erfrischend riechendes Material; durch Kristallisation konnten aus dem Sublimationsrückstand 10,4 g reines Bornyltosylat **110** zurückgewonnen werden (33,7 mmol), so daß sich nach Berücksichtigung des tatsächlich verbrauchten Eduktes die Ausbeute zu 86,1 % berechnet

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.95$ (dd, $J = 8.4$ Hz, $J = 4.7$ Hz, 1H), 2.2 (m, 1H), 2.01 (m, AB, $J = 13.8$ Hz, $J = 4.7$ Hz, 1H), 1.78 (m, 1H), 1.71 (m, 1H), 1.68 (m, 1H), 1.1 (m, 2H), 1.09 (s, 3H), 0.99 (s, 3H), 0.85 (s, 3H)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 68.36$ (1 C; CHCl), 49.78 (1 C), 47.40(1 C) , 46.07 (1 C), 42.42 (1 C), 36.26(1 C) , 26.95(1 C) , 20.46 (1 C), 20.11 (1 C), 13.42 (1 C)

CHN: C:69,74 (ber.69,55); H:9,92 (ber.9,92); M = 172,69 **Drehwert**: $\alpha^D = 41,02$; $c = 17,3$; 20°C; Et_2O

4.3.5 *exo*-Bornylbromid **117**

Die anzuwendende Verfahrensweise ist mit der zur Bornylchloridgewinnung identisch. Bornylbromid **117** kann durch anschließende Sublimation analysenrein gewonnen werden, wobei eine größere reaktionsanteilige Masse als Sublimationsrückstand zurückbleibt, die nach eingehenderen Untersuchungen nicht aus Bornyltosylat **117** besteht. Das Auftreten von Eliminierungsprodukten ist nicht nennenswert und beeinträchtigt die Sublimation nicht.

Nach der angegebenen Prozedur beträgt die Ausbeute weniger als 50 %, kann jedoch durch Toluolzugabe bei der Reaktion unter milderen Bedingungen (z.B. $T = 50^{\circ}\text{C}$) gesteigert werden.

Ausbeute: 12,3 g (56,7 mmol; 40 %); Material ist wachsartig und wohlriechend camphrig; nach wenigen Tagen Lagerung an Licht bei Raumtemperatur beginnt Zersetzung (Braunfärbung!)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.12$ (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.66$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.99$ Hz, 1H), 2.37 (m, 1H), 2.08 (m, 1H), 1.75 (m, 3H), 1.14 (m, 2H), 1.1 (m, 2H), 1.13 (s, 3H), 1.02 (s, 3H), 0.85 (s, 3H)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 61.09$ (1 C; CHBr), 49.28 (1 C), 47.72 (1 C), 46.63 (1 C), 42.87(1 C), 36.45(1 C), 26.91 (1 C), 20.46 (1 C), 20.07 (1 C), 15.37 (1 C)

CHN: C: 54,64 (ber. 55,3); H: 7,81 (ber. 7,89); $M = 217,15$

4.3.6 Trennung der diastereomeren Lithium-Salze von **122** und **123**

Unabhängig von der zu trennenden Gesamtmasse kann in einem Extraktionsschritt Lithium-Isocamphylcyclopentadienid mit einer Diastereomerenreinheit von mehr als 90 % gewonnen werden.

1,8 g des mit n-Pentan gewaschenen Lithiumsalzgemisches werden in pulvriger Form in einem 100 ml Rundkolben mit Hahn, der mit einem Magnetrührstäbchen und aufgesetzter D-3 Umkehrfritte mit angesetztem Rundkolben mit Hahn ausgestattet ist, vorgelegt. Es erweist sich als zweckmäßig, die Arbeitsgänge mit Teflonhülsen (völliger Verzicht auf Schliff fett) in einer Glove-Box durchzuführen, da die entsprechenden Salze eine hohe Luft- und Hydrolyseempfindlichkeit aufweisen. Man schwämmt das Pulver mit 40 ml DEE auf und rührt für 10 min. Anschließend filtriert man ab und entfernt das Lösemittel im Vakuum. Der nun pulvrige, farblose Extrakt (0,55 g) enthält Isocamphylcyclopentadienid **123-Li** mit einer Reinheit von 92,3 %. Im Rückstand (1,25 g) liegen Isobornylcyclopentadienid **122-Li** und Isocamphylcyclopentadienid **123-Li** im Verhältnis 1,4 : 1 vor. Isobornylcyclopentadienid **122-Li** kann auch nach weiteren Extraktionsprozeduren nicht reiner als $d = 52,2$ % gewonnen werden. Für erweiterte Trennungsprozeduren sei auf die Gewinnung von Bonniequaryl-cyclopentadienid **171-Li** verwiesen. Bei der Durchführung von Diastereomeren-trennungen muß stets eine gaschromatographische Kontrolle durchgeführt werden.

NMR-Daten **122-Li**:

$^1\text{H-NMR}$ ($d^8\text{-THF}$): $\delta = 5.63\text{-}5.56$ (m, 4H, Ring-CH), 2.89-2.85 (m, 1H, CHCp), 2.29-2.24 (m, 1H), 1.78-1.55 (m 4H), 1.27 (m, 2H), 1.03, 0.86, 0.84 (jeweils s, 3H, CH_3)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d^8 -THF): $\delta = 122.03$ (1C, Ring-C-Alkyl), 103.34, 101.38 (jeweils 2C, Cp-Ring-C), 49.20, 48.81, 47.29, 46.57, 40.58, 37.39, 28.20, 21.52, 20.33, 14.64 (jeweils 1 C, Käfig-C)

NMR-Daten **123-Li**:

^1H -NMR (d^8 -THF): $\delta = 5.59$ (m, 4H, Ring-CH), 2.51 (m, 1H), 1.85-1.70 (m, 3H), 1.40-1.12 (m 3H), 1.27, 1.02, 0.60 (jeweils s, 3H, CH_3), 0.85 (m, 1H)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d^8 -THF): $\delta = 129.10$ (1C, Ring-C-Alkyl), 102.31, 100.34 (jeweils 2C, Cp-Ring-C), 51.75, 49.96, 45.70, 43.87, 36.99, 30.50, 25.54, 24.96, 23.71, 22.56 (jeweils 1 C, Käfig-C)

4.3.7 *exo*- und *endo*-Norborylcyclopentadien 141 und 142

4.3.7.1 *exo*-Norborylcyclopentadien 141

Man suspendiert 15,52 g Cyclopentadienylmagnesiumchlorid-Etherat (78 mmol) in 60 ml Toluol und gibt bei Raumtemperatur 10 ml Norbornylbromid (13,63 g; 78 mmol) unter Rühren hinzu. Nach fünftägiger Reaktion bei Raumtemperatur ist Norbornylbromid vollständig umgesetzt worden. Gleiches kann auch einfacher durch zweistündiges Rühren bei 60°C erreicht werden. In jedem Fall ist es erforderlich, das Reaktionsende per Gaschromatographie festzustellen (Norbornylbromid: $t_R = 11,1$ min; *exo*-Norborylcyclopentadien: $t_R = 16,6$ min).

Das Reaktionsgemisch wird wässrig aufgearbeitet. Der getrocknete Extrakt wird am Rotationsverdampfer stark eingeeengt. Eine Isolierung der Liganden kann durch Metallierung mit Kaliumhydrid erfolgen. Dazu verdünnt man mit THF und gibt unter rühren portionsweise 3,12 g Kaliumhydrid (78 mmol) hinzu. Sofort kann eine heftige Gasentwicklung beobachtet werden. Nach Beendigung der Zugabe rührt man für zwei Stunden weiter, filtriert die erhaltene dunkle Reaktionslösung ab und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Man wäscht den Rückstand mehrmals mit *n*-Pentan und erhält nach Trocknung im Vakuum ein farbloses Pulver: 13,1 g **141-K** (66,3 mmol; 85 %; $M = 197,34$)

4.3.7.2 *endo*-Norborylcyclopentadien 142

30 ml Norbornylbromid (234 mmol; 40,9 g) und 13 ml Cyclopentadien-Monomer (frisch gecrackt; 10,29 g; 156 mmol) werden zu einer Lösung von 46 g Kaliumhydroxid in 70 ml Wasser hinzugegeben. Man gibt ca. 10 g des Phasentransferkatalysators Adogen 464 zu und erhitzt eine Stunde lang bei 60° - 80°C unter sehr heftigem mechanischem Rühren. Danach erhöht man für 30 min die Temperatur auf ca. 100°C.

Nach Abkühlung trennt man die Phasen, schüttelt die mit Diethylether verdünnte organische Phase mit 3 % iger Salzsäure bis zum Neutralpunkt aus und trocknet über Magnesiumsulfat. Das Lösemittel wird am Rotationsverdampfer eingengt. Das zurückbleibende dunkle Material wird bei einem Druck von $5 \cdot 10^{-1}$ mbar destilliert, bis nichts mehr destillierbar ist. Zurück bleibt sirupöses Material, das verworfen wird. Die Feindestillation bei 5 mbar liefert reichlich Vorlauf und Produkt bei einem Siedepunkt von 83° - 85° C (Ölbad: 145° - 160° C). Man gewinnt farbloses Destillat:

2,82 g **142** (17,7 mmol; 11,35 % bezogen auf HCp).

Gaschromatographische Untersuchung zeigt das Vorliegen von zwei Verbindungen bei $t = 17,0$ min und $17,2$ min im Verhältnis 1:1 an. Da es sich um monosubstituiertes Cyclopentadien handelt, das zum Dimerisieren neigt, wird sofort metalliert.

Man folgt der eben beschriebenen Prozedur (0,71 g KH; THF), um ein farbloses Pulver zu gewinnen, welches am Komplex charakterisiert werden kann.

3,14 g **142-K** (15,8 mmol; 90 %; $M = 197,34$)

4.3.8 Adamantylcyclopentadien **143**

Eine typische Umsetzung kann mit einer Mischung von 8,47 g Adamantylbromid (39,4 mmol) und 7,8 g Cyclopentadienylgrignard (39,4 mmol) in 40 ml Toluol erfolgen. Erhitzt man das Gemisch unter Rühren auf 60° C, so kommt es nach ca. 4 h zum vollständigen Umsatz des Adamantylbromids **147** (GC-Kontrolle; Adamantylbromid: $t = 20,9$ min; Adamantylcyclopentadien: $t = 29,0$ min).

Führt man die Reaktion bei höherer Temperatur durch, so verläuft sie schneller, aber auch weniger selektiv, da auf Kosten der Entstehung von Adamantylcyclopentadien **143** eine weitere flüchtigere Verbindung mit $t = 11,8$ min entsteht.

Ist der vollständige Umsatz erreicht, wird wäßrig aufgearbeitet, nachdem ein Teil des Toluols im Vakuum entfernt wurde. Man verdünnt mit 200 ml Diethylether. Durch Zusatz von verdünnter Salzsäure werden die basischen Magnesiumsalze der wäßrigen Phase neutralisiert. Die klaren Phasen werden voneinander getrennt. Nach Trocknung über Magnesiumsulfat engt man die organische Phase etwas ein (100 ml Gesamtvolumen) und tropft sie langsam zu einem frisch bereiteten, siedenden Grignard Reagenz aus Isopropylchlorid (3,59 ml; 40 mmol) und Magnesium (0,97 g; 40 mmol) in 50 ml Ether. Nachdem das Zutropfen beendet ist, rührt man über Nacht, wobei in den meisten Fällen das Grignard-Reagenz in pulvriger Form ausfällt. Versetzt man vorher mit zusätzlichen 100 ml Diethylether, so kann der Grignard in Lösung gehalten und durch Filtration von nicht umgesetzten Magnesiumspänen befreit werden. Anschließend engt man stark ein, verdünnt mit 150 ml Pentan und frittet ab.

(Bem.: Eventuell verbliebener Isopropylgrignard wird bei dieser Prozedur auch entfernt, da er gut löslich in wenig Ether und nicht in Substanz isolierbar ist (eigene gescheiterte Versuche; man erhält stets ein liquides Gemisch). Waschen und Trocknung am Vakuum liefert ein rein weißes Pulver.

8,5 g Adamantylcyclopentadienylmagnesiumchlorid-Etherat **143-MgCl** (27 mmol; 68,5 %; $M = 315,58$).

Bem.: Das hier geschilderte Experiment kann noch verbessert werden, indem Isopropylgrignard im Überschuß eingesetzt wird. Der Gehalt an Isopropylgrignard-Reagenz bestimmt die Ausbeute.

4.3.9 *endo*-Fenchyltosylat **154**

(Bem.: Dieses Experiment muß nicht unter Luft-, aber unter Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt werden; Pyridin kann ohne Destillation aus einer Vorratsflasche entnommen werden.)

75 g Fenchol **155** (486 mmol; $M = 154,25$) werden in 175 ml Pyridin gelöst. Man versetzt mit einem Überschuß an festem Toluolsulfonylchlorid (104,86 g; 550 mmol; $M = 190,65$) und rührt das Reaktionsgemisch bei 60°C für 7 Tage (Rückflußkühler, Blasenähler). Dabei wird ein KPG-Rührwerk genutzt. Nach Beendigung der Reaktionszeit überführt man das Reaktionsgemisch in eine eisgekühlte Lösung von 200 ml HCl_{konz} in 800 ml Wasser. Man extrahiert mehrmals mit Diethylether (ca. 1,5 l), behandelt die organischen Phasen mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und abschließend noch mit Wasser und trocknet die gesammelten Phasen über Magnesiumsulfat. Man entfernt das Lösungsmittel unter vermindertem Druck und erhält 141,5 g eines farblosen Feststoffes. Das so gewonnene Material muß nicht weiter gereinigt werden.

Ausbeute: 141,5 g **154** (459 mmol; 94,4 %) farbloses, staubiges Pulver, das nach Umkristallisieren aus n-Pentan in dünnen Nadeln vorliegt und nach Trocknung am Vakuum wieder staubige Konsistenz annimmt.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.90$ (d, $J = 8.3$ Hz, 2H, Aryl-*H*), 6.80 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H, Aryl-*H*), 4.29 (d, $J = 1.9$ Hz, 1H, *CHOTs*), 1.92 (s, 3H, Aryl- CH_3), 1.90-1.82 (m, 1H), 1.74-1.68 (m, 1H), 1.57 (d, $J = 3.8$ Hz, 1H), 1.47-1.29 (m, 2H), 1.09 (s, 3H, CH_3), 1.08 (s, 3H, CH_3), 0.98 (d, $J = 1.3$ Hz, 2H), 0.97 (s, 3H, CH_3)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 144.34$ (1C; *Aryl-C*), 134.51 (1C; *Aryl-C*), 129.56 (2C; *Aryl-C*), 128.01 (2C; *Aryl-C*), 94.11 (1C; *CHOTs*), 48.98 (1C); 48.08 (1 C); 41.14 (1C); 39.44 (1C); 29.36 (1C); 25.99 (1C); 25.69 (1C); 21.58 (1C); 20.99 (1C); 18.80 (1C)

CHN: C: 66.22 (ber. 66.20); H: 7.74 (ber. 7.84); M = 308,44

Smp.: 96°C

4.3.10 *exo*-Fenchylbromid **180**

53,22 g $\text{MgBr}_2(\text{thf})_2$ (162,1 mmol) werden unter Luftausschluß in einem 500 ml Dreihalskolben in 250 ml Toluol vorgelegt. Der Kolben wird mit einem KPG-Rührwerk ausgestattet und taucht vollständig in ein Ölbad ein. Man gibt in fester Form 100 g Fenchyltosylat **154** (324,2 mmol) hinzu und rührt bei einer Ölbadtemperatur von 45°C für sieben Tage (Bem.: Sollte sich das Ansatzgemisch zu sehr verfestigen, so daß ein schwer rührbarer Teig entsteht, so kann nachträglich noch Toluol hinzugefügt werden.). Nach der angegebenen Zeit (gegebenenfalls eine NMR-Reaktionskontrolle machen, um die Vollständigkeit des Umsatzes zu überprüfen) wird das Reaktionsgemisch in 600 ml Eiswasser gegossen und mit Diethylether (ca. 250 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Die größte Menge an Toluol wird unter Nutzung des Heizbades (ca. 40°C) ebenfalls am Rotationsverdampfer abdestilliert. Anschließend wird über eine 20 cm Vigreuxkolonne aus einem 100 ml Rundkolben NS 14,5 fraktionierend destilliert. Die Hauptfraktion wird bei einer Ölbadtemperatur von 80 – 90°C bei einem Vakuum von 1,5 mbar in einem Siedebereich von 47 – 49°C gesammelt. (Bem.: Bei der Destillation ist darauf zu achten, daß die Destillationsbrücke und der Destilliervorstoß nicht verstopfen, da *exo*-Fenchylbromid **180** ab einem Reinheitsgrad von etwa 88 % bei Raumtemperatur oder entsprechend niedrigeren Temperaturen auskristallisiert; durch leichtes anföhen kann es wieder geschmolzen werden.)

Ausbeute: 59,17 g **180** (laut GC 90 % und 95 % de; 50,59 g entsprechend 233 mmol; 71,9 %) farblose Flüssigkeit mit wenig ausgeprägtem, angenehmem Geruch; als Verunreinigung wird lediglich Eliminierungsprodukt detektiert; es können 6 g Fenchyltosylat **154** durch Kristallisation zurückgewonnen werden; die korrigierte Ausbeute berechnet sich demnach zu 77 %.

^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 3.57$ (d, $^4J_{\text{HH}} = 2.4$ Hz, 1H, *CHBr*), 1.83 - 1.78 (m (pdq), $^2J_{\text{HH}} = 10.3$ Hz, 1H), 1.55 (s (br), 1H), 1.45 - 1.30 (multipletts, 2H), 1.24 - 1.15 (m, 2H), 1.24 (s, 3H, *CH*₃), 1.18 (s, 3H, *CH*₃), 1.00 - 0.91 (m, 1H), 0.88 (m (d (br), $^2J_{\text{HH}} = 10.3$ Hz, 1H), 0.81 (s, 3H, *CH*₃)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 76.83$ (1 C; *CHBr*), 50.61 , 49.74 , 44.23 , 41.56 , 35.74 , 31.26 , 26.24 , 25.50 , 21.82 (je 1 C)

Smp.: Je nach Reinheitsgrad werden unterschiedliche Schmelzpunkte detektiert. Fenchylobromid **180** mit einer Reinheit von 90 % schmilzt bei 24° C.

4.3.11 Synthese und Metallierung der Cyclopentadiene der Fenchyreihe ausgehend von Fenchylosylat **154**

10,8 g Cyclopentadienylmagnesiumchlorid-Etherat (55 mmol) werden in 50 ml Toluol suspendiert und mit 16g festem Fenchylosylat **154** (52 mmol) versetzt. Man rührt bei Raumtemperatur für 5 Tage und erhitzt zur Reaktionsvervollständigung für 1 h auf 60°C. Toluol wird nahezu vollständig unter vermindertem Druck entfernt, wobei keine äußere Heizung verwendet wird. Anschließend versetzt man mit reichlich Diethylether (400 ml) und Eiswasser (200 ml) und 50 ml HCl_{verd.} Die klaren Phasen werden getrennt und die wäßrige Phase nochmals mit Diethylether ausgeschüttelt. Nachdem die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet wurden, kann bis zur Trockene eingeeengt werden, um evt. bei der Hydrolyse entstandenes Cyclopentadien restlos zu entfernen. Man nimmt mit 75 ml Diethylether auf und entgast die Lösung, bevor man über einen Tropftrichter bei 0°C mit 17 ml n-Buli (1,6 m in Hexan) tropfenweise versetzt. Die sich bildende Suspension wird über Nacht weitergerührt (Raumtemperatur), wonach Diethylether im Ölpumpenvakuum entfernt wird. Man versetzt mit 75 ml n-Pentan und filtriert den farblosen Rückstand ab. Anschließend wird noch einmal mit 50 ml n-Pentan gewaschen. Der Rückstand wird im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 3 g farbloses Pulver (14,4 mmol; 28,8 %; M = 208.27); Gemisch aus drei verschiedenen Cyclopentadienen; die Lithiumsalze sind sehr luft- und hydrolyseempfindlich!

4.3.12 Synthese und Metallierung der Cyclopentadiene der Fenchyreihe ausgehend von Fenchylobromid **180**

An dieser Stelle seien zwei typische Ansätze wiedergegeben, von denen einer mit Ultraschallbadunterstützung durchgeführt wurde. Als Ausbeuten werden nur isolierte Salzausbeuten angegeben. Es sei darauf verwiesen, daß die Experimente, die im Ultraschallbad durchgeführt wurden, noch nicht völlig reproduzierbar sind. Experiment 2 gibt eine Vorschrift wieder, deren Ausbeute als Mindestausbeute zu verstehen ist. Das nach 4.3.13 zu gewinnende Bonniequarylcylopentadien **171** liegt in jedem Falle als Hauptprodukt vor und ist daher einfacher zu erhalten als nach der Synthese wie beschrieben in 4.3.11.

Experiment 1 mit Ultraschallbadunterstützung

10 g Cyclopentadienyl-Grignard (50,16 mmol) werden in einem Druckschlenkrohr in 10 ml Toluol suspendiert.

In einer einzigen Portion wird eine Lösung von 11.0 g *exo*-Fenchylbromid **180** (9 ml; 92.6 % zweier Diastereomere, 7.4 % Eliminierungsprodukt, 47 mmol) in 10 ml Toluol gelöst zu der beschallten und magnetisch gerührten Suspension des Grignards hinzugegeben. Die Temperatur des Ultraschallbades wird bei 20°C konstant gehalten. Nach ca. einer Stunde dunkelt das Reaktionsgemisch leicht ab. Man beobachtet gelbe oder ockerähnliche Färbungen. Der Ansatz bleibt leicht beweglich. Die gesamte Reaktionszeit beträgt 24 h (nachts kann eine Reaktionsunterbrechung erfolgen, indem der Ansatz auf -30°C gekühlt wird).

Nach der angegebenen Zeit versetzt man mit Wasser und etwas verdünnter Salzsäure und ethert aus. Nach Trocknung der organischen Phase mit Magnesiumsulfat und Einengen verbleibt eine hellgelbe, bewegliche Flüssigkeit, die in 100 ml Diethylether aufgenommen wird und bei Raumtemperatur mit 25 ml *n*-Butyl-Lithium (1,5 m Lösung in Hexan) versetzt wird. Man rührt über Nacht, entfernt anschließend die Hälfte des Lösungsmittels, gibt in der Kälte weitere 50 ml *n*-Hexan hinzu und filtriert über eine D-3 Fritte. Man sammelt fast farbloses Salz, das im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 4,68 g hellgelbes Pulver (22,47 mmol; 44,7 %); Hydrolyse und GC-Untersuchung einer Probe zeigt eine Gesamtreinheit von 97 % an; Anteile der Liganden: Diastereomer 1 (23,6 %), Diastereomer 2 (28,3 %) und Bonniequarylcylopentadien **171** (48 %)

Experiment 2

In 30 ml Toluol werden 14 g Cyclopentadienylgrignard (CpMgCl·OEt₂, 70 mmol; M = 198,97) vorgelegt. Dazu gibt man in einer Portion 14,9 g Fenchylbromid **180** (83,9 % Reinheit, 57,6 mmol) und rührt über Nacht (insgesamt 27 h). Danach ist fast alles Fenchylbromid **180** umgesetzt. Die Aufarbeitung orientiert sich an der in „Experiment 1“ beschriebenen. Man metalliert mit 20 ml *n*-Butyl-Lithium (nach einer GC-Kontrolle kann abgeschätzt werden, wie viel *n*-BuLi notwendig ist) und erhält nach Rühren über Nacht eine hellgelbe Suspension.

Ausbeute: 3,64 g (17,5 mmol); Diastereomer 1 (16,3 %), Diastereomer 2 (26,3%), Bonniequarylcylopentadien **171** (57,4 %)

4.3.13 Gewinnung von Bonniequarylcyclopentadienyl-Lithium 171-Li

Die aus der Synthese nach Metallierung gewonnenen Salzgemische werden in einer Fritte vorgelegt und mehrmals mit Diethylether-Portionen (25 - 50 ml) gewaschen.

Dabei geht man so vor, daß das Salz zunächst in Diethylether mit einem Spatel aufgerührt wird und nachfolgend sofort abfiltriert werden kann. Diese Arbeitsschritte können in einer Glove-Box geschehen, da der Vorgang mehrmals wiederholt werden muß und dadurch die Wahrscheinlichkeit groß ist, Sauerstoff- und Feuchtigkeitsspuren einzutragen, die zur sofortigen Zersetzung der Salze führen. Diethylether darf keine Spuren von Feuchtigkeit mehr aufweisen.

Das Lithiumsalz des Bonniequarylcyclopentadiens **171-Li** reichert sich im Extraktionsrückstand an. Nach acht Waschvorgängen ist meist eine Diastereomerenreinheit von über 90 % erreicht. Im Extrakt detektiert man nur wenig des Lithiumsalzes von Bonniequarylcyclopentadien **171-Li**. Diese Analytiken können in jedem Fall neu mittels gaschromatographischen Methoden erbracht werden. Die beschriebene Prozedur ist für jeden Maßstab geeignet.

NMR-Daten von **171-Li**:

$^1\text{H-NMR}$ (d^8 -THF): $\delta = 5.6$ (m "ABCD" (AB-Aussehen), 4H, Ring-CH), 2.14 (m, 1H), 1.69-1.59 (m, 5H), 1.58-1.51 (m, 2H), 1.36 (s, 3H, CH_3) 1.15 (s, 6H, CH_3)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d^8 -THF): $\delta = 133.02$ (1C, Ring-C-Alkyl), 101.06, 100.77 (jeweils 2C, Cp-Ring-C), 51.45, 41.32, 40.05, 38.23, 37.78, 37.20, 36.77, 32.15, 29.21, 25.54 (jeweils 1 C, Käfig-C)

CHN: C: 82.76 (ber.: 86.50); H: 10.22 (ber.: 10.16); M = 208,27

4.4 Eisen- und Molybdänkomplexe

Sämtliche Eisen- und die jeweiligen Molybdänkomplexe werden für die verschiedenen Liganden in analoger Weise hergestellt. Monosubstituiertes Cyclopentadienid wird im Falle der Ferrocensynthesen mit einem halben Äquivalent Eisendichlorid bzw. Eisendibromid-DME-Addukt in Tetrahydrofuran durch eintägiges Rühren bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Dabei dunkelt die Reaktionslösung stark ab. Man entfernt anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck, nimmt mit einigen Millilitern n-Pentan auf und zentrifugiert ab.

Nach der Wiederholung des Vorgangs (z.B.: 2 mal 20 ml n-Pentan bei einer Ansatzgröße von 1 mmol) engt man die vereinigten Extrakte zur Trockene ein und erhält orange-gelbe Öle bzw. schmierige Feststoffe. Die NMR-Spektren der so erhaltenen Roh-produkte zeigen als Verunreinigungen lediglich freien Liganden.

Die entsprechenden Molybdänkomplexe werden durch Umsetzung von äquimolaren Mengen an Molybdänhexacarbonyl und Cyclopentadienyl-Salz in Tetrahydrofuran durch mehrstündiges Refluxieren und anschließende Umsetzung mit der entsprechenden Menge an Iodmethan hergestellt (z.B.: bei einer Ansatzgröße von 1 mmol soll 4 Stunden refluxiert werden; nach Abkühlung erfolgt die Iodmethan-Zugabe und anschließend rührt man zur Reaktionsvervollständigung noch für eine Stunde unter Reflux). Nach entfernen des Lösungsmittels extrahiert man mit n-Pentan und erhält zitronengelbe Extrakte, die vom Lösungsmittel befreit werden, um schließlich gelb-orangefarbene Öle zu hinterlassen. Alle Kristallisationen erfolgen aus Diethylether bei -30°C bis -70°C .

4.4.1 Bis(isobornylcyclopentadienyl)-eisen(II)

Die Darstellung erfolgte nach dem oben beschriebenen, standardisierten Verfahren. 1,5 g Lithium-isobornylcyclopentadienid **122-Li** (7,2 mmol; $M = 208,27$) und 1,1 g $\text{FeBr}_2(\text{dme})$ (3,6 mmol; $M = 305,78$) werden in einem 100 ml Rundkolben mit Hahn in 50 ml THF vorgelegt und für 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufarbeitung erhält man ein öliges Rohprodukt, das in der Kälte (-30°C) aus 7 ml Diethylether umkristallisiert wird. Die Lösung scheidet bereits nach wenigen Stunden einen mikrokristallinen, kompakten, gelb-orangefarbenen Niederschlag aus.

Ausbeute: 1,38 g (3 mmol; 83,3 %; $M = 458, 51$); gelb-orangefarbenes Pulver

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): (verbreiterte Signale aufgrund von *rac*- und *meso*-Derivaten) $\delta = 4.03$ - 3.92 (m, 8H, Cp-H), 2.79 - 2.70 (m, 2H), 2.05 - 1.95 (m, 2H), 1.86 - 1.72 (m, 4H), 1.62 - 1.54 (2H), 1.39 - 1.15 (m, 6H), $0.94(0.92)$ (s, 6H, CH_3), $0.80(0.79)$ (s, 12H, CH_3)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 91.05$ (2 C; R^* -C, Cp-Ring), 71.53 (2 C; Ring-CH), 68.53 (2 C; Ring-CH), 67.62 (2 C; Ring-CH), 67.40 (2 C; Ring-CH), 49.21 (2 C, Käfig-C), 48.59 (2 C, Käfig-C), 47.24 (2 C, Käfig-C), 45.64 (2 C, Käfig-C), 39.98 (2 C, Käfig-C), 35.66 (2 C, Käfig-C), 27.68 (2 C, Käfig-C), 21.31 (2 C, Käfig-C), 19.99 (2 C, Käfig-C), 14.04 (2 C, Käfig-C)

CHN: C: 78,21 (ber. 78,59); H: 9,32 (ber. 9,23); $M = 458,51$

Smp.: 101°C

4.4.2 Bis(isocamphylcyclopentadienyl)-eisen(II)

Ansatzgröße: 0,373 g **123-Li** (Lithium-isocamphylcyclopentadienid; 1,8 mmol; M = 208,27); 270 mg Eisendibromid-DME-Komplex (0,9 mmol; M = 305,78); 20 ml THF

Durch Kristallisation aus gesättigten Diethyletherlösungen können mehrere Kristallchargen erhalten werden. Sie enthalten unterschiedliche Anteile von der rac- bzw. meso-Verbindung.

Bei einer Ölbadtemperatur von 138°C und einem Vakuum von 10⁻³ mbar kann die Verbindung ohne Zersetzung sublimiert werden.

Ausbeute: 0,321 g (0,7 mmol; 78 %; M = 458, 51) kristallisiertes Material; gelb-orangefarbenes Pulver

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 4.12 (s(br), 2H, Ring-CH), 3.98 (s(br), 4H, Ring-CH), 3.76 (s(br), 2H, Ring-CH), 2.54 (s(br), 2H), 2.14 (d, J_{HH} = 8.8 Hz), 1.88-1.80 (m, 2H), 1.70-1.60 (m, 4H), 1.38-1.32 (m, 2H), 1.34 (1.31)^j (s, 6H, CH₃), 1.17 (m (2 Linien), 2H), 0.90 (0.89(8))^j (s, 6H, CH₃), 0.80-0.73 (m, 2H), 0.60 (0.59) (s, 6H, CH₃)^j

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 99.34 (2 C; R^{*}-C, Cp-Ring), 68.58 (2 C; Ring-CH), 67.73 (2 C; Ring-CH), 67.32(2 C; Ring-CH) , 67.30 (2 C; Ring-CH), 50.54 (2 C, Käfig-C), 48.38 (2 C, Käfig-C), 43.97 (2 C, Käfig-C), 43.58 (2 C, Käfig-C), 36.83 (2 C, Käfig-C), 29.60(2 C, Käfig-C), 24.87 (2 C, Käfig-C), 23.12(2 C, Käfig-C) , 23.00 (2 C, Käfig-C), 22.28 (2 C, Käfig-C),

CHN: C: 78,69 (ber.: 78,57); H: 9,49 (ber.: 9,23); M = 458,51

Smp.: 144°C

MS.: 458 (M⁺, 100 %)

4.4.3 Bis(bonniequarylcylopentadienyl)-eisen(II) 173

Das nach der Aufarbeitung anfallende Material ist ölig und wird in Diethylether aufgenommen. Bei -78°C fällt mikrokristallines, orangefarbenes Kristallisat aus. Die Mutterlauge wird erneut eingengt und kaltgestellt, um weiteres Ferrocen zu erhalten.

Ausbeute: 160 mg **173** (0,35 mmol; 73 %; M = 458.51)

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.04 (m, 6 H, Cp-H), 3.99 (m, 2 H, Cp-H), 1.76-1.60 (multipletts, 10 H), 1.53-1.54 (m, 4H) 1.47 (s, 6 H, CH₃), 1.14 (m, 2 H) 1.09 (s, 6 H, CH₃), 0.98 (s, 6 H, CH₃)

^j Hier liegen rac- und meso-Komplexe vor; man detektiert zwei Methylsignale für dieselbe Gruppe mit unterschiedlichen Integralen.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 102.49$ (2 C, Alkyl-C Cp-Ring), 68.70 (2 C; CH Cp-Ring), 68.19 (2 C; CH Cp-Ring), 67.92 (2 C; CH Cp-Ring), 66.74 (2 C; CH Cp-Ring), 52.39 (2 C, Käfig), 49.47 (2 C, Käfig), 40.23 (2 C, Käfig), 39.59 (2 C, Käfig), 38.96 (2 C, Käfig), 37.04 (2 C, Käfig), 36.29 (2 C, Käfig), 32.41 (2 C, Käfig), 25.83 (2 C, Käfig), 25.72 (2 C, Käfig)
CHN: C: 74,35 (ber.: 78,57); H: 9,15 (ber.: 9,23) Smp.: 135°C

4.4.4 Bis(*exo*-norbornylcyclopentadienyl)-eisen(II) 139

300 mg Kalium-*exo*-norbornylcyclopentadienid **141-K** (1,5 mmol; M = 200) werden in Tetrahydrofuran mit 231 mg Eisendibromid-DME-Komplex (0,76 mmol) zur Reaktion gebracht. Das ölige Rohprodukt kann aus Diethylether in der Kälte zum kristallinen Material verarbeitet werden. Man erhält hellgelbe, dünne Nadeln.

Ausbeute: (kristallisiert) 0,183 g **139** (0,5 mmol; 66,1 %; M = 366,28)

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 3.99$ (m, 2H, Ring-CH), 3.91 (m, Ring-CH, 2H), 2.46 (m, 1H, Cp-CH), 2.27 (m, 1H), 2.06 (m, 1H), 1.6 – 1.45 (m, 4H), 1.45 – 1.13 (m, 4H)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 94.84$ (1C, Ring-C-Alkyl), 68.27, 68.06, 67.85, 67.70 (je 1C, Ring-C-H), 44.70, 42.46, 39.03, 36.39, 35.83, 30.18, 29.02 (je 1C; Käfig)

CHN: C: 77,01 (ber.: 77,00); H: 8,06 (ber.: 8,08) Smp.: 81°C

4.4.5 Bis(*endo*-norbornylcyclopentadienyl)-eisen(II) 140

Beschreibung: siehe Darstellung von **139** Auch dieses Ferrocen kann aus Diethylether kristallisiert werden. Die Verbindung wurde lediglich hergestellt, um als Vergleichssubstanz zu dienen. Von Interesse war lediglich der Schmelzpunkt einer kristallisierten Probe.

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 3.98$, 3.92 (je m, 2H, Ring-CH), 2.85, 2.20, 2,06, 1,86 (jeweils m, 1 H), 1.50 – 1.35 (m, 7H)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 90.60$ (1C, Ring-C-Alkyl), 69.98, 68.73, 67.95, 66.91 (je 1C, Ring-CH), 44.09, 41.55, 40.76, 37.81, 36.15, 30.35, 23.54 (je 1C; Käfig) Smp.: 98°C

4.4.6 Bis(adamantylcyclopentadienyl)-eisen(II) 149

0,378 g Natrium-adamantylcyclopentadienid **143-Na** (1,7 mmol; M = 223,1) werden mit 0,259 g Eisendibromid-DME-Komplex (0,85 mmol) in Tetrahydrofuran zur Reaktion gebracht.

Nach der üblichen Aufarbeitungsprozedur (Petrolether-Extraktion) erhält man in 90 % Ausbeute ein orange-farbenes Pulver, das auch bei einem Vakuum $> 10^{-3}$ mbar und einer Temperatur bis 180°C nicht zur Sublimation gebracht werden kann.

Rohausbeute: 0,35 g **149** (0,77 mmol; 90 %; M = 454,45)

Zur weiteren Reinigung wird der Feststoff in Diethylether aufgenommen und die Lösung heißgesättigt zum Abkühlen gebracht (- 30°C). Nach wenigen Stunden erhält man einen kompakten Niederschlag, der sich durch Abdekantieren gut von der Mutterlauge trennen läßt (0,16 g; 0,36 mmol). Von dieser Probe kann ein Schmelzpunkt bestimmt werden (siehe unten).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.05 (AA'BB', Cp-Ring-H, 4H), 2.00 (s (br), CpC(CH₂)₃(CH)₃(CH₂)₃, 3 H), 1.80 (s (br), Cp-C(CH₂)₃(CH)₃(CHH)₃, 3 H), 1.75 (s (br), Cp-C(CH₂)₃(CH)₃(CHH)₃, 3 H), 1.72 (s (br), Cp-C(CH₂)₃(CH)₃(CHH)₃, 6 H); (C₆D₆): δ = 4.08 (AA'BB', Cp-Ring-H, 4H), 1.99 (s (br), CpC(CH₂)₃(CH)₃(CH₂)₃, 3 H), 1.87 (d, ³J_{HH} = 2.06 Hz, Cp-C(CH₂)₃(CH)₃(CHH)₃, 6 H), 1.71 (s (br), Cp-C(CH₂)₃(CH)₃(CHH)₃, 6 H)

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 119.41 (1 C, Cp-Ring-C-Alkyl), 67.54 (2 C, Cp-Ring-CH), 64.77 (2 C, Cp-Ring-CH), 44.56 (3 C, Cp-C(CH₂)₃(CH)₃(CHH)₃), 37.54 (3 C, CH₂, Cp-C(CH₂)₃(CH)₃(CHH)₃), 29.33 (3 C, CH, Cp-C(CH₂)₃(CH)₃(CHH)₃), 29.05 (1 C, Cp-C(CH₂)₃(CH)₃(CHH)₃)

CHN: C: 79,27 (ber.: 79,28); H: 8,42 (ber.: 8,43)

Smp.: 185°C

4.4.7 Isobornylcyclopentadienyl-tricarbonylmethyl-molybdän 118

Lithium-Isobornylcyclopentadienid **122-Li** (500 mg, 2,4 mmol; M = 208,27) wird in THF durch Rühren unter Rückfluß mit einer äquimolaren Menge an Molybdänhexacarbonyl zur Reaktion gebracht (0,633 g; M = 264). Nach Zugabe von 148 µl Iodmethan (0,338 g; d = 2,28 g/ml; M = 141) kann aufgearbeitet werden (Gesamtprozedur: siehe allgemeine Arbeitsvorschrift zu Beginn dieses Kapitels).

Nach Kristallisation aus Diethylether erhält man kompaktes, kristallines Material von roter Farbe.

Ausbeute: 0,436 g **118** (1,1 mmol; %; M = 396,32); rote Kristalle

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.22, 5.11 (je m, 2H, Ring-CH), 2.38 (m, 1H, C₅H₄-C(Käfig)H), 1.85-1.71 (m, 3H), 1.66-1.55 (m, 2H), 1.26-1.12 m, 2H), 0.87, 0.82, 0.76 (je s, 3H, CH₃), 0,32 (s, 3H, Mo-CH₃)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 240.56, 227.39, 227.28$ (je 1C, CO), 118.58 (1C, Ring-C-Alkyl), 96.29, 90.85, 90.66, 88.79 (je 1C, Ring-CH), 50.00, 47.65, 47.25, 45.36, 39.77, 35.56, 27.19, 21.36, 19.95, 14.09 (je 1C, Käfig), -20.58 (1C, Mo- CH_3)

CHN: C: 56,12 (ber.: 57,58); H: 5,90 (ber.: 6,10)

4.4.8 Isocamphylcyclopentadienyl-tricarbonylmethyl-molybdän 119

Ansatzgröße: 0,635 g Lithium-isocamphylcyclopentadienid **123-Li** (3,05 mmol; $M = 208,27$); 0,805 g Molybdänhexacarbonyl (3,05 mmol; $M = 264$); 0,433 g Iodmethan (3,05 mmol; 0,16 ml; $M = 141$);

Man gewinnt durch Kristallisation unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß rotes, kristallines Material (Kristalle weisen schöne, ebene Flächen auf). Durch Sublimation der so erhaltenen Verbindung (95°C ; 10^{-2} mbar) erhält man einen gelb-orange-farbenen Feststoff.

Ausbeute: 0,476 g **119** (1,2 mmol; 39,3 %; $M = 396,32$); rote Kristalle

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 4.66, 4.50, 4.45, 4.32$ (je m, 1H, Ring-CH), 1.92 (m, 1H), 1.77 – 1.75 m, 1H), 1.61 – 1.55 (m, 2H), 1.43 – 1.40 (m, 1H), 1.19 – 1.13 (m, 2H), 0.96 (m, 1H), 0.94, 0.73, 0.51 (je s, 3H, CH_3), 0.48 (s, 3H, Mo- CH_3)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 241.04, 227.49, 227.41$ (je 1C, CO), 128.07 (1C, Ring-C-Alkyl), 93.99, 91.84, 91.34, 88.86 (je 1C, Ring-CH), 50.83, 48.48, 44.65, 44.28, 36.88, 30.18, 25.34, 24.75, 22.57, 22.22 (je 1C, Käfig), -21.07 (1C, Mo- CH_3)

CHN: C: 57,24 (ber.: 57,58); H: 6,05 (ber.: 6,10)

4.4.9 Bonniequaryl-cyclopentadienyl-tricarbonylmethyl-molybdän 172

Frisch gewonnenes Lithium-bonniequaryl-cyclopentadienid **171-Li** (150 mg, 0,72 mmol; $M = 208,27$) werden mit 190 mg Molybdänhexacarbonyl (0,72 mmol; $M = 264$) unter Rückfluß in 15 ml Tetrahydrofuran gerührt. Nach 3 h unterbricht man den Heizvorgang, versetzt mit 44,8 μl Iodmethan (0,102 g, 0,72 mmol; $M = 141$) und läßt das Reaktionsgemisch zur Reaktionsvervollständigung für eine weitere Stunde sieden.

Ausbeute: 0,139 g **172** (0,35 mmol; 48,6 %; $M = 396,32$), rote Kristalle

^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 4.57$ (m, 1 H, Ring CH), 4.45 (m, 2 H, Ring CH), 4.40 (m, 1 H, Ring CH), 1.55 (m (vier-Linien, AB-Aussehen), 2H), 1.48 (m (vier-Linien, AB-Aussehen), 2H), 1.42 (s (br), 1H), 1.37 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 2,6$ Hz, $J_{\text{HH}} = 13,2$ Hz), 1.24 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 4,7$ Hz, $J_{\text{HH}} = 13,5$ Hz), 1.15 (s, 3H, CH_3), 1.03 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 4,7$ Hz, $J_{\text{HH}} = 13,2$ Hz), 0.93, 0.90 (je s, 3H, CH_3), 0.51 (s, 3H, Mo- CH_3)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 241.46, 228.05, 227.98$ (je 1C, CO), 129.74 (1C, Ring-C-Alkyl), 93.40, 91.89, 91.67, 90.20 (je 1C, Ring-CH), 52.09, 49.27, 40.04, 39.00, 37.00, 35.95, 32.21, 26.97, 25.34 (je 1C, Käfig), -21.14 (1C, Mo- CH_3)

CHN: C: 56,16 (ber.: 57,58); H: 6,16 (ber.: 6,10)

4.4.10 Adamantylcyclopentadienyl-tricarbonylmethyl-molybdän 148

2,77 mmol Natrium-adamantylcyclopentadienid **143-Na** (0,618 g; $M = 223,1$) werden in 30 ml THF mit einer äquimolaren Menge an Molybdänhexacarbonyl (0,731 g; $M = 264$) für 5 h unter Rückfluß gerührt. Nach der Zugabe von 0,17 ml Iodmethan rührt man bei Raumtemperatur über Nacht. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man einen kristallinen Rückstand, der mit Toluol extrahiert werden muß. Man erhält schließlich einen orangegelben Extrakt, der, zur Trockene eingeeengt, ein hellbraunes Pulver hervorbringt.

Rohausbeute: 0,65 g **148** (1,09 mmol; 39,43 %; $M = 394,32$)

Das hellbraune, luftunempfindliche Pulver kann bei einem Vakuum von 10^{-3} mbar und einer Ölbadtemperatur von 95°C sublimiert werden. Man erhält intensiv gelbe Kriställchen.

^1H -NMR (CDCl_3): 4.51 (AA'BB', (4 Linien), Cp-Ring, 4 H), 1.81 (s (br), 3H, CpC(CH₂)₃-(CH)₃(CHH)₃), 1.55 (s (br), 3H, Cp-C(CH₂)₃(CH)₃(CHH)₃), 1.52 (s (br), 3H, CpC(CH₂)₃-(CH)₃(CHH)₃), 1.48 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 2,4$ Hz, CpC(CH₂)₃(CH)₃-(CHH)₃), 0.51 (s, 3H, Mo- CH_3)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): 241.61 (1 C, CO-Gruppe), 228.02 (2 C, CO-Gruppen), 129.03 (1 C, Cp-Ring-C-Alkyl), 90.89, 89.80 (je 2 C, Cp-Ring-CH), 44.57 (3 C, CpC(CH₂)₃(CH)₃(CHH)₃), 36.66 (3 C, CH₂Cp-C(CH₂)₃(CH)₃(CHH)₃), 33.06 (1 C, Cp-C(CH₂)₃(CH)₃(CHH)₃), 29.00 (3C, Cp-C(CH₂)₃(CH)₃(CHH)₃), -21.04 (1 C, Mo- CH_3)

CHN: C: 58,16 (ber.: 57,87); H: 5,65 (ber.: 5,62)

Smp.: 121°C

4.5 Darstellungen von optisch aktiven Komplexen des Titans und Zirkoniums

4.5.1 Bonniequaryl-cyclopentadienyl-pentamethylcyclopentadienyl-titandichlorid 181

0,13 g Lithium-bonniequaryl-cyclopentadienid **171-Li** (0,62 mmol) werden mit einer äquimolaren Menge an Cp*TiCl₃ in 15 ml Toluol vorgelegt und für 2 d zum Rückfluß erhitzt. Anschließend entfernt man das Lösemittel unter vermindertem Druck und extrahiert mehrmals mit 20 ml-n-Pentan-Portionen, um einen roten Extrakt zu erhalten.

Einengen und Kühlen auf -30°C liefert ein rotes Pulver, das nach Umkristallisation aus Diethylether den Komplex in genügender Reinheit liefert.

Ausbeute: 141 mg **181** (0,31 mmol; 50 %; $M = 455,33$)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.26, 6.07, 5.68, 5.34$ (ABCD, je 1H, Ring-CH) 2.44 (dd, $J = 4.7$ Hz; $J = 14.1$ Hz, 1H), 2.02 (d(br), 1H), 1.95 (dd, $J = 2.6$ Hz, $J = 14.1$ Hz, 1H), 1.78 (s, 15 H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 1.76 (s, 3H, CH_3), 1.77-1.74 (m, 1H), 1.69-1.63 (m, 2H), 1.55-1.52 (m, 1H), 1.15-1.11 (m, 1H), 1.03, 0.94 (je s, 3H, CH_3)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 153.60$ (1 C; R^* -C, Cp-Ring), 129,33 (5 C; $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 120,88 (1 C; Ring-CH), 118.69 (1 C; Ring-CH), 116.46 (1 C; Ring-CH), 112.71 (1 C; Ring-CH), 52.22, 49.74 (1 C; Käfig-C), 43.02, 39.34, 38.13, 36.82, 36.17, 32.04, 25.30, 23.84 (je 1 C; Käfig), 13.31 (5 C; $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$)

CHN: C: 65,60 (ber.:65,95); H: 8,07 (ber.: 7,97)

Smp.: 175°C

4.5.2 Bonniequarylcyclopentadienyl-cyclopentadienyl-zirkoniumdichlorid **182**

70 mg Lithium-bonniequarylcyclopentadienid **171-Li** (0,336 mmol) werden mit 88 mg CpZrCl_3 (0,336 mmol) in 15 ml Toluol vorgelegt und für 24 h unter Rückfluß gerührt. Entfernen des Lösungsmittels und Sublimation des grasgrünen, pulverigen Rückstandes liefert ein beigefarbenes Sublimat (Sublimation bei 0,0008 mbar/ 130°C).

Ausbeute: 44 mg **182** (0,1 mmol; 30,6 %; $M = 428,55$)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 6.47$ (s, 5H, Cp-Ring), 6.47-6.41 (m, 3H, Ring-CH), 6.26 (m, 1H, Ring-CH), 2.09 (dd, $J_{\text{HH}} = 4.7$ Hz, $J_{\text{HH}} = 13.8$ Hz, 1H), 1.92 (d (br); 1H), 1.78 (d (br); 1H), 1.69 (dd, $J_{\text{HH}} = 2.5$ Hz, $J_{\text{HH}} = 13.8$ Hz, 1H), 1.58 (dd, $J_{\text{HH}} = 2.5$ Hz, $J_{\text{HH}} = 13.1$ Hz, 1H), 1.55-1.51 (m, 2H), 1.42 (s, 3H, CH_3), 1.20 (dd, $J_{\text{HH}} = 4.7$ Hz, $J_{\text{HH}} = 13.1$ Hz, 1H), 1.07, 0.96 (je s, 3H, CH_3)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 147.82$ (1 C, R^* Cp; Alkyl-C Cp-Ring), 116.37 (R^* Cp, CH Cp-Ring), 116.32 (5 C; Cp-C), 115.58 (1 C, R^* Cp, CH Cp-Ring), 115.11 (1 C, R^* Cp, CH Cp-Ring), 111.93 (1 C, R^* Cp, CH Cp-Ring), 52.52, 50.04, 42.58, 39.62 (1 C, Käfig), 38.62, 37.27, 36.46, 32.09, 25.51, 25.22 (je 1 C, Käfig)

CHN: C: 56,68 (ber.: 56,05); H: 6,23 (ber.: 6,11)

Smp.: 205°C (Zersetzung)

4.5.3 Cyclopentadienyl- isocamphylcyclopentadienyl-zirkoniumdichlorid 183

214 mg Cyclopentadienyl-zirkoniumtrichlorid (0,82 mmol) werden mit 170 mg Lithium-isocamphylcyclopentadienid **123-Li** (0,82 mmol) in 20 ml Toluol vorgelegt und für 24 h unter Rückfluß gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels verbleibt ein dunkelgrünes Pulver, das in einen 10ml Rundkolben ohne Hahn übergeführt wird (Produkt ist nicht luftempfindlich) und bei einem Ölpumpenvakuum von 10^{-3} mbar bei 130°C zur Sublimation in ein Glasrohr gebracht wird. Dabei taucht man den Sublimationskolben vollständig in das Ölbad. Man gewinnt so ein elfenbeinfarbenes Sublimat.

Ausbeute: 130 mg (0,3 mmol; 37,2 %; $M = 428,55$)

Rührt man 400 mg **123-Li** (1,9 mmol) für drei Tage mit 496 mg Cyclopentadienyl-zirkoniumtrichlorid in 25 ml Diethylether, so kann nach wäßriger Aufarbeitung und Diethyletherextraktion 550 mg Rohprodukt gewonnen werden (1,2 mmol; 61,4 %). Das Material ist hellbraun und pulvrig.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.60, 6.47, 6.31, 6.07$ (je m, 1 H, $\text{Cp}^{\text{R}^*}\text{-H}$), 6.44 (s, 5H, Cp-H), 1.98 (d (br), $J = 10.1$ Hz), 1.78 (s (br), 1 H), $1.62\text{-}1.54$ (m, 1H), $1.39\text{-}1.32$ (m, 2H), 1.22 (m mit zwei Linien; Abstand $d = 10.3$ Hz; 1H), 1.20 (s, 3H, CH_3), 0.95 (s, 3H, CH_3), 0.77 (m mit zwei Linien; Abstand $d = 22,3$ Hz, 2 H), 0.36 (s, 3H, CH_3)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 144.92$ (1 C, R^*Cp ; Alkyl-C Cp-Ring), 120.81 (R^*Cp , CH Cp-Ring), 116.32 (5 C; Cp-C), 116.00 (1 C, R^*Cp , CH Cp-Ring), 115.23 (1 C, R^*Cp , CH Cp-Ring), 106.79 (1 C, R^*Cp , CH Cp-Ring), $51.19, 46.97, 46.18, 46.09, 53.99, 29.81, 24.75, 23.28, 23.08, 22.22$ (je 1 C, Käfig)

CHN: C: 56,48 (ber.: 56,05); H: 6,24 (ber.: 6,11) **Smp.:** 210° C (Zersetzung)

Drehwert: $\alpha^{\text{D}} = -24,7$; $c = 1$; 20°C ; CH_2Cl_2

4.5.4 Bis(bonniequarylcylopentadienyl)-titandichlorid 184

341 mg destilliertes Titantetrachlorid (1,8 mmol; $M = 189,7$) wird in einem 50 ml Rundkolben mit Hahn in 15 ml Benzol vorgelegt. Bei 0°C tropft man eine Lösung von 750 mg Lithium-bonniequarylcylopentadienid **171-Li** (3,6 mmol) in 15 ml THF langsam zu. Die Zugabe ist nach 15 min beendet und verursacht die Ausbildung einer rötlich-braunen Suspension. Man läßt auftauen und rührt für einen Tag bei Raumtemperatur.

Anschließend versetzt man vorsichtig mit 15 ml Eiswasser und entfernt unter Nutzung eines Vakuums die organischen Lösungsmittel. Der Rückstand wird in 300 ml Chloroform aufgenommen und mehrmals mit Wasser gewaschen.

Die abgetrennte organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt, bis nur noch wenig Lösemittel verbleibt. Durch Aufkochen bringt man die ungelösten Bestandteile weitestgehend in Lösung und filtriert heiß ab. Kristallisation erfolgt bei 0°C und liefert mikrokristallines Material (rote Kristalle, die beim Trocknen im Vakuum als Pulver anfallen).

Ausbeute: 523 mg **184** (rotes Pulver) (1 mmol; 55,6 %; M = 521,46)

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.55 (pq, 4H, Ring-CH), 6.49 (pt, 2H, Ring-CH), 6.28 (pd, 2H, Ring-CH), 2.28 (dd, ³J_{HH} = 4.7 Hz, ²J_{HH} = 14.1 Hz, 2H), 1.89 (d(br), 2H), 1.77 (d(br), 2H), 1.68 (dd, ⁴J_{HH} = 2.4 Hz, ²J_{HH} = 14.1 Hz, 2H), 1.58 (dd, ⁴J_{HH} = 2.4 Hz, ²J_{HH} = 13.2 Hz, 2H), 1.40 (m(br), 4H), 1.35 (s, 6H, CH₃), 1.17 (dd, ³J_{HH} = 4.7 Hz, ²J_{HH} = 13.2 Hz, 2H), 1.04, 0.96 (je s, 6H, CH₃)

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 152.84 (2 C, R^{*}Cp; Alkyl-C Cp-Ring), 121.93 (2 C; R^{*}Cp, CH Cp-Ring), 119.02 (2 C; R^{*}Cp, CH Cp-Ring), 117.91 (2 C; R^{*}Cp, CH Cp-Ring), 113.21 (2 C; R^{*}Cp, CH Cp-Ring), 52.54, 49.77, 43.30, 39.43, 37.96, 36.97, 36.25, 31.97, 25.36, 24.35 (je 2 C, Käfig)

CHN: C: 68,08 (ber.: 69,10); H: 8,13 (ber.: 8,12)

Smp.: 242°C (Zersetzung)

4.5.5 Bis(bonniequarylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid **185**

419 mg sublimiertes Zirkoniumtetrachlorid (1,8 mmol; M = 233,02) werden in 25 ml THF suspendiert. Über einen Tropftrichter mit Druckausgleich wird in 15 ml THF gelöstes Lithium-bonniequarylcyclopentadienid **171-Li** (3,6 mmol; M = 208,27) langsam bei 0°C zugetropft. Das Reaktionsgefäß wird nach Auftauen auf Raumtemperatur für 12 h unter Rühren belassen. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Die Extraktion erfolgt mit zwei 50 ml-Portionen Methylenchlorid durch Filtration oder Zentrifugation. (Bem.: An dieser Stelle kann an Luft gearbeitet werden, da der entstandene Komplex keine Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff oder auch Feuchtigkeit zeigt.). Nachdem Dichlormethan am Rotationsverdampfer entfernt wurde (Benutzung des Heizbades kann erfolgen), kocht man das erhaltene Pulver in 40 ml CHCl₃/MeOH (4 :1) auf und filtriert heiß ab. Kühlung auf 0°C erbringt in wenigen Minuten 288 mg mikrokristallinen Niederschlag, der abfiltriert werden kann.

(Das geschieht mit Hilfe einer geschlossenen D-3-Fritte, in der das Pulver auch im Vakuum getrocknet werden kann). Die moosgrüne Mutterlauge scheidet nach Einengen und Kühlen auf -30°C erneut Niederschlag aus.

Ausbeute: 488 mg **185** (0,86 mmol; 48,0 % ; M = 564,78)

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.40-6.30 (m, 6H, Ring-CH), 6.18-6.17 (m, 2H, Ring-CH), 2.11 (dd, ³J_{HH} = 4.7 Hz, ²J_{HH} = 13.8 Hz, 2H), 1.92 (d(br)^k, 2H), 1.88 (d(br), 2H), 1.73 (dd, ⁴J_{HH} = 1.8 Hz, ²J_{HH} = 13.8 Hz, 2H), 1.52 (dd, ⁴J_{HH} = 1.8 Hz, ²J_{HH} = 12.9 Hz, 2H), 1.50 (s(vbr), 4H), 1.45 (s, 3H, CH₃), 1.17 (dd, ³J_{HH} = 4.7 Hz, ²J_{HH} = 12.9 Hz, 2H), 1.00 (s, 3H, CH₃), 0.96 (s, 3H, CH₃)

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 147.33 (2 C, Alkyl-C(Cp-Ring)), 115.56 (2 C; Ring-CH(Cp-Ring)), 114.99 (4C; Ring-CH(Cp-Ring)), 110.00 (2 C; Ring-CH(Cp-Ring)), 52.23, 49.63, 42.28, 39.43, 38.28, 36.99, 36.20, 32.03, 25.39, 24.91 (je 2 C, Käfig)

CHN: C: 62,11 (ber.: 63,80); H: 8,28 (ber.: 7,50)

Smp.: 230°C (Zersetzung)

4.5.6 Katalytische Hydrierung von Phenylbuten 4 mit Titankomplex 184

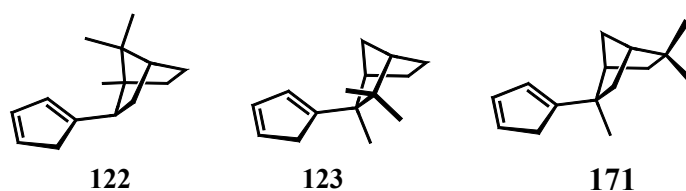
In einem 100 ml Kolben mit Hahn für Wasserstoffgaseinlaß und Anschluß an ein Quecksilbersteigrohr werden 0,53 g 2-Phenyl-1-buten **4** (4 mmol; M = 132,2) in 30 ml Toluol gelöst vorgelegt. Man gibt in fester Form 20,86 mg **184** (0,04 mmol; 1 mol%) hinzu und danach werden 0,1 ml n-BuLi (0,16 mmol; 15 % in Hexan) in die Lösung eingespritzt. Man evakuiert das Reaktionsgefäß, so daß die Quecksilbersäule ca 75 cm ansteigt und belüftet anschließend mit Wasserstoff. Zusätzlich wird über die Quecksilbersäule ein leichter Wasserstoffüberdruck an das Gefäß angelegt. Schon nach wenigen Minuten entsteht in der Apparatur ein Vakuum (Quecksilbersäule steigt an; ca 6 cm). Nach ca 20 min ist keine Veränderung mehr detektierbar. Man rührt für weitere 2 h und versetzt anschließend mit 20 ml Wasser, trennt die Phasen und trocknet die Toluol-Lösung mit Magnesiumsulfat. Der so erhaltene Extrakt kann direkt gaschromatographisch untersucht werden.

^k An dieser Stelle wird keine Kopplungskonstante angegeben, da sie aufgrund des verbreiterten Signals nicht korrekt wäre; die Größenordnung beträgt J = 4 Hz.

5 Zusammenfassung und Ausblick

5.1 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen, die Synthese für zwei neue optisch aktive Cyclopentadiene Isocamphylcyclopentadien **123** und Bonniequaryl-cyclopentadien **171** zu entwickeln (Ligand **122** fällt racemisch an). Damit wurden erstmals Substitutionsprodukte an [2.2.1]-bicyclischen Systemen generiert, die gezielt nach Ablauf von *Wagner-Meerwein*-Umlagerungen des Käfigs isoliert werden können.



Die praktischen Arbeiten im Rahmen der Dissertation gliederten sich in drei Themenkreise. In einem umfangreichen ersten Teil wurde ein Syntheseweg zu [2.2.1]-bicyclisch substituierten Cyclopentadienen geschaffen. Dabei standen die Studien über die Reaktivität des Isobornylchlorids **115** mit Cyclopentadienylgrignard im Vordergrund. Das unter optimierten Bedingungen entstandene Produktbild wurde vollständig aufgeklärt und mechanistisch verstanden. Die gewonnenen Erkenntnisse wurden im zweiten Teil der Arbeit auf die Synthese des optisch aktiven Cyclopentadiens **171** übertragen. Wichtige Ausgangsmaterialien wie etwa das wenig studierte *exo*-Fenchylbromid **180** fanden dabei Beachtung. In einem dritten Teil der Arbeit wurden Metallkomplexe des Titans und Zirkoniums präpariert. Sie wurden einer eingehenden kernresonanzspektroskopischen Untersuchung unterzogen. Ein geeignetes Katalyseexperiment im Rahmen der enantioselektiven Katalyse wurde durchgeführt.

Die Darstellung von trimethylsubstituierten Bicyclo[2.2.1]heptyl-cyclopentadienen ist somit erstmals präparativ manifestiert worden. Dabei werden Verbindungen erhalten, deren Kohlenstoffkäfige im Falle der optisch aktiven Komponenten über ein quartäres Kohlenstoffatom mit dem Cyclopentadien verbunden sind. Bonniequaryl-cyclopentadien **171** trägt einen Terpenkäfig, der bisher in der Literatur nicht benannt war.

Die Vorgehensweise bei der Präparation folgt genau studierten Reaktionsbedingungen, die stets die Verwendung von Toluol als Lösungsmittel und der Grignard-Verbindung $\text{CpMgCl}(\text{OEt}_2)$ als Cyclopentadienid-Komponente vorsehen.

Sie beinhaltet komplizierte mechanistische Aspekte zu denen mehrere parallel ablaufende Reaktionen gehören. *Wagner-Meerwein-Umlagerungen* und *Hydrid-Shift-Prozesse* sind essentiell mit der Entstehung der optisch aktiven Verbindungen **123** und **171** verbunden. Isocamphylcyclopentadien **123** hat eine eingeschränkte optische Reinheit, während Bonniequarylcylopentadien **171** die optische Reinheit des eingesetzten Ausgangsmaterials besitzt. Beide Cyclopentadiene werden aus Ausgangsmaterialien aus dem *chiral pool* in moderaten Ausbeuten erhalten.

Im Falle der Herstellung von Isocamphylcyclopentadien **123** startet die Reaktionssequenz zu seiner Synthese beim *endo*-Borneol **111**. In einem ersten Schritt gewinnt man das hervorragend zugängliche Tosylat **110**, welches als Startmaterial für die Synthese von *exo*-Bornylchlorid **115** genutzt wird. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine neue, besonders effektive, diastereoselektive Synthese für das halogenierte Terpen **115** entwickelt, die erstmals die Verbindung in großer Quantität ohne Bildung von Nebenprodukten in analysenreiner Form hervorbrachte.

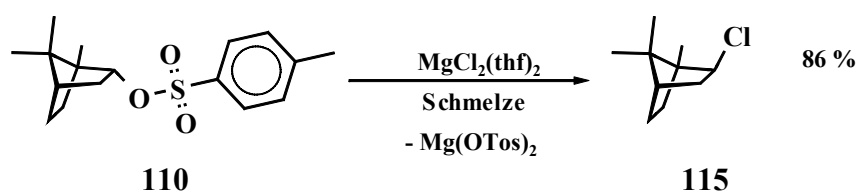


Abbildung 151: Neue Synthese für Isobornylchlorid **115**

Die Methodik funktioniert in Anlehnung an die Tosylatmethode zur Synthese von Halogenalkanen aus Alkoholen, wobei allerdings an der Strategie einige Modifikationen angebracht wurden. Das Tosylat **110** wird mit dem Tetrahydrofuran-Addukt des Magnesiumdichlorids in der Schmelze in einer zehnmütigen Reaktion umgesetzt.

In einem letzten Reaktionsschritt setzt man Isobornylchlorid **115** in konzentrierter toluolischer Lösung mit Cyclopentadienylmagnesiumchlorid um. Die Reaktion ist nach kurzer Zeit beendet, wonach die entstandenen Cyclopentadiene als Lithiumsalze in ca. 35 % Ausbeute gewonnen werden.

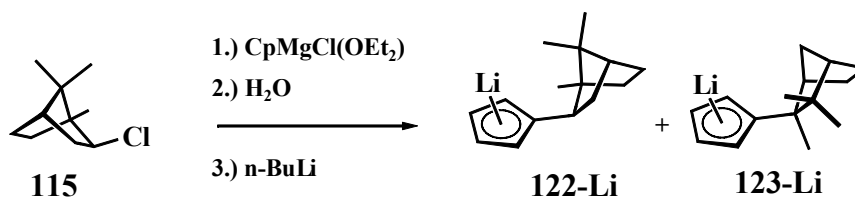


Abbildung 152: Ligandsynthese ausgehend von Isobornylchlorid **115**

Das optisch aktive Cyclopentadienid **123-Li** besitzt in Diethylether eine wesentlich bessere Löslichkeit als Isobornylcyclopentadienid **122-Li** und kann somit aus dem Salzgemisch einfach extrahiert werden. Das Material kann direkt zur Synthese von Metallkomplexen verwendet werden.

Die Darstellung von Bonniequarylcylopentadien **171** folgte dem gleichen Synthesekonzept, wie es zur Synthese von **123** erarbeitet wurde. Dazu mußte das in der Literatur nahezu unbekannte *exo*-Fenchylbromid **180** dargestellt werden.

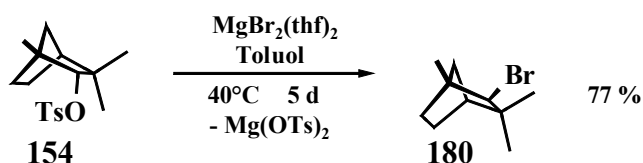


Abbildung 153: Optimierte Darstellung von *exo*-Fenchylbromid **180**

Das halogenierte Terpen **180** konnte in guter Reinheit und guter Diastereoselektivität erhalten werden. Die Darstellung von großen Quantitäten wurde durchgeführt. Mit dem destillierbaren Material konnte ein Schmelzpunkt bestimmt werden (Smp.: 24°C).

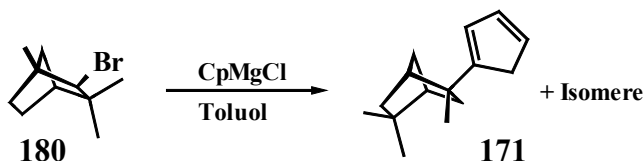


Abbildung 154: Darstellung des Liganden **171**

Die Umsetzung von **180** mit Cyclopentadienylgrignard lieferte bis zu 50 % Ligandgemisch, wobei Bonniequarylcylopentadien **171** als Lithiumsalz in besonderer Reinheit gewonnen werden konnte. Es stellt die Majoritätskomponente des Ligandgemisches dar und kann nach Waschen des Salzgemisches mit Diethylether als pulvriger, luftempfindlicher Rückstand erhalten werden. Im Rahmen der Arbeit wurden binnen kurzer Zeit mehr als 12 g des Cyclopentadienids **171-Li** hergestellt. Das Ligandmaterial wurde an Metallkomplexen untersucht.

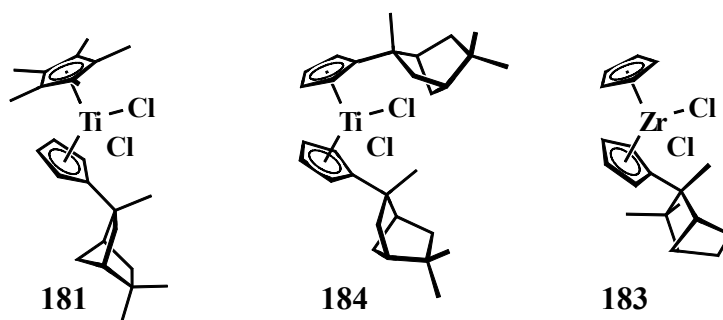


Abbildung 155: Einige der präparierten optisch aktiven Komplexe

Von Komplex **181** konnte eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt werden. Komplex **184** konnte aufgrund spektroskopischer Eigenschaften auf seine optische Reinheit hin untersucht werden. Eine nicht kristallisierte Komplexcharge zeigte einen ee-Wert von 78 %. Damit besitzt der Komplex die optische Reinheit des Ausgangsmaterials. Mit **184** wurde auch eine katalytische Hydrierung durchgeführt. Das Katalyseprodukt zeigte einen Enantiomerenüberschußwert, der weit über den vergleichbaren Werten lag, die mit den entsprechenden Menthylliganden am Komplex gefunden wurden.

5.2 Ausblick

Die Darstellung des Bornylidencyclopentadiens **43** konnte bezüglich der Reinheit und Ausbeute erheblich verbessert werden. Zudem ist es gelungen, dieses Ausgangsmaterial auf ökonomische Weise in großen Quantitäten zu gewinnen. Durch eine unproblematische Reaktionssequenz sind innerhalb von zwei Wochen (lange Rührzeit, die aber keinen Arbeitsaufwand erfordert) mehrere 100 g des Fulvens herstellbar. Das Synthesepotential wurde anhand der Addition von Hydrid dokumentiert. Die Addition von Hydrid durch Verwendung von Lithiumaluminiumhydrid bei milden Reaktionsbedingungen in Toluol-Lösung verspricht die gezielteste Synthese für Bornyl- oder Isobornylcyclopentadien **122** zu werden (Bem.: Weitere Hydridadditionsreagenzien sollten getestet werden wie z.B. das bei milden Bedingungen einsetzbare Natriumcyanoborhydrid.). Dabei fallen in noch zu optimierenden Verhältnissen diastereomere Verbindungen an, die entweder mittels einer Extraktionsprozedur nach Metallierung oder nach weiterer Derivatisierung¹²⁶ durch Säulenchromatographie oder Kristallisation getrennt werden können. Für die gezielte Derivatisierung steht die bereits erprobte Umwandlung zu Fulvenen zur Verfügung. Folgendes Schema illustriert die Vorgehensweise, die einer einfachen Syntheseprozedur nach *Stone* und *Little* folgt¹²⁷.

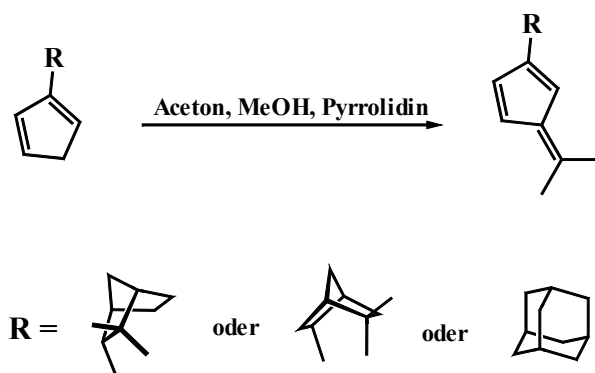


Abbildung 156: Fulvensynthese nach *Stone* und *Little*

Denkbare Pentafulvene, die in der 3-Position alkylsubstituiert sind, können so synthetisiert werden. Fulvene der geschilderten Art sind bei aufwändiger Substitution Feststoffe, die natürlich auch durch Kristallisation oder Säulenchromatographie gereinigt werden können¹.

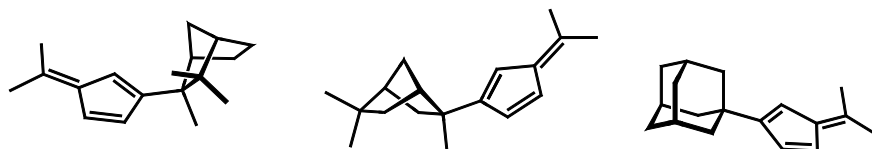


Abbildung 157: Denkbare Substituenten am Pentafulvengrundkörper

Zu diesen Synthesestrategien gibt es allerdings auch schon ausgearbeitete Prozeduren, die nach der Darstellung des substituierten Fulvens die Addition an alkylsubstituierte Indenylderivate mit nachfolgender Komplexierung vorsehen¹²⁸.

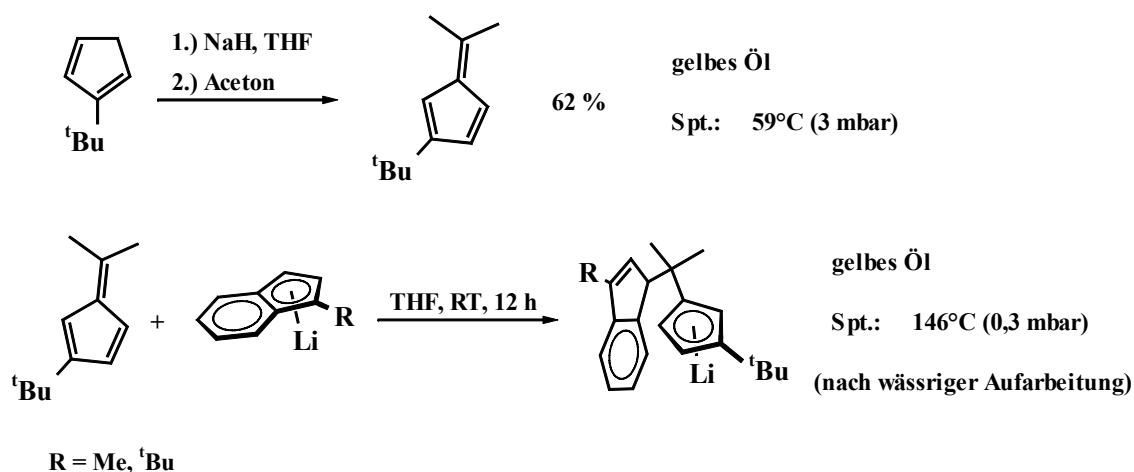


Abbildung 158: Synthese gelinkter Liganden nach dem Konzept von Miyake

Wie gezeigt, kann das Verfahren sowohl auf die chiralen als auch auf die nicht chiralen Vertreter übertragen werden. In Aussicht gestellt werden kann daher auch ein sperriger Ligand der Art „Adamantyl-di-*tert.*-butylcyclopentadien“, der möglicherweise Komplexeigenschaften maßgeblich beeinflussen kann.

¹ Das adamantylsubstituierte Pentafulven ist ein sublimierbarer Feststoff; Sublimation bei 80°C / 10⁻³ mbar.

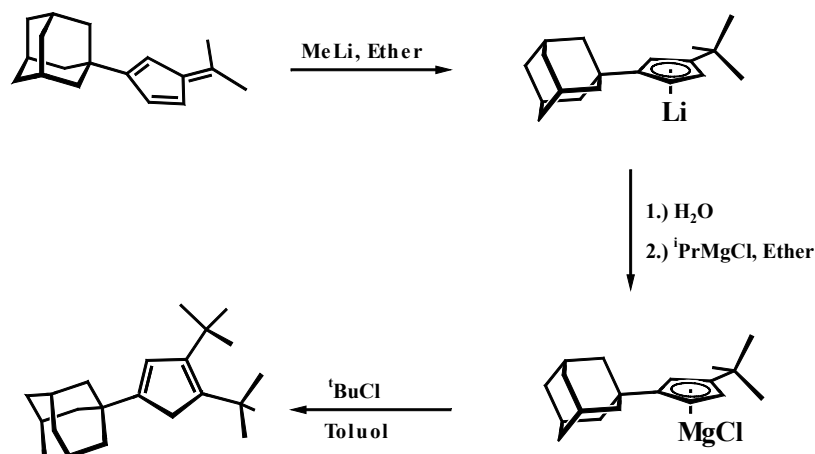


Abbildung 159: Darstellung sperrig substituierter Liganden

Das Ziel, verbrückte Liganden zu synthetisieren, ist direkt mit der Zugänglichkeit der besprochenen Fulvene verbunden. Eine Vielzahl von Ligandvariationen werden auf die geschilderte Art und Weise möglich sein. Sind die gelinkten Liganden synthetisiert worden, so sind beispielsweise Zirkoniumkomplexe in moderaten Ausbeuten zugänglich¹²⁸.

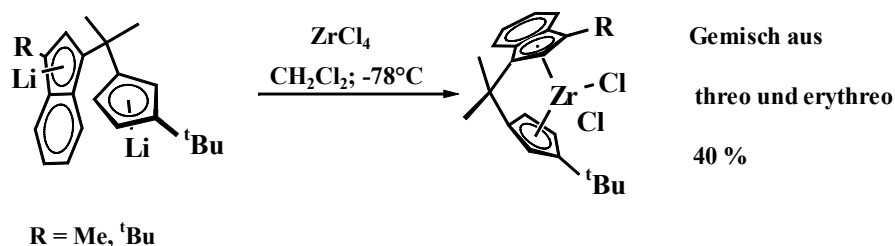


Abbildung 160: Komplexierung der gelinkten Liganden

Das in unserem Arbeitskreis angewendete Verfahren zur Darstellung der monosubstituierten Pentafulvene in methanolischer Lösung unter Verwendung von Pyrrolidin als Base sollte dahingehend modifiziert werden, daß das Lithiumsalz des Cyclopentadiens direkt zur Synthese dient.

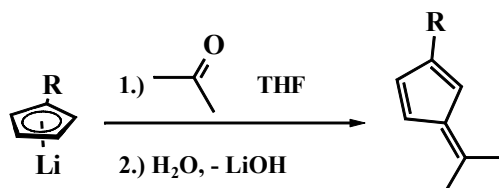


Abbildung 161: Direkte Synthese von Pentafulvenen aus Lithium-Cyclopentadieniden

Diese Vorgehensweise wäre vorteilhaft, da beispielweise frisch gewonnenes Lithium-Bonniequarylcylopentadienid direkt und gezielt zum stabilen Pentafulven umgesetzt werden könnte. Dabei bestünde auch nicht die Möglichkeit zur Dimerisierung des freien Liganden. Optisch aktive Zielkomplexe könnten nach den geschilderten Vorstellungen also folgendes Aussehen annehmen (siehe Abbildung).

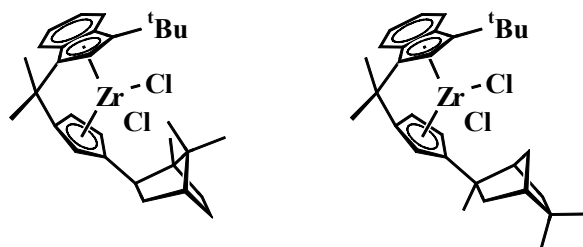


Abbildung 162: Mögliche Zielkomplexe

Solche Komplexe fallen naturgemäß als Gemische an. In dem vorliegenden Fall können sogar vier diastereomere Verbindungen vorliegen, nämlich zwei Paare von *rac-like* Systemen. Sicherlich wird es aufgrund der räumlichen Gegebenheiten Komplexe geben, die gegenüber anderen begünstigt sind. Es ist von großem Interesse zu studieren, welche Verbindungen bevorzugt entstehen.

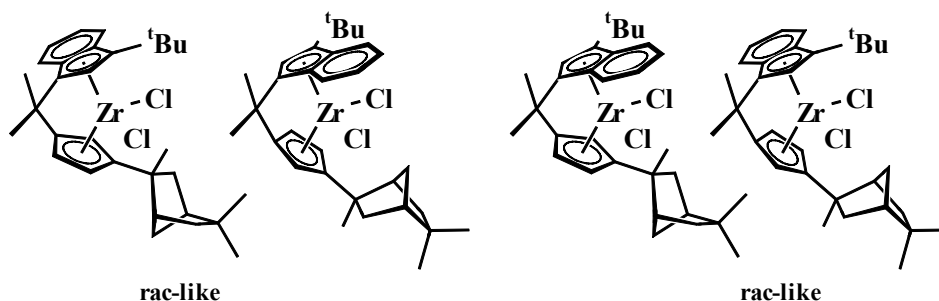


Abbildung 163: Diastereomere Komplexe mit Bonniequarylsubstituent

Eine etwaige Trennung kann durch fraktionierte Kristallisation erfolgen.

6 Literaturverzeichnis

- ¹ Horner, L.; Siegel, H.; Büthe, H. *Angew.Chem.* **1968**, 80, 1034
- ² Falbe, J.; Regitz, M. *Römpf Chemielexikon*, 10. Auflage, Georg-Thieme Verlag, Stuttgart **1996**
- ³ Young, J.F.; Osborn, J.A.; Jardine, F.H.; Wilkinson, G. *Chemical Communications (London)* **1965**, 10, 67
- ⁴ Morrison, J. et. al. *J.Am.Chem.Soc.* **1971**, 93, 1301
- ⁵ Cesarotti, E.; Kagan, H.B. *J.Organomet.Chem.* **1978**, 162, 297
- ⁶ Cesarotti, E., Ugo, R., Kagan, H.B. *Angew. Chem.* **1979**, 91, 842
- ⁷ Halterman, R. L. *Chem. Rev.* **1992**, 92, 965
- ⁸ Cesarotti, E.; Kagan, H.B.; Goddard, R.; Krüger, C.J. *J.Organomet.Chem.* **1978**, 162, 297
- ⁹ Boese, R.; Bläser, D., Halterman, R.L.; Vollhardt, K.P.C. *Angew.Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 553
- ¹⁰ Moise, C.; Leblanc, J.-C.; Tirouffet, J. *Tetrahedron Lett.* **1974**, 1723
- ¹¹ Faller, J.W.; Linebarrier, D.L. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 1937
- ¹² Chen, Z.; Eriks, K.; Halterman, R.L. *Organometallics* **1991**, 10, 3449
- ¹³ Halterman, R.L.; Vollhardt, K.P.C. *Organometallics* **1988**, 7, 833
- ¹⁴ Breitmaier, E. *Terpene*, Wiley-VCH, **2005**
- ¹⁵ Leblanc, J.C.; Moise, C. *J. Organomet. Chem.* **1976**, 120, 65
- ¹⁶ Erker, G.; Nolte, R.; Aul, R.; Wilker, S.; Krüger, C.; Noe, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7594
- ¹⁷ Fiaud, J.C.; Malleron, J.L. *Tetrahedron Lett.* **1980**, 21, 4437
- ¹⁸ Halterman, R.L.; Vollhardt, K.P.C. *Organometallics* **1988**, 7, 883
- ¹⁹ Corey, E.J.; Ensley, H.E. *J.Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 6908
- ²⁰ Erker, G.; Temme, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 4004
- ²¹ Erker, G.; Mollenkopf, C. *J. Organomet. Chem.* **1994**, 483, 173
- ²² Quindt, V; Wallasch, M; Wolmershäuser, G; Sitzmann, H. *Z. Naturforsch.* **2002**, 57b, 328
- ²³ Erker, G. *Pure Appl. Chem.* **1992**, 64, 393
- ²⁴ Erker, G.; Temme, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 4004
- ²⁵ Erker, G.; Aulbach, M.; Wingbermhühle, D.; Krüger, C.; Werner, S. *Chem. Ber.* **1993**, 126, 755
- ²⁶ Erker, G.; Aulbach, Knickmeier, M.; Nolte, M.; M.; Wingbermhühle, D.; Krüger, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4590
- ²⁷ Erker, G.; Aulbach, M.; Krüger, C.; Werner, S. *J. Organomet. Chem.* **1993**, 450, 1
- ²⁸ Phillips, H. *J. Chem. Soc.* **1925**, 127, 2566 und Winstein, S.; Morse, B.K.; Grunwald, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 1127
- ²⁹ Halterman, R.L.; Darryl, R.F.; Bailey, E.F.; Dockter, D.W.; Stenzel, O.; Shipman, J.L.; Masood, A.K.; Dechert, S.; Schumann, H. *Organometallics*, **2000**, 19, 5464
- ³⁰ Schumann, Herbert; Stenzel, Oleg; Girgsdies F.; Halterman, L. *Organometallics*, **2001**, 20, 1743
- ³¹ Halterman, R.L.; Vollhardt, K.P. *Tetrahedron Lett* **1986**, 27, 1461
- ³² Moriarty, K.J.; Rogers, R.D.; Paquette, L.A. *Organometallics* **1989**, 8, 1512
- ³³ Halterman, R.L.; Vollhardt, K.P.C.; Welker, M.E. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 8105
- ³⁴ Collins, S.; Hong, Y.; Taylor, N. *Organometallics* **1990**, 9, 2695

- ³⁵ Smith, J.A.; Brintzinger, H.H. *J. Organomet. Chem.* **1981**, 218, 159
- ³⁶ Halterman, R.L. *Metallocenes*, **1998**, Vol. 1; Wiley-VCH
- ³⁷ Schnutenhaus, H.; Brintzinger, H.H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, 18, 777
- ³⁸ Gutmann, S.; Burger, P.; Hund, H.U.; Hofmann, J.; Brintzinger, H.H. *J. Organomet. Chem.* **1989**, 369, 343
- ³⁹ Marechal, E.; Lepert, A. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1967**, 2954
- ⁴⁰ Grossmann, R.B.; Doyle, R.A.; Buchwald, S.L. *Organometallics* **1991**, 10, 1501
- ⁴¹ Sinn, H.; Kaminsky, W. *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, 18, 99
- ⁴² Ewen, J.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6355
- ⁴³ Erker, G.; Nolte, R.; Tsay, Y.H.; Krüger, C. *Angew. Chem.* **1989**, 101, 642
- ⁴⁴ Erker, G.; Frize, C. *Angew. Chem.* **1992**, 104, 204
- ⁴⁵ Gutnov, A.; Drexler, H.-J.; Spannenberg, A.; Oehme, G.; Heller, B. *Organometallics* **2004**, 23, 1002
- ⁴⁶ Röhl, W.; Brintzinger, H.H.; Rieger, B.; Zolk, R. *Angew. Chem.* **1990**, 102, 339
- ⁴⁷ Colettei, S.L.; Halterman, R.L. *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 3513
siehe auch: Colettei, S.L.; Halterman, R.L. *Organometallics* **1991**, 10, 3438
- ⁴⁸ Chen, Z.; Halterman, R.L. *Synlett* **1990**, 103
- ⁴⁹ Hoveyda, A.H. in *Titanium and Zirconium in Organic Synthesis*, Ilan Marek, Wiley VCH, **2002**
- ⁵⁰ Hoveyda, A.H.; Morken, J.P. *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1378
- ⁵¹ Wild, F.R.W.P.; Zsolnai, L.; Huttner, G.; Brintzinger, H.H. *J. Organomet. Chem.* **1982**, 232, 233
- ⁵² Schäfer, A.; Karl, E.; Zsolnai, L.; Huttner, G.; Brintzinger, H.H. *J. Organomet. Chem.* **1987**, 328, 87
- ⁵³ Kaminsky, W.; Külper, K.; Brintzinger, H.H.; Wild, F.R.W.P. *Angew. Chem.* **1985**, 97, 507
- ⁵⁴ Waymouth, R.; Bangerter, F.; Pino, P. *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 758
siehe auch: Grossmann, R.B.; Doyle, R.A.; Buchwald, S.L. *Organometallics* **1991**, 10, 1501
- ⁵⁵ Brintzinger, H.H.; Fischer, D.; Mülhaupt, R.; Rieger, B.; Waymouth, R. *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1255
- ⁵⁶ Hoveyda, A.H.; Morken, J.P. *J. Organomet. Chem.* **1993**, 58, 4237
- ⁵⁷ Morken, J.P.; Didiuk, M.T.; Hoveyda, A.H. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6997
siehe auch: Didiuk, M.T.; Johannes, C.W.; Morken, J.P.; Hoveyda, A.H. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 7097
siehe auch: Raymond, V.H.J.; Stander, C.H. *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 7139
- ⁵⁸ Konkadov, D.Y.; Negishi, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 10751
siehe auch: Konkadov, D.Y.; Negishi, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 1577
- ⁵⁹ Schumann, H.; Stenzel, O.; Dechert, S.; Halterman, R.L. *Organometallics* **2001**, 20, 1983
- ⁶⁰ Okuda, J. *Chem. Ber.* **1989**, 122, 1075
- ⁶¹ Bendel, A.; *Diplomarbeit* **2005**, Kaiserslautern
- ⁶² McMurry, M.E.; Fleming, M.P.; Kees, K.L.; Krepski, L.R. *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 3255
- ⁶³ Clark, T.J. *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 1749
siehe auch: Freeman, B.H.; Gagan, J.M.F.; Lloyd, D. *Tetrahedron* **1973**, 29, 4307
siehe auch: Japp, F.R.; Lander, G.D. *J. Chem. Soc.* **1897**, 71, 131
- ⁶⁴ Kyburz, R.; Schaltegger, H.; Neuenschwander, M. *Helv. Chim. Acta* **1971**, 54, 1037
- ⁶⁵ Blanco, M.J.; Caamano, O.; Fernandez, F.; Medina, L. *Synthesis* **1990**, 7, 584

- ⁶⁶ Buchbauer, G.; *Arzneim.-Forsch./Drug Res.* **1979**, 29 (II), Nr. 10
siehe auch: Buchbauer, G.; Wiltschko, M. *J. Soc. Cosmet. Chem.* **1978**, 29, 307
siehe auch: Buchbauer, G.; Vitek, R. *J. Soc. Cosmet. Chem.* **1985**, 36, 381
- ⁶⁷ Thurber, F.H.; Thielke, R.C. *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, 53, 1032;
siehe auch: Hüchel, W.; Pietrzok, H. *Liebigs Ann. Chem* **1939**, 540, 273
siehe auch: Zeis, H.H.; Zwanzig, F.R. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 1733
siehe auch: Wallach, O. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1885**, 225
- ⁶⁸ Erickson, G.W.; Fry, J.L. *J. Org. Chem* **1987**, 52, 462
- ⁶⁹ Lee, J.G.; Kang, K.K. *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 3634
- ⁷⁰ Marinetti, A.; Buzin, F.X.; Ricard, L. *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 297
- ⁷¹ Hirsch, S.S.; Bailey, W.J. *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 4090
- ⁷² Place, P.; Roumestant, M.-L.; Gore, J. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1976**, 169
- ⁷³ Oshiwaka, T.; Yamashita, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, 57, 2675
- ⁷⁴ Abraham, R.J.; Barlow, A.P.; Rowan, A.E. *Magn. Reson. Chem.* **1989**, 27, 1074
Vergleichsspektrum *exo*-Bornylbromid: Abraham, R.J.; Fisher, J. *Magn. Reson. Chem.* **1985**, 23, 862
- ⁷⁵ Hollemann, A.F.; Wiberg, N. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* **1985**, deGruyter
- ⁷⁶ Buntun, C.A.; Del Pesco, T.W. *Organic Mass Spectrometry* **1969**, 2, 81
- ⁷⁷ Wagner, G.; Slawinsky, K. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **1899**, 32, 2064
- ⁷⁸ Meerwein, H.; van Emster, K. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1920**, 53, 1815
siehe auch: Meerwein, H.; van Emster, K. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1922**, 55, 2500
- ⁷⁹ Bartlett, P.D.; Pöckel, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, 59, 820
siehe auch: Bartlett, P.D.; Pöckel, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 1585
- ⁸⁰ Nevell, T.P.; de Salas, E.; Wilson, C.L. *J. Chem. Soc.* **1939**, 1188
- ⁸¹ Winstein, S.; Trifan, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 1154 und Referenzen darin
- ⁸² Brown, F.; Hughes, E.D.; Ingold, C.K. Smith, J.F. *Nature* (London), **1951**, 168, 65
- ⁸³ Ingold, C.K. *Structure and Mechanism in Organic Chemistry* 2nd ed; Cornell University Press: New York **1969**; 730
- ⁸⁴ Martin, H.D. *Chem. unserer Zeit* **1975**, 9, 71
- ⁸⁵ Olah, G.A. *Angew. Chem.* **1973**, 85, 183
- ⁸⁶ Winstein, S.; Morse B.K.; Grunwald, E.; Jones, H.W.; Corse J.; Trifan, D.; Marshall, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 1127
- ⁸⁷ Brown, H.C.; Liu, K.T. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 600
- ⁸⁸ von Schleyer, P.; Donaldson, M.M.; Watts, W.E. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 375
- ⁸⁹ Winstein, S.; Clippinger, E.; Howe, R.; Vogelfanger E. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 376
- ⁹⁰ Olah, G.A.; White, A.M.; De Member, J.R.; Commeyras, A.; Lui, C.Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 4627
- ⁹¹ Stille, J.K.; Hughes, R.D. *J. Org. Chem.* **1971**, 36, 340
- ⁹² Roberts, J.D.; Yancey, J.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 3165
- ⁹³ Vaughan, W.R.; Perry, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 3168
- ⁹⁴ Ritter, J.J.; Vlases, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, 64, 583
- ⁹⁵ Meerwein, H.; Montfort, F. *Liebigs Ann. Chem.* **1924**, 435, 207

- ⁹⁶ Nametkin, S. *Liebigs Ann. Chem.* **1923**, 432, 207
siehe auch: Nametkin, S.; Brüssoff, L. *Liebigs Ann. Chem.* **1927**, 459, 144
- ⁹⁷ Hückel, W.; Jennewein, C.M.; Kern, H.J.; Vogt, O. *Liebigs Ann. Chem.* **1968**, 719, 157
- ⁹⁸ Gream, G.E.; Wege, D.; Mular, M. *Aust. J. Chem.* **1974**, 27, 567
- ⁹⁹ Goering, H.; Humsky, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 6213
siehe auch: Goering, H.; Brown, C.; Schewene, C.B. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 6216
siehe auch: Goering, H.; Clevenger, J.V. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 1012
- ¹⁰⁰ David, C.W.; Everling, B.W.; Kilian, R.J.; Stothers, J.B.; Vaughan, W.R. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 1265
- ¹⁰¹ Schleyer, P.R. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 701
- ¹⁰² Miller, S.A.; Bercaw, J.E. *Organometallics* **2002**, 21, 934
- ¹⁰³ Habib, M.J.A., Watts, W.E. *J. Chem. Soc. C* **1969**, 72, 1469
- ¹⁰⁴ Mitteilung von Dr. G. Wolmershäuser, Kaiserslautern
- ¹⁰⁵ z.B.: Venier, C.G.; Casserly, E.W. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2808
- ¹⁰⁶ Ivenchko, N.B.; Ivenchko, P.V.; Nifant'ev, I.E.; Lomonosov, M.V. *Russian Chemical Bulletin* **2000**, 49, 508
- ¹⁰⁷ Kravtsov, D.N.; Vil'chevskaya, V.D.; Petrovskii, P.V.; Gorelikova, Y.Y. *Itzvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya* **1988**, 5, 1130
- ¹⁰⁸ Gumsheimer, U. *Dissertation* **2002**, Kaiserslautern
- ¹⁰⁹ Martinez, A.G.; Vilar, E.T.; Fraile, A.G.; de la Moya Cerero, Maroto, B.L. *Tetrahedron: Asymmetry* **2002**, 12, 3325
- ¹¹⁰ z.B.: Hückel, W.; Kern, H.J. *Liebigs Ann. Chemie* **1965**, 687, 40
- ¹¹¹ Sivik, M.R.; Hartmann, F.A. *PCT Int. Appl.* **1997**
- ¹¹² Hückel, W.; Gabali, E.N. *Chem. Ber.* **1967**, 100, 2766
- ¹¹³ Internet-Recherche: Abstract über „Terpene“, von Vostrowsky, O.; Institut für Org. Chem. II, Erlangen
- ¹¹⁴ z.B.: Sykes, Peter *Reaktionsmechanismen der Organischen Chemie*, 9. Auflage, VCH Weinheim, **1988**
- ¹¹⁵ Barthelemy, M.; Bessiere-Chretien, Y. *Bulletin de la Societe Chim. Fr.* **1974**, 7-8 Pt. 2, 1703
siehe auch: Heikmann, H.; Baeckstrom, P.; Torsell, K. *Acta Chemica Scand.* **1968**, 22, 2034
siehe auch: Goryaev, M.I.; Sharipova, F.S.; Tikhonova, L.K.; El'chibekova, L.A. *Khimia Prirodnikh Soedinenii* **1967**, 3, 131
- ¹¹⁶ Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, **1991**
- ¹¹⁷ Hong, Y.; Kuntz, B.A.; Collins, S. *Organometallics* **1993**, 12, 964
- ¹¹⁸ Ohsugi, S.; Nishide, K.; Node, M. *Tetrahedron* **2003**, 59, 1859
- ¹¹⁹ Heyn, B.; Hipler, B.; Kreisel, G.; Schreer, H.; Walther, D. *Anorganische Synthesechemie*, Springer Verlag Berlin Heidelberg **1986**, S. 14
- ¹²⁰ Heyn, B.; Hipler, B.; Kreisel, G.; Schreer, H.; Walther, D. *Anorganische Synthesechemie*, Springer Verlag Berlin Heidelberg **1986**, S. 13
Siehe auch: Brauer, G. *Handbuch der präparativen Anorg. Chemie*, F. Enke Verlag Stuttgart, **1978**, S. 905
- ¹²¹ Darstellung des Cyclopentenons: Conia, J.M.; Lriverend, M.L. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1970**, (8-9), 2891;
Reduktion des Ketons mit Lithiumaluminiumhydrid nach einer Standardprozedur; Entwässerung erfolgt säurekatalytisch

- ¹²² Koelsch, C.F. ; Geissmann, T.A. *J. Org. Chem.* **1938**, 3, 480
- ¹²³ Rio, G.; Charifi, M. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1970**, 10, 3585
- ¹²⁴ Zhang, F.; Mu, Y.; Zhao, L.; Zhang, Y.; Bu, W. *J. Organomet. Chem.* **2000**, 613, 68
- ¹²⁵ Mironov, V. *Tetrahedron Lett.* **1969**, 39, 3347
- ¹²⁶ Reis, A.; *Diplomarbeit* **2005**, Kaiserslautern
- ¹²⁷ Stone, K.J., Little, R.D. *J. Org. Chem.* **1984**, 49(11), 1849
- ¹²⁸ Miyake, S.; Okumura, Y.; Inazawa, S.; *Macromolecules* **1995**, 28, 3074

7. Anhang

Allgemeine Daten zu den nachfolgenden Kristallstrukturen

Verfeinerung nach F^2 mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR_2 und alle GooF's basieren auf F^2 . Die konventionellen R-Werte R_1 basieren auf F , wobei F für negative F^2 gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von $R(\text{obs})$ etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F^2 bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH_3 -Gruppen), der 1.2-fache Wert (CH -Gruppen) bzw. der 1.2-fache Wert (Cp-H oder Ar-H) des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen C-Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.

Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

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

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

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

1. Daten und Parameter der Kristallstrukturanalyse von Isocamphylcyclopentadienylmolybdäntricarbonyl-methyl 119

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 0263.

Summenformel	C ₁₉ H ₂₄ MoO ₃	
Molmasse	396.32	
Temperatur	293(2) K	
Strahlung	MoK α	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Phi- Rotation	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	
Zelldimensionen	$a = 10.1324(8)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 11.7235(7)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 15.2964(9)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	1817.0(2) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.449 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.733 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.50 x 0.50 x 0.42 mm	
Gemessener θ -Bereich	2.66 bis 27.10°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	29322	
Unabhängige Reflexe	3954 (R _{int} = 0.0809)	
Absorptionskorrektur	None	
Max. und min. Transmission	0.81672 und 0.66451	
Diffraktometer	Stoe IPDS	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SIR97 (Giacovazzo et al., 1997)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F ²	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
Daten / Restraints / Parameter	3954 / 95 / 287	
Endgültige R-Werte [I > 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0294, wR ₂ = 0.0704	
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0352, wR ₂ = 0.0725	
Absolutstrukturparameter	0.01(5)	
Wichtungsschema	$w=1/[\sigma^2(\text{Fo}^2)+(0.0450\text{P})^2+0.0000\text{P}]$ mit $\text{P}=(\text{Fo}^2+2\text{Fc}^2)/3$	
GooF (alle Daten)	1.008	
Größtes Maximum und Minimum	0.567 und -0.274 eÅ ⁻³	

Tabelle 2.**Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 0263.**U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U (eq)
Mo (1)	9427 (1)	8958 (1)	3605 (1)	55 (1)
C (1)	7144 (15)	9431 (7)	3692 (6)	53 (3)
C (2)	7331 (8)	8380 (6)	4099 (6)	67 (2)
C (3)	7790 (7)	7566 (5)	3510 (5)	73 (2)
C (4)	7903 (7)	8111 (6)	2695 (6)	76 (2)
C (5)	7541 (8)	9256 (6)	2808 (5)	64 (2)
C (21)	7160 (4)	9497 (16)	3557 (13)	36 (6)
C (22)	7300 (2)	8369 (14)	3838 (10)	49 (5)
C (23)	7766 (13)	7666 (9)	3174 (9)	31 (2)
C (24)	7970 (14)	8407 (11)	2452 (8)	36 (3)
C (25)	7620 (2)	9526 (12)	2679 (10)	37 (4)
C (6)	10192 (3)	10478 (3)	3739 (3)	73 (1)
C (7)	10627 (11)	9331 (18)	2375 (9)	90 (3)
C (27)	10570 (4)	9260 (5)	2560 (3)	110 (15)
C (8)	10879 (3)	7805 (3)	3613 (3)	73 (1)
C (9)	9955 (12)	8955 (14)	4846 (6)	82 (2)
C (29)	10140 (3)	9000 (4)	5053 (15)	73 (7)
C (10)	6487 (3)	10482 (3)	4056 (2)	55 (1)
C (11)	4892 (3)	10353 (3)	4035 (3)	67 (1)
C (12)	4504 (4)	11424 (4)	3544 (3)	83 (1)
C (13)	4786 (5)	12520 (4)	4057 (4)	100 (2)
C (14)	6293 (5)	12634 (3)	3985 (4)	98 (2)
C (15)	6701 (4)	11555 (3)	3505 (3)	75 (1)
C (16)	5546 (5)	11486 (4)	2841 (3)	95 (1)
C (17)	4425 (4)	9308 (4)	3544 (4)	98 (1)
C (18)	4252 (5)	10267 (5)	4939 (3)	109 (2)
C (19)	7024 (4)	10614 (4)	4994 (2)	80 (1)
O (6)	10610 (4)	11388 (3)	3802 (3)	120 (1)
O (7)	11358 (17)	9612 (16)	2059 (9)	128 (6)
O (8)	11686 (4)	7158 (3)	3601 (3)	114 (1)
O (9)	10270 (6)	9047 (5)	5559 (3)	113 (2)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 0263.

Mo(1)-C(6)	1.954 (4)	C(21)-C(25)	1.422 (16)
Mo(1)-C(8)	1.997 (3)	C(22)-C(23)	1.391 (15)
Mo(1)-C(9)	1.973 (8)	C(23)-C(24)	1.420 (13)
Mo(1)-C(27)	2.010 (15)	C(24)-C(25)	1.403 (14)
Mo(1)-C(22)	2.29 (2)	C(6)-O(6)	1.151 (5)
Mo(1)-C(4)	2.304 (7)	C(27)-O(7)	1.178 (15)
Mo(1)-C(5)	2.294 (9)	C(8)-O(8)	1.116 (4)
Mo(1)-C(7)	2.282 (11)	C(9)-O(9)	1.141 (8)
Mo(1)-C(23)	2.358 (12)	C(10)-C(15)	1.530 (5)
Mo(1)-C(29)	2.33 (2)	C(10)-C(19)	1.542 (5)
Mo(1)-C(3)	2.331 (6)	C(10)-C(11)	1.623 (4)
Mo(1)-C(2)	2.353 (8)	C(11)-C(18)	1.531 (6)
C(1)-C(5)	1.426 (8)	C(11)-C(17)	1.514 (6)
C(1)-C(2)	1.393 (8)	C(11)-C(12)	1.515 (6)
C(1)-C(10)	1.506 (8)	C(12)-C(16)	1.509 (7)
C(2)-C(3)	1.392 (9)	C(12)-C(13)	1.533 (6)
C(3)-C(4)	1.406 (9)	C(13)-C(14)	1.537 (6)
C(4)-C(5)	1.401 (9)	C(14)-C(15)	1.519 (6)
C(21)-C(22)	1.398 (15)	C(15)-C(16)	1.551 (6)
C(21)-C(10)	1.542 (17)		
C(6)-Mo(1)-C(8)	108.93 (15)	C(23)-Mo(1)-C(29)	120.2 (11)
C(6)-Mo(1)-C(9)	78.0 (5)	C(6)-Mo(1)-C(3)	157.97 (19)
C(8)-Mo(1)-C(9)	78.1 (4)	C(8)-Mo(1)-C(3)	92.91 (19)
C(6)-Mo(1)-C(27)	72.3 (18)	C(9)-Mo(1)-C(3)	104.6 (5)
C(8)-Mo(1)-C(27)	72.5 (17)	C(27)-Mo(1)-C(3)	118.9 (18)
C(9)-Mo(1)-C(27)	127.7 (16)	C(22)-Mo(1)-C(3)	29.5 (5)
C(6)-Mo(1)-C(22)	129.2 (4)	C(4)-Mo(1)-C(3)	35.3 (2)
C(8)-Mo(1)-C(22)	119.2 (4)	C(5)-Mo(1)-C(3)	58.7 (3)
C(9)-Mo(1)-C(22)	96.0 (6)	C(7)-Mo(1)-C(3)	117.5 (4)
C(27)-Mo(1)-C(22)	136.0 (16)	C(23)-Mo(1)-C(3)	12.9 (3)
C(6)-Mo(1)-C(4)	136.2 (3)	C(29)-Mo(1)-C(3)	107.3 (11)
C(8)-Mo(1)-C(4)	101.9 (2)	C(6)-Mo(1)-C(2)	125.9 (2)
C(9)-Mo(1)-C(4)	139.7 (5)	C(8)-Mo(1)-C(2)	117.9 (2)
C(27)-Mo(1)-C(4)	88.8 (17)	C(9)-Mo(1)-C(2)	86.3 (5)
C(22)-Mo(1)-C(4)	48.2 (5)	C(27)-Mo(1)-C(2)	145.8 (16)
C(6)-Mo(1)-C(5)	104.3 (2)	C(22)-Mo(1)-C(2)	9.8 (5)
C(8)-Mo(1)-C(5)	136.0 (2)	C(4)-Mo(1)-C(2)	57.7 (3)
C(9)-Mo(1)-C(5)	137.5 (4)	C(5)-Mo(1)-C(2)	57.5 (3)
C(27)-Mo(1)-C(5)	91.7 (16)	C(7)-Mo(1)-C(2)	143.2 (4)
C(22)-Mo(1)-C(5)	49.0 (5)	C(23)-Mo(1)-C(2)	42.4 (4)
C(4)-Mo(1)-C(5)	35.5 (2)	C(29)-Mo(1)-C(2)	89.0 (10)
C(6)-Mo(1)-C(7)	72.6 (5)	C(3)-Mo(1)-C(2)	34.6 (2)
C(8)-Mo(1)-C(7)	75.1 (5)	C(5)-C(1)-C(2)	104.9 (6)
C(9)-Mo(1)-C(7)	130.5 (5)	C(5)-C(1)-C(10)	126.4 (7)
C(27)-Mo(1)-C(7)	3.1 (19)	C(2)-C(1)-C(10)	128.2 (7)
C(22)-Mo(1)-C(7)	133.4 (5)	C(5)-C(1)-Mo(1)	68.9 (6)
C(4)-Mo(1)-C(7)	86.6 (4)	C(2)-C(1)-Mo(1)	71.7 (6)
C(5)-Mo(1)-C(7)	88.7 (4)	C(10)-C(1)-Mo(1)	129.8 (8)
C(6)-Mo(1)-C(23)	153.9 (3)	C(3)-C(2)-C(1)	111.3 (7)
C(8)-Mo(1)-C(23)	95.3 (3)	C(3)-C(2)-Mo(1)	71.8 (4)
C(9)-Mo(1)-C(23)	117.5 (6)	C(1)-C(2)-Mo(1)	74.1 (7)
C(27)-Mo(1)-C(23)	107.5 (17)	C(4)-C(3)-C(2)	106.8 (6)
C(22)-Mo(1)-C(23)	34.8 (4)	C(4)-C(3)-Mo(1)	71.3 (4)
C(4)-Mo(1)-C(23)	22.5 (3)	C(2)-C(3)-Mo(1)	73.6 (4)
C(5)-Mo(1)-C(23)	49.8 (3)	C(3)-C(4)-C(5)	107.7 (6)
C(7)-Mo(1)-C(23)	105.8 (5)	C(3)-C(4)-Mo(1)	73.4 (4)
C(6)-Mo(1)-C(29)	75.8 (12)	C(5)-C(4)-Mo(1)	71.8 (4)
C(8)-Mo(1)-C(29)	77.3 (10)	C(1)-C(5)-C(4)	109.2 (7)
C(9)-Mo(1)-C(29)	2.8 (14)	C(1)-C(5)-Mo(1)	75.7 (7)
C(27)-Mo(1)-C(29)	125.0 (18)	C(4)-C(5)-Mo(1)	72.7 (5)
C(22)-Mo(1)-C(29)	98.8 (10)	C(22)-C(21)-C(10)	127.0 (15)
C(4)-Mo(1)-C(29)	142.5 (11)	C(22)-C(21)-C(25)	106.2 (12)
C(5)-Mo(1)-C(29)	139.5 (9)	C(10)-C(21)-C(25)	126.4 (14)
C(7)-Mo(1)-C(29)	127.8 (10)	C(22)-C(21)-Mo(1)	68.9 (16)
		C(10)-C(21)-Mo(1)	127.4 (19)

C(25) -C(21) -Mo(1)	73.7 (15)
C(21) -C(22) -C(23)	111.8 (13)
C(21) -C(22) -Mo(1)	76.4 (18)
C(23) -C(22) -Mo(1)	75.3 (10)
C(22) -C(23) -C(24)	104.8 (10)
C(22) -C(23) -Mo(1)	69.9 (11)
C(24) -C(23) -Mo(1)	73.8 (8)
C(23) -C(24) -C(25)	110.0 (10)
C(23) -C(24) -Mo(1)	71.4 (8)
C(25) -C(24) -Mo(1)	73.8 (10)
C(24) -C(25) -C(21)	107.1 (12)
C(24) -C(25) -Mo(1)	72.2 (10)
C(21) -C(25) -Mo(1)	71.8 (16)
O(6) -C(6) -Mo(1)	177.8 (4)
O(7) -C(27) -Mo(1)	165 (5)
O(8) -C(8) -Mo(1)	178.6 (4)
O(9) -C(9) -Mo(1)	174.5 (13)
C(21) -C(10) -C(1)	8.2 (9)
C(21) -C(10) -C(15)	106.3 (8)
C(1) -C(10) -C(15)	114.0 (4)
C(21) -C(10) -C(19)	112.3 (12)
C(1) -C(10) -C(19)	105.6 (5)
C(15) -C(10) -C(19)	112.4 (3)
C(21) -C(10) -C(11)	111.1 (15)
C(1) -C(10) -C(11)	110.9 (6)
C(15) -C(10) -C(11)	102.0 (3)
C(19) -C(10) -C(11)	112.3 (3)
C(18) -C(11) -C(17)	105.2 (4)
C(18) -C(11) -C(12)	113.1 (4)
C(17) -C(11) -C(12)	110.1 (3)
C(18) -C(11) -C(10)	114.2 (4)
C(17) -C(11) -C(10)	113.4 (3)
C(12) -C(11) -C(10)	101.0 (3)
C(16) -C(12) -C(11)	102.2 (3)
C(16) -C(12) -C(13)	101.2 (4)
C(11) -C(12) -C(13)	113.1 (4)
C(12) -C(13) -C(14)	102.7 (4)
C(13) -C(14) -C(15)	103.5 (4)
C(16) -C(15) -C(10)	102.2 (3)
C(16) -C(15) -C(14)	98.9 (3)
C(10) -C(15) -C(14)	112.3 (4)
C(12) -C(16) -C(15)	93.7 (3)

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 0263.Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [(ha^*)^2 U_{11} + \dots + 2hka^*b^* U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Mo (1)	43 (1)	59 (1)	64 (1)	-4 (1)	1 (1)	4 (1)
C (1)	45 (3)	63 (4)	51 (4)	-2 (2)	-5 (3)	-1 (2)
C (2)	55 (3)	68 (3)	78 (3)	8 (3)	7 (3)	-2 (2)
C (3)	67 (2)	67 (3)	87 (4)	-7 (3)	5 (3)	-5 (2)
C (4)	66 (3)	80 (3)	82 (4)	-20 (3)	-3 (3)	-6 (3)
C (5)	59 (3)	75 (3)	59 (3)	2 (3)	-2 (2)	3 (3)
C (21)	34 (7)	38 (6)	36 (7)	-2 (3)	-3 (4)	-2 (3)
C (22)	48 (5)	48 (6)	49 (6)	2 (4)	1 (4)	-4 (3)
C (23)	40 (4)	29 (3)	25 (4)	1 (3)	-1 (3)	-4 (3)
C (24)	37 (4)	40 (4)	32 (4)	-1 (3)	4 (3)	1 (3)
C (25)	40 (4)	35 (4)	35 (5)	-4 (3)	3 (3)	0 (3)
C (6)	60 (2)	80 (2)	78 (3)	2 (2)	7 (2)	-14 (2)
C (7)	74 (4)	126 (8)	69 (6)	20 (6)	16 (4)	-11 (5)
C (27)	160 (3)	120 (2)	57 (15)	44 (14)	30 (15)	50 (2)
C (8)	58 (2)	89 (2)	73 (2)	7 (2)	8 (2)	22 (2)
C (9)	84 (4)	97 (5)	65 (4)	0 (5)	-12 (4)	18 (4)
C (29)	73 (9)	72 (8)	75 (10)	-3 (8)	7 (7)	6 (7)
C (10)	46 (1)	62 (2)	57 (2)	-5 (1)	1 (1)	1 (1)
C (11)	42 (1)	82 (2)	77 (2)	-8 (2)	-1 (1)	3 (1)
C (12)	61 (2)	90 (2)	97 (3)	-6 (2)	-9 (3)	22 (2)
C (13)	83 (3)	76 (2)	142 (4)	-18 (3)	-2 (3)	26 (2)
C (14)	89 (3)	59 (2)	145 (5)	-6 (2)	6 (3)	4 (2)
C (15)	68 (2)	62 (2)	96 (3)	6 (2)	13 (2)	5 (2)
C (16)	102 (3)	95 (3)	86 (3)	23 (2)	-9 (3)	28 (3)
C (17)	51 (2)	89 (2)	153 (4)	-25 (3)	-10 (3)	-6 (2)
C (18)	64 (2)	156 (4)	106 (4)	6 (3)	31 (2)	8 (3)
C (19)	70 (2)	108 (3)	63 (2)	-29 (2)	-6 (2)	12 (2)
O (6)	116 (3)	94 (2)	151 (3)	4 (2)	10 (3)	-46 (2)
O (7)	149 (15)	160 (14)	75 (11)	16 (9)	23 (9)	-37 (13)
O (8)	108 (2)	115 (2)	120 (3)	11 (2)	16 (2)	45 (2)
O (9)	145 (4)	133 (4)	60 (3)	0 (3)	-25 (3)	33 (3)

Tabelle 5.
H-Atomkoordinaten [x 10⁴] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å² x 10³] für 0263.

	x	y	z	U(eq)
H(2)	7171	8240	4688	80
H(3)	7985	6808	3633	88
H(4)	8169	7773	2174	91
H(5)	7557	9812	2375	77
H(22)	7108	8119	4401	58
H(23)	7912	6884	3197	38
H(24)	8289	8183	1908	44
H(25)	7674	10166	2322	44
H(7A)	10220	9942	2056	134
H(7B)	10658	8660	2016	134
H(7C)	11507	9547	2537	134
H(29A)	11014	9328	5078	110
H(29B)	10164	8243	5284	110
H(29C)	9550	9463	5394	110
H(12)	3605	11393	3310	99
H(13A)	4511	12448	4662	120
H(13B)	4343	13170	3797	120
H(14A)	6699	12671	4559	117
H(14B)	6536	13309	3656	117
H(15)	7575	11600	3233	91
H(16A)	5470	12163	2480	113
H(16B)	5579	10807	2479	113
H(17A)	4806	8637	3802	146
H(17B)	4692	9362	2943	146
H(17C)	3480	9261	3576	146
H(18A)	3311	10226	4876	163
H(18B)	4480	10927	5279	163
H(18C)	4564	9593	5230	163
H(19A)	6998	9889	5285	120
H(19B)	6490	11151	5309	120
H(19C)	7918	10883	4972	120

2. Daten und Parameter der Kristallstrukturanalyse von Isobornylcyclopentadienyl-Molybdäntricarbonyl-methyl 118

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 0264.

Summenformel	C ₁₉ H ₂₄ MoO ₃	
Molmasse	396.32	
Temperatur	293(2) K	
Strahlung	MoK α	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Phi-Rotation	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	Pbca	
Zelldimensionen	$a = 14.2276(8)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 12.6474(11)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 20.1795(12)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	3631.1(4) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	8	
Berechnete Dichte	1.450 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.734 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.60 x 0.40 x 0.20 mm	
Gemessener θ -Bereich	2.47 bis 27.10°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	55798	
Unabhängige Reflexe	3977 (R _{int} = 0.0623)	
Absorptionskorrektur	Analytisch	
Max. und min. Transmission	0.81651 und 0.68423	
Diffraktometer	Stoe IPDS	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SIR97 (Giacovazzo et al., 1997)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F ²	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
Daten / Restraints / Parameter	3977 / 36 / 241	
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0369, wR ₂ = 0.1032	
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0525, wR ₂ = 0.1099	
Wichtungsschema	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0521P)^2 + 2.7067P]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$	
GooF (alle Daten)	1.044	
Größtes Maximum und Minimum	0.502 und -0.538 eÅ ⁻³	

Tabelle 2.**Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 0264.**U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Mo(1)	4615(1)	2535(1)	5181(1)	46(1)
O(1)	5176(3)	4325(3)	4211(2)	111(1)
O(3)	3192(4)	1101(5)	4469(2)	184(3)
C(1)	4339(2)	2131(2)	6298(1)	44(1)
C(2)	4777(3)	3139(3)	6262(2)	56(1)
C(3)	5674(3)	3028(4)	6011(2)	73(1)
C(4)	5817(3)	1967(4)	5873(2)	71(1)
C(5)	4999(3)	1394(3)	6044(2)	53(1)
C(7)	3697(4)	1636(5)	4715(2)	109(2)
C(8)	4961(3)	3679(3)	4560(2)	65(1)
C(10)	3371(2)	1948(2)	6581(2)	47(1)
C(11)	3273(3)	1921(3)	7361(2)	53(1)
C(12)	2248(3)	2250(4)	7468(2)	75(1)
C(13)	1680(3)	1311(4)	7212(2)	87(1)
C(14)	2433(3)	520(3)	7004(2)	67(1)
C(15)	2873(3)	931(3)	6357(2)	61(1)
C(16)	3206(3)	722(3)	7510(2)	55(1)
C(17)	4118(3)	111(3)	7392(2)	62(1)
C(18)	2899(3)	476(4)	8225(2)	84(1)
C(19)	3978(4)	2549(3)	7743(2)	72(1)
C(6)	5355(14)	1865(14)	4459(7)	64(4)
C(9)	3236(15)	3670(2)	5111(11)	92(9)
O(2)	5705(12)	1508(11)	4091(6)	85(4)
C(6A)	3478(14)	3462(19)	5174(7)	69(4)
C(9A)	5578(10)	1682(10)	4306(6)	56(3)
O(2A)	2858(6)	3927(10)	5094(5)	97(4)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 0264.

Mo(1)-C(7)	1.970(5)	C(2)-C(3)	1.379(6)
Mo(1)-C(6)	1.986(10)	C(3)-C(4)	1.386(7)
Mo(1)-C(8)	1.976(4)	C(4)-C(5)	1.414(5)
Mo(1)-C(6A)	1.998(17)	C(10)-C(15)	1.536(4)
Mo(1)-C(4)	2.322(4)	C(10)-C(11)	1.582(4)
Mo(1)-C(2)	2.323(3)	C(11)-C(19)	1.493(5)
Mo(1)-C(5)	2.327(3)	C(11)-C(12)	1.532(5)
Mo(1)-C(3)	2.338(4)	C(11)-C(16)	1.550(5)
Mo(1)-C(1)	2.346(3)	C(12)-C(13)	1.527(7)
Mo(1)-C(9)	2.438(18)	C(13)-C(14)	1.525(6)
Mo(1)-C(9A)	2.481(9)	C(14)-C(16)	1.522(5)
O(1)-C(8)	1.121(4)	C(14)-C(15)	1.538(5)
O(3)-C(7)	1.105(5)	C(16)-C(17)	1.529(5)
C(1)-C(2)	1.422(5)	C(16)-C(18)	1.539(5)
C(1)-C(5)	1.419(5)	C(6)-O(2)	1.002(16)
C(1)-C(10)	1.508(4)	C(6A)-O(2A)	1.07(2)
C(7)-Mo(1)-C(6)	75.8(7)	C(2)-C(1)-Mo(1)	71.40(16)
C(7)-Mo(1)-C(8)	106.56(18)	C(5)-C(1)-Mo(1)	71.61(17)
C(6)-Mo(1)-C(8)	73.5(6)	C(10)-C(1)-Mo(1)	123.3(2)
C(7)-Mo(1)-C(6A)	78.4(7)	C(3)-C(2)-C(1)	109.4(4)
C(6)-Mo(1)-C(6A)	132.4(7)	C(3)-C(2)-Mo(1)	73.4(2)
C(8)-Mo(1)-C(6A)	76.6(6)	C(1)-C(2)-Mo(1)	73.15(17)
C(7)-Mo(1)-C(4)	126.6(2)	C(2)-C(3)-C(4)	108.0(3)
C(6)-Mo(1)-C(4)	85.3(5)	C(2)-C(3)-Mo(1)	72.2(2)
C(8)-Mo(1)-C(4)	115.11(17)	C(4)-C(3)-Mo(1)	72.1(2)
C(6A)-Mo(1)-C(4)	141.5(5)	C(3)-C(4)-C(5)	109.0(3)
C(7)-Mo(1)-C(2)	134.72(18)	C(3)-C(4)-Mo(1)	73.3(2)
C(6)-Mo(1)-C(2)	140.9(6)	C(5)-C(4)-Mo(1)	72.50(19)
C(8)-Mo(1)-C(2)	109.27(14)	C(4)-C(5)-C(1)	107.2(3)
C(6A)-Mo(1)-C(2)	83.9(5)	C(4)-C(5)-Mo(1)	72.08(19)
C(4)-Mo(1)-C(2)	57.59(15)	C(1)-C(5)-Mo(1)	73.03(17)
C(7)-Mo(1)-C(5)	98.89(17)	O(3)-C(7)-Mo(1)	177.3(5)
C(6)-Mo(1)-C(5)	99.2(5)	O(1)-C(8)-Mo(1)	178.6(4)
C(8)-Mo(1)-C(5)	150.49(16)	C(1)-C(10)-C(15)	116.0(3)
C(6A)-Mo(1)-C(5)	124.0(5)	C(1)-C(10)-C(11)	117.4(3)
C(4)-Mo(1)-C(5)	35.42(13)	C(15)-C(10)-C(11)	103.5(3)
C(2)-Mo(1)-C(5)	58.53(12)	C(19)-C(11)-C(12)	115.0(3)
C(7)-Mo(1)-C(3)	157.34(18)	C(19)-C(11)-C(16)	117.5(3)
C(6)-Mo(1)-C(3)	107.4(6)	C(12)-C(11)-C(16)	100.4(3)
C(8)-Mo(1)-C(3)	95.69(16)	C(19)-C(11)-C(10)	116.3(3)
C(6A)-Mo(1)-C(3)	111.7(6)	C(12)-C(11)-C(10)	102.6(3)
C(4)-Mo(1)-C(3)	34.60(16)	C(16)-C(11)-C(10)	102.7(3)
C(2)-Mo(1)-C(3)	34.43(14)	C(13)-C(12)-C(11)	104.1(3)
C(5)-Mo(1)-C(3)	58.51(14)	C(14)-C(13)-C(12)	103.4(3)
C(7)-Mo(1)-C(1)	102.82(16)	C(16)-C(14)-C(13)	102.3(3)
C(6)-Mo(1)-C(1)	134.5(5)	C(16)-C(14)-C(15)	102.7(3)
C(8)-Mo(1)-C(1)	144.19(14)	C(13)-C(14)-C(15)	107.3(3)
C(6A)-Mo(1)-C(1)	89.9(4)	C(14)-C(15)-C(10)	102.8(3)
C(4)-Mo(1)-C(1)	58.51(12)	C(14)-C(16)-C(17)	115.0(3)
C(2)-Mo(1)-C(1)	35.45(11)	C(14)-C(16)-C(18)	112.9(3)
C(5)-Mo(1)-C(1)	35.36(11)	C(17)-C(16)-C(18)	106.6(3)
C(3)-Mo(1)-C(1)	58.44(12)	C(14)-C(16)-C(11)	94.5(3)
C(7)-Mo(1)-C(9)	77.3(7)	C(17)-C(16)-C(11)	114.4(3)
C(6)-Mo(1)-C(9)	129.5(7)	C(18)-C(16)-C(11)	113.4(3)
C(8)-Mo(1)-C(9)	74.4(6)	O(2)-C(6)-Mo(1)	178(3)
C(6A)-Mo(1)-C(9)	3.0(9)	O(2A)-C(6A)-Mo(1)	171.5(16)
C(4)-Mo(1)-C(9)	144.1(5)		
C(2)-Mo(1)-C(9)	86.6(5)		
C(5)-Mo(1)-C(9)	126.8(6)		
C(3)-Mo(1)-C(9)	113.7(6)		
C(1)-Mo(1)-C(9)	92.8(5)		
C(7)-Mo(1)-C(9A)	77.0(4)		
C(6)-Mo(1)-C(9A)	1.8(7)		
C(8)-Mo(1)-C(9A)	74.3(3)		
C(6A)-Mo(1)-C(9A)	134.2(5)		
C(4)-Mo(1)-C(9A)	83.5(4)		
C(2)-Mo(1)-C(9A)	139.2(4)		
C(5)-Mo(1)-C(9A)	97.7(3)		
C(3)-Mo(1)-C(9A)	105.7(4)		
C(1)-Mo(1)-C(9A)	133.0(3)		
C(9)-Mo(1)-C(9A)	131.3(6)		
C(2)-C(1)-C(5)	106.3(3)		
C(2)-C(1)-C(10)	123.9(3)		
C(5)-C(1)-C(10)	129.8(3)		

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 0264.Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [(ha^*)^2 U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Mo (1)	46 (1)	56 (1)	36 (1)	4 (1)	-3 (1)	-8 (1)
O (1)	149 (3)	94 (2)	90 (2)	34 (2)	8 (2)	-28 (2)
O (3)	226 (6)	214 (5)	112 (3)	22 (3)	-64 (3)	-159 (5)
C (1)	45 (2)	51 (2)	35 (1)	4 (1)	-2 (1)	-2 (1)
C (2)	69 (2)	57 (2)	43 (2)	-1 (1)	-4 (2)	-16 (2)
C (3)	59 (3)	106 (3)	54 (2)	8 (2)	-12 (2)	-34 (2)
C (4)	39 (2)	124 (4)	50 (2)	17 (2)	-3 (2)	2 (2)
C (5)	54 (2)	60 (2)	45 (2)	10 (1)	-1 (2)	7 (2)
C (7)	133 (5)	129 (4)	66 (3)	20 (3)	-32 (3)	-65 (4)
C (8)	81 (3)	57 (2)	57 (2)	6 (2)	3 (2)	-2 (2)
C (10)	45 (2)	49 (2)	46 (2)	7 (1)	0 (1)	3 (1)
C (11)	53 (2)	53 (2)	53 (2)	0 (1)	4 (1)	6 (2)
C (12)	68 (3)	81 (3)	75 (2)	16 (2)	22 (2)	25 (2)
C (13)	44 (2)	130 (4)	88 (3)	34 (3)	8 (2)	8 (3)
C (14)	52 (2)	80 (2)	69 (2)	12 (2)	-2 (2)	-16 (2)
C (15)	56 (2)	67 (2)	60 (2)	5 (2)	-10 (2)	-12 (2)
C (16)	48 (2)	60 (2)	58 (2)	13 (2)	1 (2)	-2 (2)
C (17)	58 (2)	53 (2)	76 (2)	18 (2)	-1 (2)	7 (2)
C (18)	75 (3)	108 (3)	69 (2)	35 (2)	10 (2)	2 (2)
C (19)	99 (3)	71 (2)	48 (2)	-17 (2)	3 (2)	-8 (2)
C (6)	121 (13)	46 (7)	25 (5)	-22 (4)	8 (5)	32 (6)
C (9)	44 (13)	170 (2)	62 (8)	53 (10)	-40 (8)	2 (12)
O (2)	116 (7)	58 (6)	82 (9)	-13 (5)	12 (7)	28 (5)
C (6A)	44 (10)	127 (9)	35 (5)	25 (5)	-16 (5)	16 (6)
C (9A)	83 (10)	38 (7)	47 (11)	-30 (6)	11 (7)	21 (6)
O (2A)	73 (7)	146 (7)	73 (5)	6 (4)	-11 (5)	51 (6)

Tabelle 5.
H-Atomkoordinaten [x 10⁴] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å² x 10³] für 0264.

	x	y	z	U(eq)
H(2)	4502	3776	6387	68
H(3)	6106	3570	5947	87
H(4)	6363	1678	5696	85
H(5)	4910	669	5998	63
H(10)	2980	2537	6427	56
H(12A)	2121	2375	7934	90
H(12B)	2101	2887	7221	90
H(13A)	1282	1021	7557	105
H(13B)	1292	1513	6838	105
H(14)	2218	-216	6984	80
H(15A)	2394	1081	6028	73
H(15B)	3317	426	6176	73
H(17A)	3999	-634	7430	93
H(17B)	4578	319	7715	93
H(17C)	4351	264	6955	93
H(18A)	2362	900	8336	126
H(18B)	3405	634	8524	126
H(18C)	2738	-259	8260	126
H(19A)	3916	3284	7633	109
H(19B)	4600	2312	7633	109
H(19C)	3872	2454	8209	109
H(9A)	2991	3658	4667	138
H(9B)	3409	4385	5223	138
H(9C)	2764	3427	5414	138
H(9A1)	5642	942	4402	84
H(9A2)	6188	2005	4293	84
H(9A3)	5275	1769	3884	84

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 0314.

3. Daten und Parameter der Kristallstrukturanalyse von Bis(bonniequaryl-cyclopentadienyl)-eisen 173

Summenformel	C ₃₀ H ₄₂ Fe	
Molmasse	458.49	
Temperatur	173(2) K	
Strahlung	MoK α	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Φ -Oszillation	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁	
Zelldimensionen	$a = 7.3302(6)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 10.5777(8)$ Å	$\beta = 98.646(11)^\circ$
	$c = 15.5927(16)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	1195.27(18) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	2	
Berechnete Dichte	1.274 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.646 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.44 x 0.16 x 0.08 mm	
Gemessener θ -Bereich	2.64 bis 26.73°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	12988	
Unabhängige Reflexe	4769 (Rint = 0.0901)	
Absorptionskorrektur	keine	
Max. und min. Transmission	0.9501 und 0.7642	
Diffraktometer	STOE IPDS	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SHELXS-97 (Sheldrick, 1990)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F ²	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
Daten / Restraints / Parameter	4769 / 1 / 286	
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0403, wR2 = 0.0696	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0690, wR2 = 0.0754	
Absolutstrukturparameter	-0.006(19)	
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0090P)^2]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
GooF (alle Daten)	0.777	
Größtes Maximum und Minimum	0.326 und -0.253 eÅ ⁻³	

Tabelle 2.**Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 0314.**U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Fe (1)	10133 (1)	2912 (1)	6830 (1)	27 (1)
C (1)	9734 (7)	1014 (4)	6544 (3)	26 (1)
C (2)	10858 (7)	1186 (4)	7361 (3)	29 (1)
C (3)	12447 (6)	1878 (4)	7244 (3)	32 (1)
C (4)	12351 (6)	2154 (4)	6353 (3)	35 (1)
C (5)	10690 (6)	1620 (3)	5915 (2)	30 (1)
C (6)	9025 (6)	4019 (3)	7719 (2)	26 (1)
C (7)	7664 (6)	3709 (3)	6991 (2)	29 (1)
C (8)	8267 (7)	4172 (4)	6233 (3)	37 (1)
C (9)	9951 (8)	4774 (4)	6456 (4)	39 (1)
C (10)	10447 (7)	4677 (4)	7371 (3)	31 (1)
C (11)	7934 (5)	288 (3)	6323 (2)	26 (1)
C (12)	6906 (5)	116 (3)	7129 (2)	27 (1)
C (13)	6913 (6)	-1314 (4)	7291 (2)	28 (1)
C (14)	5558 (5)	-2012 (5)	6592 (2)	28 (1)
C (15)	6613 (5)	-1874 (3)	5799 (2)	26 (1)
C (16)	8359 (5)	-1122 (3)	6132 (2)	27 (1)
C (17)	8797 (5)	-1670 (3)	7044 (2)	29 (1)
C (18)	6728 (6)	913 (3)	5559 (2)	34 (1)
C (19)	3634 (6)	-1430 (4)	6429 (3)	35 (1)
C (20)	5376 (7)	-3376 (3)	6868 (3)	37 (1)
C (21)	8957 (5)	3824 (3)	8676 (2)	26 (1)
C (22)	7634 (5)	2730 (4)	8866 (2)	26 (1)
C (23)	6130 (6)	3386 (3)	9301 (2)	29 (1)
C (24)	6885 (6)	3856 (4)	10221 (3)	36 (1)
C (25)	8156 (7)	4958 (4)	10022 (3)	39 (1)
C (26)	7978 (6)	4984 (3)	9026 (2)	33 (1)
C (27)	5940 (6)	4638 (3)	8785 (2)	33 (1)
C (28)	10920 (6)	3615 (4)	9147 (3)	38 (1)
C (29)	7884 (6)	2810 (6)	10793 (2)	55 (1)
C (30)	5298 (7)	4349 (5)	10678 (3)	54 (1)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 0314.

Fe(1)-C(8)	2.032 (4)	C(11)-C(18)	1.523 (5)
Fe(1)-C(3)	2.040 (4)	C(11)-C(16)	1.562 (5)
Fe(1)-C(2)	2.042 (4)	C(11)-C(12)	1.570 (5)
Fe(1)-C(7)	2.046 (4)	C(12)-C(13)	1.534 (5)
Fe(1)-C(10)	2.047 (4)	C(13)-C(17)	1.534 (5)
Fe(1)-C(4)	2.050 (4)	C(13)-C(14)	1.547 (6)
Fe(1)-C(9)	2.053 (4)	C(14)-C(20)	1.517 (6)
Fe(1)-C(5)	2.062 (4)	C(14)-C(19)	1.525 (5)
Fe(1)-C(1)	2.068 (4)	C(14)-C(15)	1.561 (4)
Fe(1)-C(6)	2.071 (4)	C(15)-C(16)	1.529 (5)
C(1)-C(2)	1.422 (7)	C(16)-C(17)	1.525 (5)
C(1)-C(5)	1.440 (6)	C(21)-C(28)	1.530 (5)
C(1)-C(11)	1.521 (6)	C(21)-C(26)	1.561 (5)
C(2)-C(3)	1.411 (6)	C(21)-C(22)	1.566 (5)
C(3)-C(4)	1.411 (6)	C(22)-C(23)	1.543 (5)
C(4)-C(5)	1.420 (6)	C(23)-C(24)	1.540 (5)
C(6)-C(10)	1.427 (6)	C(23)-C(27)	1.545 (5)
C(6)-C(7)	1.433 (5)	C(24)-C(29)	1.536 (7)
C(6)-C(21)	1.514 (5)	C(24)-C(30)	1.544 (6)
C(7)-C(8)	1.411 (5)	C(24)-C(25)	1.553 (6)
C(8)-C(9)	1.386 (7)	C(25)-C(26)	1.538 (5)
C(9)-C(10)	1.422 (7)	C(26)-C(27)	1.529 (6)
C(8)-Fe(1)-C(3)	165.20 (16)	C(9)-Fe(1)-C(6)	68.45 (17)
C(8)-Fe(1)-C(2)	152.67 (19)	C(5)-Fe(1)-C(6)	167.67 (17)
C(3)-Fe(1)-C(2)	40.42 (17)	C(1)-Fe(1)-C(6)	129.53 (17)
C(8)-Fe(1)-C(7)	40.47 (15)	C(2)-C(1)-C(5)	106.1 (4)
C(3)-Fe(1)-C(7)	153.01 (15)	C(2)-C(1)-C(11)	129.4 (4)
C(2)-Fe(1)-C(7)	120.01 (18)	C(5)-C(1)-C(11)	124.4 (4)
C(8)-Fe(1)-C(10)	67.48 (19)	C(2)-C(1)-Fe(1)	68.8 (2)
C(3)-Fe(1)-C(10)	108.78 (18)	C(5)-C(1)-Fe(1)	69.4 (2)
C(2)-Fe(1)-C(10)	129.97 (14)	C(11)-C(1)-Fe(1)	129.0 (3)
C(7)-Fe(1)-C(10)	67.71 (18)	C(3)-C(2)-C(1)	109.2 (4)
C(8)-Fe(1)-C(4)	127.29 (17)	C(3)-C(2)-Fe(1)	69.7 (2)
C(3)-Fe(1)-C(4)	40.36 (16)	C(1)-C(2)-Fe(1)	70.7 (3)
C(2)-Fe(1)-C(4)	67.96 (18)	C(2)-C(3)-C(4)	108.3 (4)
C(7)-Fe(1)-C(4)	165.93 (17)	C(2)-C(3)-Fe(1)	69.9 (2)
C(10)-Fe(1)-C(4)	117.38 (19)	C(4)-C(3)-Fe(1)	70.2 (2)
C(8)-Fe(1)-C(9)	39.67 (19)	C(3)-C(4)-C(5)	107.7 (3)
C(3)-Fe(1)-C(9)	128.3 (2)	C(3)-C(4)-Fe(1)	69.4 (2)
C(2)-Fe(1)-C(9)	167.1 (2)	C(5)-C(4)-Fe(1)	70.2 (2)
C(7)-Fe(1)-C(9)	67.60 (19)	C(4)-C(5)-C(1)	108.6 (4)
C(10)-Fe(1)-C(9)	40.58 (19)	C(4)-C(5)-Fe(1)	69.4 (2)
C(4)-Fe(1)-C(9)	107.1 (2)	C(1)-C(5)-Fe(1)	69.8 (2)
C(8)-Fe(1)-C(5)	107.88 (16)	C(10)-C(6)-C(7)	105.8 (4)
C(3)-Fe(1)-C(5)	67.77 (16)	C(10)-C(6)-C(21)	125.2 (4)
C(2)-Fe(1)-C(5)	67.73 (17)	C(7)-C(6)-C(21)	128.8 (3)
C(7)-Fe(1)-C(5)	128.99 (16)	C(10)-C(6)-Fe(1)	68.8 (2)
C(10)-Fe(1)-C(5)	150.24 (17)	C(7)-C(6)-Fe(1)	68.7 (2)
C(4)-Fe(1)-C(5)	40.42 (16)	C(21)-C(6)-Fe(1)	131.0 (2)
C(9)-Fe(1)-C(5)	116.77 (18)	C(8)-C(7)-C(6)	108.4 (4)
C(8)-Fe(1)-C(1)	118.29 (18)	C(8)-C(7)-Fe(1)	69.3 (2)
C(3)-Fe(1)-C(1)	68.39 (18)	C(6)-C(7)-Fe(1)	70.6 (2)
C(2)-Fe(1)-C(1)	40.46 (18)	C(9)-C(8)-C(7)	109.2 (4)
C(7)-Fe(1)-C(1)	109.11 (17)	C(9)-C(8)-Fe(1)	71.0 (3)
C(10)-Fe(1)-C(1)	167.92 (19)	C(7)-C(8)-Fe(1)	70.3 (2)
C(4)-Fe(1)-C(1)	68.65 (18)	C(8)-C(9)-C(10)	107.6 (4)
C(9)-Fe(1)-C(1)	150.35 (14)	C(8)-C(9)-Fe(1)	69.4 (2)
C(5)-Fe(1)-C(1)	40.80 (16)	C(10)-C(9)-Fe(1)	69.5 (3)
C(8)-Fe(1)-C(6)	68.39 (15)	C(9)-C(10)-C(6)	109.0 (4)
C(3)-Fe(1)-C(6)	118.83 (16)	C(9)-C(10)-Fe(1)	69.9 (3)
C(2)-Fe(1)-C(6)	109.80 (17)	C(6)-C(10)-Fe(1)	70.6 (2)
C(7)-Fe(1)-C(6)	40.74 (15)	C(1)-C(11)-C(18)	109.8 (3)
C(10)-Fe(1)-C(6)	40.53 (16)	C(1)-C(11)-C(16)	109.5 (3)
C(4)-Fe(1)-C(6)	151.15 (17)	C(18)-C(11)-C(16)	112.0 (3)

C(1) -C(11) -C(12)	112.4 (3)
C(18) -C(11) -C(12)	112.6 (3)
C(16) -C(11) -C(12)	100.1 (3)
C(13) -C(12) -C(11)	104.8 (3)
C(17) -C(13) -C(12)	100.5 (3)
C(17) -C(13) -C(14)	102.3 (3)
C(12) -C(13) -C(14)	111.6 (3)
C(20) -C(14) -C(19)	108.2 (3)
C(20) -C(14) -C(13)	109.2 (3)
C(19) -C(14) -C(13)	113.8 (4)
C(20) -C(14) -C(15)	112.9 (4)
C(19) -C(14) -C(15)	112.7 (3)
C(13) -C(14) -C(15)	99.8 (3)
C(16) -C(15) -C(14)	105.6 (3)
C(15) -C(16) -C(17)	99.6 (3)
C(15) -C(16) -C(11)	112.4 (3)
C(17) -C(16) -C(11)	101.8 (3)
C(16) -C(17) -C(13)	94.0 (3)
C(6) -C(21) -C(28)	108.9 (3)
C(6) -C(21) -C(26)	108.8 (3)
C(28) -C(21) -C(26)	113.2 (3)
C(6) -C(21) -C(22)	113.6 (3)
C(28) -C(21) -C(22)	111.5 (3)
C(26) -C(21) -C(22)	100.6 (3)
C(23) -C(22) -C(21)	104.8 (3)
C(24) -C(23) -C(22)	112.0 (3)
C(24) -C(23) -C(27)	101.6 (3)
C(22) -C(23) -C(27)	99.8 (3)
C(29) -C(24) -C(30)	107.6 (4)
C(29) -C(24) -C(23)	112.5 (3)
C(30) -C(24) -C(23)	110.4 (4)
C(29) -C(24) -C(25)	114.2 (4)
C(30) -C(24) -C(25)	110.7 (4)
C(23) -C(24) -C(25)	101.4 (3)
C(26) -C(25) -C(24)	104.6 (3)
C(27) -C(26) -C(25)	100.1 (3)
C(27) -C(26) -C(21)	102.1 (3)
C(25) -C(26) -C(21)	111.5 (3)
C(26) -C(27) -C(23)	93.9 (3)

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 0314.Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [(ha^*)^2 U_{11} + \dots + 2hka^*b^* U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Fe (1)	24 (1)	29 (1)	28 (1)	1 (1)	9 (1)	4 (1)
C (1)	23 (3)	29 (2)	27 (2)	-7 (2)	4 (2)	8 (2)
C (2)	25 (3)	30 (2)	30 (2)	0 (2)	4 (2)	3 (2)
C (3)	21 (3)	37 (2)	36 (2)	-4 (2)	2 (2)	6 (2)
C (4)	23 (3)	40 (2)	47 (3)	-1 (2)	18 (2)	5 (2)
C (5)	25 (3)	38 (2)	28 (2)	-6 (2)	11 (2)	3 (2)
C (6)	22 (3)	25 (2)	31 (2)	-1 (2)	9 (2)	4 (2)
C (7)	20 (3)	30 (2)	36 (2)	1 (2)	4 (2)	6 (2)
C (8)	48 (3)	37 (2)	26 (2)	6 (2)	6 (2)	17 (2)
C (9)	53 (4)	28 (3)	41 (3)	9 (2)	23 (3)	4 (2)
C (10)	29 (3)	26 (2)	39 (3)	-1 (2)	12 (2)	-1 (2)
C (11)	22 (3)	30 (2)	26 (2)	-1 (2)	5 (2)	2 (2)
C (12)	21 (2)	34 (2)	26 (2)	-3 (2)	6 (2)	8 (2)
C (13)	25 (3)	40 (2)	21 (2)	1 (2)	6 (2)	2 (2)
C (14)	22 (2)	31 (2)	32 (2)	2 (2)	6 (1)	7 (2)
C (15)	28 (2)	27 (3)	25 (2)	-2 (2)	6 (1)	4 (2)
C (16)	18 (2)	33 (2)	30 (2)	-5 (2)	6 (2)	8 (2)
C (17)	26 (3)	29 (2)	31 (2)	0 (1)	2 (2)	5 (1)
C (18)	26 (3)	40 (2)	34 (2)	6 (2)	2 (2)	2 (2)
C (19)	27 (3)	37 (2)	41 (3)	-6 (2)	6 (2)	-1 (2)
C (20)	36 (3)	34 (2)	40 (2)	-3 (2)	6 (2)	-2 (2)
C (21)	16 (2)	30 (2)	31 (2)	-1 (2)	4 (2)	-1 (2)
C (22)	30 (2)	22 (2)	25 (2)	1 (2)	1 (1)	-3 (2)
C (23)	22 (3)	42 (2)	24 (2)	-3 (2)	4 (2)	-10 (2)
C (24)	38 (3)	45 (2)	27 (2)	-8 (2)	9 (2)	-6 (2)
C (25)	41 (3)	43 (2)	33 (2)	-10 (2)	10 (2)	-4 (2)
C (26)	35 (3)	29 (2)	36 (2)	-6 (2)	10 (2)	-6 (2)
C (27)	30 (3)	42 (2)	29 (2)	-5 (2)	8 (2)	7 (2)
C (28)	31 (3)	48 (2)	33 (2)	-2 (2)	1 (2)	0 (2)
C (29)	56 (3)	82 (3)	26 (2)	1 (3)	-1 (2)	-12 (4)
C (30)	47 (4)	88 (4)	31 (3)	-13 (2)	16 (2)	-11 (3)

Tabelle 5.
H-Atomkoordinaten [x 10⁴] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å² x 10³] für 0314.

	x	y	z	U(eq)
H(2)	10590	888	7889	34
H(3)	13396	2113	7680	38
H(4)	13219	2604	6099	43
H(5)	10289	1656	5320	36
H(7)	6568	3276	7014	34
H(8)	7635	4086	5672	45
H(9)	10633	5170	6076	47
H(10)	11524	4992	7690	37
H(12A)	7548	559	7630	32
H(12B)	5652	434	7005	32
H(13)	6775	-1544	7886	34
H(15A)	6928	-2698	5591	32
H(15B)	5864	-1427	5329	32
H(16)	9353	-1231	5782	32
H(17A)	9817	-1244	7398	35
H(17B)	9008	-2575	7047	35
H(18A)	6592	1795	5680	50
H(18B)	5536	517	5469	50
H(18C)	7297	822	5047	50
H(19A)	2819	-1975	6057	52
H(19B)	3691	-620	6156	52
H(19C)	3180	-1327	6971	52
H(20A)	4715	-3407	7354	55
H(20B)	6582	-3734	7030	55
H(20C)	4716	-3849	6395	55
H(22A)	7097	2315	8333	31
H(22B)	8292	2107	9251	31
H(23)	4980	2904	9265	35
H(25A)	7750	5753	10240	46
H(25B)	9423	4804	10282	46
H(26)	8309	5797	8791	39
H(27A)	5577	4512	8167	40
H(27B)	5122	5238	9004	40
H(28A)	11470	2916	8888	57
H(28B)	10882	3436	9747	57
H(28C)	11641	4364	9100	57
H(29A)	8110	3091	11385	83
H(29B)	9037	2621	10600	83
H(29C)	7130	2064	10752	83
H(30A)	4473	3667	10752	81
H(30B)	4637	5000	10331	81
H(30C)	5797	4689	11235	81

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 0331.

4. Daten und Parameter der Kristallstrukturanalyse von Bonniequaryl-cyclopentadienyl-pentamethylcyclopentadienyl-Titandichlorid 181

Summenformel	C ₂₅ H ₃₆ Cl ₂ Ti	
Molmasse	455.34	
Temperatur	293(2) K	
Strahlung	MoK α	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Φ -Oszillation	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁	
Zelldimensionen	$a = 7.8410(5)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 19.0843(17)$ Å	$\beta = 103.294(7)^\circ$
	$c = 8.0202(5)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	1167.98(15) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	2	
Berechnete Dichte	1.295 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.604 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.75 x 0.46 x 0.19 mm	
Gemessener θ -Bereich	2.61 bis 26.72°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	18358	
Unabhängige Reflexe	4815 (R _{int} = 0.0715)	
Absorptionskorrektur	Analytisch	
Max. und min. Transmission	0.89271 und 0.75162	
Diffraktometer	Stoe IPDS	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SIR97 (Giacovazzo et al., 1997)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F ²	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
Daten / Restraints / Parameter	4815 / 178 / 357	
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0338, wR ₂ = 0.0727	
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0453, wR ₂ = 0.0755	
Absolutstrukturparameter	-0.03(3)	
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0300P)^2]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
GooF (alle Daten)	0.989	
Größtes Maximum und Minimum	0.226 und -0.174 eÅ ⁻³	

Tabelle 2.**Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 0331.**U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U (eq)
Ti (1)	4744 (1)	3016 (1)	542 (1)	44 (1)
Cl (1)	2177 (1)	2627 (1)	-1299 (1)	70 (1)
Cl (2)	3501 (2)	3456 (1)	2709 (1)	88 (1)
C (1)	3952 (4)	4107 (1)	-1259 (3)	49 (1)
C (2)	4916 (4)	3643 (2)	-2042 (4)	57 (1)
C (3)	6567 (5)	3542 (2)	-1019 (4)	72 (1)
C (4)	6661 (5)	3925 (2)	491 (5)	73 (1)
C (5)	5088 (4)	4279 (2)	319 (4)	63 (1)
C (11)	2198 (4)	4444 (1)	-1996 (3)	47 (1)
C (12)	2553 (5)	5179 (2)	-2681 (4)	66 (1)
C (13)	888 (5)	5611 (2)	-3213 (5)	77 (1)
C (14)	-126 (5)	5268 (2)	-4870 (4)	68 (1)
C (15)	1110 (4)	4659 (2)	-5049 (4)	62 (1)
C (16)	1172 (4)	4103 (1)	-3685 (3)	52 (1)
C (17)	2900 (5)	4994 (2)	-4410 (5)	79 (1)
C (18)	1123 (5)	4477 (2)	-625 (4)	74 (1)
C (19)	-1955 (5)	5029 (2)	-4786 (6)	92 (1)
C (20)	-306 (8)	5760 (3)	-6416 (6)	120 (2)
C (6A)	5302 (11)	1793 (4)	592 (11)	46 (1)
C (7A)	5120 (2)	1994 (10)	2277 (14)	46 (2)
C (8A)	6600 (3)	2383 (19)	3060 (2)	48 (3)
C (9A)	7620 (14)	2486 (9)	1892 (13)	52 (2)
C (10A)	6867 (10)	2129 (4)	372 (8)	41 (1)
C (21A)	4226 (16)	1257 (5)	-526 (15)	109 (3)
C (22A)	3773 (13)	1732 (6)	3164 (14)	92 (3)
C (23A)	7090 (2)	2728 (9)	4785 (13)	83 (3)
C (24A)	9408 (8)	2781 (5)	2124 (10)	69 (2)
C (25A)	7555 (16)	1942 (6)	-1186 (9)	102 (3)
C (6B)	4715 (7)	1738 (3)	1216 (7)	37 (1)
C (7B)	5209 (16)	2079 (8)	2808 (10)	44 (2)
C (8B)	6710 (3)	2479 (15)	2797 (19)	49 (3)
C (9B)	7306 (13)	2329 (8)	1346 (11)	57 (2)
C (10B)	6023 (10)	1883 (3)	252 (6)	41 (1)
C (21B)	3242 (10)	1227 (3)	689 (10)	80 (2)
C (22B)	4227 (11)	1981 (4)	4179 (9)	76 (2)
C (23B)	7782 (18)	2834 (7)	4346 (13)	107 (4)
C (24B)	9068 (10)	2416 (6)	1018 (15)	109 (3)
C (25B)	5999 (15)	1541 (5)	-1452 (8)	104 (3)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 0331.

Ti (1) -C(4)	2.303 (4)	C(14) -C(15)	1.541 (4)
Ti (1) -C(3)	2.333 (3)	C(14) -C(20)	1.536 (6)
Ti (1) -Cl (1)	2.3268 (9)	C(15) -C(17)	1.519 (5)
Ti (1) -Cl (2)	2.3355 (9)	C(15) -C(16)	1.517 (4)
Ti (1) -C(6A)	2.372 (7)	C(6A) -C(7A)	1.444 (10)
Ti (1) -C(9B)	2.360 (14)	C(6A) -C(10A)	1.430 (9)
Ti (1) -C(7A)	2.373 (19)	C(6A) -C(21A)	1.488 (9)
Ti (1) -C(8B)	2.33 (3)	C(7A) -C(8A)	1.401 (11)
Ti (1) -C(2)	2.424 (3)	C(7A) -C(22A)	1.487 (11)
Ti (1) -C(10A)	2.399 (7)	C(8A) -C(9A)	1.380 (11)
Ti (1) -C(10B)	2.417 (6)	C(8A) -C(23A)	1.498 (11)
Ti (1) -C(5)	2.438 (3)	C(9A) -C(10A)	1.403 (9)
C(1) -C(2)	1.402 (4)	C(9A) -C(24A)	1.482 (10)
C(1) -C(5)	1.409 (4)	C(10A) -C(25A)	1.514 (8)
C(1) -C(11)	1.510 (4)	C(6B) -C(10B)	1.446 (7)
C(2) -C(3)	1.378 (5)	C(6B) -C(7B)	1.405 (7)
C(3) -C(4)	1.402 (5)	C(6B) -C(21B)	1.496 (7)
C(4) -C(5)	1.385 (5)	C(7B) -C(8B)	1.405 (10)
C(11) -C(18)	1.533 (4)	C(7B) -C(22B)	1.493 (9)
C(11) -C(16)	1.551 (4)	C(8B) -C(9B)	1.379 (10)
C(11) -C(12)	1.554 (4)	C(8B) -C(23B)	1.492 (10)
C(12) -C(17)	1.514 (6)	C(9B) -C(10B)	1.450 (9)
C(12) -C(13)	1.520 (5)	C(9B) -C(24B)	1.474 (10)
C(13) -C(14)	1.530 (5)	C(10B) -C(25B)	1.510 (8)
C(14) -C(19)	1.522 (6)		
C(4) -Ti (1) -C(3)	35.20 (14)	Cl (2) -Ti (1) -C(10A)	135.21 (15)
C(4) -Ti (1) -Cl (1)	134.57 (8)	C(6A) -Ti (1) -C(10A)	34.9 (2)
C(3) -Ti (1) -Cl (1)	110.13 (10)	C(9B) -Ti (1) -C(10A)	21.0 (2)
C(4) -Ti (1) -Cl (2)	97.36 (12)	C(7A) -Ti (1) -C(10A)	57.4 (4)
C(3) -Ti (1) -Cl (2)	131.05 (11)	C(8B) -Ti (1) -C(10A)	52.4 (5)
Cl (1) -Ti (1) -Cl (2)	97.95 (4)	C(2) -Ti (1) -C(10A)	97.14 (17)
C(4) -Ti (1) -C(6A)	128.5 (3)	C(4) -Ti (1) -C(10B)	112.7 (2)
C(3) -Ti (1) -C(6A)	107.4 (3)	C(3) -Ti (1) -C(10B)	90.8 (2)
Cl (1) -Ti (1) -C(6A)	80.03 (18)	Cl (1) -Ti (1) -C(10B)	88.38 (18)
Cl (2) -Ti (1) -C(6A)	116.6 (3)	Cl (2) -Ti (1) -C(10B)	130.31 (14)
C(4) -Ti (1) -C(9B)	84.6 (3)	C(6A) -Ti (1) -C(10B)	16.85 (19)
C(3) -Ti (1) -C(9B)	78.3 (3)	C(9B) -Ti (1) -C(10B)	35.3 (2)
Cl (1) -Ti (1) -C(9B)	123.7 (2)	C(7A) -Ti (1) -C(10B)	47.5 (3)
Cl (2) -Ti (1) -C(9B)	118.1 (2)	C(8B) -Ti (1) -C(10B)	57.7 (5)
C(6A) -Ti (1) -C(9B)	46.2 (3)	C(2) -Ti (1) -C(10B)	104.71 (15)
C(4) -Ti (1) -C(7A)	129.5 (3)	C(10A) -Ti (1) -C(10B)	19.10 (17)
C(3) -Ti (1) -C(7A)	131.3 (4)	C(4) -Ti (1) -C(5)	33.83 (13)
Cl (1) -Ti (1) -C(7A)	94.7 (3)	C(3) -Ti (1) -C(5)	56.16 (14)
Cl (2) -Ti (1) -C(7A)	82.8 (3)	Cl (1) -Ti (1) -C(5)	111.27 (7)
C(6A) -Ti (1) -C(7A)	35.4 (3)	Cl (2) -Ti (1) -C(5)	76.75 (10)
C(9B) -Ti (1) -C(7A)	53.2 (5)	C(6A) -Ti (1) -C(5)	162.0 (2)
C(4) -Ti (1) -C(8B)	91.5 (3)	C(9B) -Ti (1) -C(5)	117.9 (3)
C(3) -Ti (1) -C(8B)	103.2 (3)	C(7A) -Ti (1) -C(5)	148.7 (2)
Cl (1) -Ti (1) -C(8B)	132.5 (4)	C(8B) -Ti (1) -C(5)	115.3 (4)
Cl (2) -Ti (1) -C(8B)	84.0 (4)	C(2) -Ti (1) -C(5)	54.52 (11)
C(6A) -Ti (1) -C(8B)	57.8 (5)	C(10A) -Ti (1) -C(5)	127.1 (2)
C(9B) -Ti (1) -C(8B)	34.2 (4)	C(10B) -Ti (1) -C(5)	145.3 (2)
C(7A) -Ti (1) -C(8B)	38.1 (5)	C(2) -C(1) -C(5)	104.8 (3)
C(4) -Ti (1) -C(2)	56.45 (11)	C(2) -C(1) -C(11)	129.0 (2)
C(3) -Ti (1) -C(2)	33.61 (11)	C(5) -C(1) -C(11)	125.6 (3)
Cl (1) -Ti (1) -C(2)	79.93 (8)	C(2) -C(1) -Ti (1)	69.47 (15)
Cl (2) -Ti (1) -C(2)	124.96 (8)	C(5) -C(1) -Ti (1)	69.99 (16)
C(6A) -Ti (1) -C(2)	117.0 (2)	C(11) -C(1) -Ti (1)	131.00 (19)
C(9B) -Ti (1) -C(2)	107.3 (2)	C(3) -C(2) -C(1)	110.6 (3)
C(7A) -Ti (1) -C(2)	152.1 (3)	C(3) -C(2) -Ti (1)	69.56 (17)
C(8B) -Ti (1) -C(2)	136.4 (3)	C(1) -C(2) -Ti (1)	77.73 (15)
C(4) -Ti (1) -C(10A)	93.8 (2)	C(2) -C(3) -C(4)	107.2 (3)
C(3) -Ti (1) -C(10A)	75.77 (19)	C(2) -C(3) -Ti (1)	76.83 (19)
Cl (1) -Ti (1) -C(10A)	104.47 (19)	C(4) -C(3) -Ti (1)	71.23 (19)

C(5) -C(4) -C(3)	107.5 (3)	C(9B) -C(8B) -C(23B)	124.2 (10)
C(5) -C(4) -Ti (1)	78.4 (2)	C(7B) -C(8B) -Ti (1)	80.6 (12)
C(3) -C(4) -Ti (1)	73.6 (2)	C(9B) -C(8B) -Ti (1)	74.2 (11)
C(4) -C(5) -C(1)	109.9 (3)	C(23B) -C(8B) -Ti (1)	126.3 (19)
C(4) -C(5) -Ti (1)	67.7 (2)	C(8B) -C(9B) -C(10B)	108.1 (7)
C(1) -C(5) -Ti (1)	77.12 (17)	C(8B) -C(9B) -C(24B)	129.8 (9)
C(18) -C(11) -C(1)	109.8 (2)	C(10B) -C(9B) -C(24B)	120.4 (8)
C(18) -C(11) -C(16)	112.5 (3)	C(8B) -C(9B) -Ti (1)	71.6 (14)
C(1) -C(11) -C(16)	113.9 (2)	C(10B) -C(9B) -Ti (1)	74.5 (5)
C(18) -C(11) -C(12)	112.9 (3)	C(24B) -C(9B) -Ti (1)	131.5 (9)
C(1) -C(11) -C(12)	107.6 (2)	C(6B) -C(10B) -C(9B)	105.5 (5)
C(16) -C(11) -C(12)	99.7 (2)	C(6B) -C(10B) -C(25B)	122.6 (7)
C(17) -C(12) -C(13)	101.1 (3)	C(9B) -C(10B) -C(25B)	131.6 (8)
C(17) -C(12) -C(11)	101.4 (3)	C(6B) -C(10B) -Ti (1)	76.0 (3)
C(13) -C(12) -C(11)	112.1 (3)	C(9B) -C(10B) -Ti (1)	70.2 (6)
C(14) -C(13) -C(12)	104.7 (3)	C(25B) -C(10B) -Ti (1)	123.6 (4)
C(13) -C(14) -C(19)	113.3 (3)		
C(13) -C(14) -C(15)	101.0 (2)		
C(19) -C(14) -C(15)	113.4 (3)		
C(13) -C(14) -C(20)	111.9 (3)		
C(19) -C(14) -C(20)	107.9 (3)		
C(15) -C(14) -C(20)	109.2 (3)		
C(17) -C(15) -C(16)	100.2 (2)		
C(17) -C(15) -C(14)	101.7 (3)		
C(16) -C(15) -C(14)	112.2 (3)		
C(15) -C(16) -C(11)	105.1 (2)		
C(15) -C(17) -C(12)	93.5 (3)		
C(7A) -C(6A) -C(10A)	105.6 (6)		
C(7A) -C(6A) -C(21A)	125.6 (10)		
C(10A) -C(6A) -C(21A)	128.1 (10)		
C(7A) -C(6A) -Ti (1)	72.3 (9)		
C(10A) -C(6A) -Ti (1)	73.6 (4)		
C(21A) -C(6A) -Ti (1)	126.1 (6)		
C(6A) -C(7A) -C(8A)	108.1 (8)		
C(6A) -C(7A) -C(22A)	126.3 (9)		
C(8A) -C(7A) -C(22A)	124.7 (9)		
C(6A) -C(7A) -Ti (1)	72.2 (7)		
C(8A) -C(7A) -Ti (1)	78.8 (17)		
C(22A) -C(7A) -Ti (1)	123.5 (12)		
C(7A) -C(8A) -C(9A)	108.7 (9)		
C(7A) -C(8A) -C(23A)	131.2 (10)		
C(9A) -C(8A) -C(23A)	119.8 (9)		
C(7A) -C(8A) -Ti (1)	68.0 (15)		
C(9A) -C(8A) -Ti (1)	72.8 (15)		
C(23A) -C(8A) -Ti (1)	121 (2)		
C(8A) -C(9A) -C(10A)	109.1 (8)		
C(8A) -C(9A) -C(24A)	130.4 (9)		
C(10A) -C(9A) -C(24A)	119.4 (9)		
C(8A) -C(9A) -Ti (1)	75.2 (17)		
C(10A) -C(9A) -Ti (1)	70.1 (7)		
C(24A) -C(9A) -Ti (1)	129.7 (11)		
C(6A) -C(10A) -C(9A)	108.2 (7)		
C(6A) -C(10A) -C(25A)	118.3 (8)		
C(9A) -C(10A) -C(25A)	132.3 (9)		
C(6A) -C(10A) -Ti (1)	71.5 (4)		
C(9A) -C(10A) -Ti (1)	76.5 (8)		
C(25A) -C(10A) -Ti (1)	126.7 (5)		
C(10B) -C(6B) -C(7B)	108.4 (6)		
C(10B) -C(6B) -C(21B)	124.7 (6)		
C(7B) -C(6B) -C(21B)	126.3 (7)		
C(10B) -C(6B) -Ti (1)	69.8 (3)		
C(7B) -C(6B) -Ti (1)	74.4 (7)		
C(21B) -C(6B) -Ti (1)	128.3 (4)		
C(8B) -C(7B) -C(6B)	107.6 (7)		
C(8B) -C(7B) -C(22B)	130.4 (7)		
C(6B) -C(7B) -C(22B)	122.0 (7)		
C(8B) -C(7B) -Ti (1)	66.0 (13)		
C(6B) -C(7B) -Ti (1)	73.1 (6)		
C(22B) -C(7B) -Ti (1)	127.5 (10)		
C(7B) -C(8B) -C(9B)	109.8 (8)		
C(7B) -C(8B) -C(23B)	123.6 (9)		

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 0331.Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [(ha^*)^2 U_{11} + \dots + 2hka^*b^* U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ti (1)	42 (1)	49 (1)	42 (1)	4 (1)	12 (1)	6 (1)
Cl (1)	51 (1)	62 (1)	87 (1)	21 (1)	-5 (1)	-5 (1)
Cl (2)	114 (1)	97 (1)	65 (1)	15 (1)	48 (1)	43 (1)
C (1)	50 (2)	40 (1)	55 (1)	5 (1)	9 (1)	-4 (1)
C (2)	59 (2)	64 (2)	53 (1)	19 (1)	23 (1)	10 (1)
C (3)	56 (2)	87 (2)	81 (2)	38 (2)	30 (2)	21 (2)
C (4)	52 (2)	79 (2)	79 (2)	30 (2)	-6 (2)	-12 (2)
C (5)	64 (2)	46 (2)	68 (2)	4 (1)	-9 (2)	-6 (2)
C (11)	50 (2)	39 (1)	50 (1)	-2 (1)	9 (1)	2 (1)
C (12)	67 (2)	41 (2)	77 (2)	0 (1)	-7 (2)	-7 (1)
C (13)	86 (3)	40 (2)	91 (2)	-1 (2)	-8 (2)	9 (2)
C (14)	71 (2)	61 (2)	65 (2)	5 (2)	-1 (2)	21 (2)
C (15)	63 (2)	66 (2)	51 (2)	2 (1)	1 (1)	15 (2)
C (16)	46 (2)	44 (1)	59 (2)	-10 (1)	0 (1)	5 (1)
C (17)	66 (2)	80 (2)	91 (2)	39 (2)	18 (2)	5 (2)
C (18)	71 (2)	86 (2)	66 (2)	4 (2)	21 (2)	28 (2)
C (19)	66 (3)	89 (3)	108 (3)	-19 (2)	-7 (2)	27 (2)
C (20)	138 (5)	107 (4)	102 (3)	42 (3)	-2 (3)	41 (3)
C (6A)	41 (4)	40 (2)	54 (4)	4 (3)	5 (2)	5 (3)
C (7A)	54 (3)	49 (4)	32 (6)	8 (5)	3 (4)	-1 (2)
C (8A)	48 (3)	49 (7)	43 (4)	19 (6)	3 (3)	-4 (2)
C (9A)	36 (4)	69 (7)	45 (6)	11 (5)	-5 (4)	12 (3)
C (10A)	41 (2)	41 (2)	41 (2)	-1 (2)	11 (2)	3 (2)
C (21A)	103 (6)	64 (4)	127 (6)	-5 (5)	-42 (5)	-4 (4)
C (22A)	91 (6)	82 (6)	100 (6)	35 (5)	19 (5)	2 (4)
C (23A)	90 (10)	101 (6)	48 (4)	-2 (4)	1 (4)	7 (6)
C (24A)	27 (3)	96 (6)	84 (5)	23 (4)	15 (3)	7 (3)
C (25A)	146 (8)	106 (6)	58 (3)	-7 (4)	29 (5)	67 (5)
C (6B)	38 (3)	36 (2)	40 (3)	7 (2)	16 (2)	5 (2)
C (7B)	55 (3)	49 (4)	26 (5)	5 (4)	2 (4)	-1 (2)
C (8B)	47 (3)	49 (7)	44 (4)	19 (6)	-1 (3)	-6 (2)
C (9B)	37 (4)	73 (7)	55 (6)	20 (5)	0 (4)	12 (3)
C (10B)	43 (2)	43 (2)	41 (2)	7 (1)	17 (2)	3 (2)
C (21B)	79 (5)	48 (3)	94 (5)	7 (3)	-17 (3)	-18 (3)
C (22B)	100 (5)	78 (5)	58 (4)	20 (3)	34 (4)	14 (4)
C (23B)	108 (10)	95 (6)	89 (6)	7 (5)	-41 (5)	-15 (6)
C (24B)	51 (4)	110 (6)	163 (7)	58 (5)	23 (5)	6 (4)
C (25B)	152 (8)	103 (6)	72 (4)	13 (4)	58 (5)	55 (5)

Tabelle 5.

H-Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 0331.

	x	y	z	U(eq)
H(2)	4498	3434	-3104	68
H(3)	7454	3269	-1281	87
H(4)	7607	3939	1434	88
H(5)	4822	4585	1126	76
H(12)	3521	5431	-1929	79
H(13A)	215	5596	-2338	92
H(13B)	1160	6095	-3410	92
H(15)	918	4471	-6214	75
H(16A)	1770	3687	-3947	62
H(16B)	-2	3975	-3599	62
H(17A)	3078	5402	-5070	95
H(17B)	3857	4665	-4331	95
H(18A)	998	4014	-202	110
H(18B)	-15	4668	-1116	110
H(18C)	1712	4770	303	110
H(19A)	-1900	4788	-3724	138
H(19B)	-2409	4719	-5725	138
H(19C)	-2710	5429	-4854	138
H(20A)	-987	6163	-6258	180
H(20B)	-880	5518	-7440	180
H(20C)	836	5909	-6516	180
H(21A)	3102	1221	-247	164
H(21B)	4810	812	-347	164
H(21C)	4071	1393	-1704	164
H(22A)	3522	2088	3918	137
H(22B)	4208	1321	3815	137
H(22C)	2722	1617	2330	137
H(23A)	6300	2581	5467	124
H(23B)	7029	3228	4645	124
H(23C)	8267	2596	5345	124
H(24A)	9481	3213	2747	103
H(24B)	9655	2865	1024	103
H(24C)	10246	2454	2753	103
H(25A)	6654	1707	-2011	153
H(25B)	8551	1638	-852	153
H(25C)	7897	2361	-1685	153
H(21D)	2536	1359	-410	119
H(21E)	2535	1229	1520	119
H(21F)	3710	766	619	119
H(22D)	4499	1529	4701	114
H(22E)	2991	2010	3688	114
H(22F)	4558	2340	5030	114
H(23D)	7376	3307	4396	161
H(23E)	8990	2839	4283	161
H(23F)	7667	2585	5355	161
H(24D)	8978	2441	-195	163
H(24E)	9787	2023	1484	163
H(24F)	9587	2839	1550	163
H(25D)	6557	1091	-1264	156
H(25E)	6617	1832	-2094	156
H(25F)	4809	1484	-2082	156

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 0390.

5. Daten und Parameter der Kristallstrukturanalyse von Bis(adamantyl-cyclopentadienyl)-eisen 149

Summenformel	C ₃₀ H ₃₈ Fe	
Molmasse	454.45	
Temperatur	193(2) K	
Strahlung	MoK α	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Φ -Oszillation	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P1	
Zelldimensionen	$a = 7.2385(18)$ Å	$\alpha = 84.75(4)^\circ$
	$b = 11.127(3)$ Å	$\beta = 89.48(3)^\circ$
	$c = 13.992(4)$ Å	$\gamma = 86.60(3)^\circ$
Zellvolumen	1120.2(5) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	2	
Berechnete Dichte	1.347 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.689 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.52 x 0.10 x 0.02 mm	
Gemessener θ -Bereich	2.82 bis 26.02°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	11285	
Unabhängige Reflexe	4114 (Rint = 0.3150)	
Absorptionskorrektur	None	
Max. und min. Transmission	0.9864 und 0.7158	
Diffraktometer	Stoe IPDS	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SIR97 (Giacovazzo et al., 1997)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F ²	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
Daten / Restraints / Parameter	4114 / 0 / 280	
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0583, wR2 = 0.1033	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.2594, wR2 = 0.1812	
Wichtungsschema	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0000P)^2]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$	
GooF (alle Daten)	0.521	
Größtes Maximum und Minimum	0.257 und -0.413 eÅ ⁻³	

Tabelle 2.**Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 0390.**U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U (eq)
Fe	-1035 (3)	2151 (2)	3872 (1)	39 (1)
C (1)	-987 (14)	2607 (9)	5277 (7)	35 (3)
C (2)	-269 (14)	3535 (9)	4624 (7)	42 (3)
C (3)	1262 (15)	3023 (9)	4110 (7)	45 (3)
C (4)	1533 (14)	1793 (9)	4459 (8)	43 (3)
C (5)	127 (15)	1540 (10)	5158 (8)	51 (3)
C (6)	-1175 (14)	2013 (9)	2413 (8)	42 (3)
C (7)	-2564 (15)	2872 (10)	2701 (8)	49 (3)
C (8)	-3727 (16)	2279 (11)	3409 (8)	52 (3)
C (9)	-3117 (15)	1063 (10)	3542 (8)	49 (3)
C (10)	-1547 (15)	917 (10)	2941 (8)	47 (3)
C (11)	-2449 (14)	2788 (9)	6021 (7)	38 (3)
C (12)	-3857 (15)	3821 (11)	5746 (8)	63 (4)
C (13)	-3410 (17)	1647 (10)	6276 (9)	61 (4)
C (14)	-1477 (15)	3120 (11)	6910 (8)	56 (4)
C (15)	-5268 (18)	3990 (12)	6583 (8)	64 (4)
C (16)	-4800 (2)	1806 (12)	7140 (10)	74 (4)
C (17)	-2889 (16)	3300 (11)	7767 (8)	59 (4)
C (18)	-6250 (19)	2781 (17)	6797 (10)	86 (6)
C (19)	-4322 (15)	4295 (9)	7445 (8)	53 (3)
C (20)	-3820 (2)	2145 (11)	7980 (9)	69 (4)
C (21)	252 (14)	2187 (9)	1622 (7)	35 (3)
C (22)	-501 (15)	1704 (10)	716 (7)	44 (3)
C (23)	595 (15)	3513 (9)	1355 (8)	51 (3)
C (24)	2110 (14)	1529 (10)	1903 (7)	50 (3)
C (25)	928 (16)	1838 (11)	-116 (8)	52 (3)
C (26)	2009 (16)	3679 (10)	513 (9)	56 (4)
C (27)	3532 (15)	1641 (9)	1059 (8)	47 (3)
C (28)	1240 (16)	3163 (9)	-342 (8)	50 (3)
C (29)	3830 (14)	2964 (9)	834 (8)	50 (3)
C (30)	2716 (15)	1118 (10)	193 (7)	52 (3)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 0390.

Fe-C(10)	2.029 (11)	C(11)-C(12)	1.515 (13)
Fe-C(3)	2.019 (12)	C(11)-C(14)	1.520 (14)
Fe-C(2)	2.047 (11)	C(12)-C(15)	1.565 (13)
Fe-C(5)	2.036 (11)	C(13)-C(16)	1.580 (14)
Fe-C(4)	2.041 (11)	C(14)-C(17)	1.587 (13)
Fe-C(8)	2.052 (12)	C(15)-C(19)	1.467 (16)
Fe-C(7)	2.059 (12)	C(15)-C(18)	1.56 (2)
Fe-C(6)	2.066 (11)	C(16)-C(20)	1.467 (18)
Fe-C(9)	2.070 (11)	C(16)-C(18)	1.514 (19)
Fe-C(1)	2.076 (10)	C(17)-C(20)	1.490 (17)
C(1)-C(5)	1.417 (11)	C(17)-C(19)	1.512 (14)
C(1)-C(2)	1.433 (14)	C(21)-C(24)	1.529 (13)
C(1)-C(11)	1.496 (12)	C(21)-C(23)	1.522 (14)
C(2)-C(3)	1.434 (12)	C(21)-C(22)	1.538 (14)
C(3)-C(4)	1.414 (13)	C(22)-C(25)	1.553 (14)
C(4)-C(5)	1.427 (14)	C(23)-C(26)	1.559 (14)
C(6)-C(10)	1.405 (14)	C(24)-C(27)	1.561 (13)
C(6)-C(7)	1.428 (12)	C(25)-C(28)	1.508 (15)
C(6)-C(21)	1.515 (14)	C(25)-C(30)	1.525 (14)
C(7)-C(8)	1.434 (15)	C(26)-C(28)	1.499 (16)
C(8)-C(9)	1.395 (14)	C(26)-C(29)	1.547 (15)
C(9)-C(10)	1.418 (12)	C(27)-C(29)	1.505 (14)
C(11)-C(13)	1.497 (15)	C(27)-C(30)	1.529 (15)
C(10)-Fe-C(3)	131.5 (4)	C(8)-Fe-C(1)	108.7 (4)
C(10)-Fe-C(2)	170.3 (4)	C(7)-Fe-C(1)	131.6 (4)
C(3)-Fe-C(2)	41.3 (4)	C(6)-Fe-C(1)	170.1 (4)
C(10)-Fe-C(5)	118.0 (5)	C(9)-Fe-C(1)	116.1 (4)
C(3)-Fe-C(5)	68.8 (5)	C(5)-C(1)-C(2)	106.2 (8)
C(2)-Fe-C(5)	67.9 (4)	C(5)-C(1)-C(11)	127.5 (10)
C(10)-Fe-C(4)	110.3 (4)	C(2)-C(1)-C(11)	125.9 (8)
C(3)-Fe-C(4)	40.7 (4)	C(5)-C(1)-Fe	68.3 (5)
C(2)-Fe-C(4)	68.4 (4)	C(2)-C(1)-Fe	68.6 (6)
C(5)-Fe-C(4)	41.0 (4)	C(11)-C(1)-Fe	133.7 (8)
C(10)-Fe-C(8)	67.2 (4)	C(3)-C(2)-C(1)	108.8 (8)
C(3)-Fe-C(8)	147.2 (5)	C(3)-C(2)-Fe	68.3 (6)
C(2)-Fe-C(8)	115.6 (4)	C(1)-C(2)-Fe	70.7 (6)
C(5)-Fe-C(8)	131.9 (5)	C(4)-C(3)-C(2)	107.7 (9)
C(4)-Fe-C(8)	171.2 (5)	C(4)-C(3)-Fe	70.5 (6)
C(10)-Fe-C(7)	66.8 (4)	C(2)-C(3)-Fe	70.4 (6)
C(3)-Fe-C(7)	114.7 (5)	C(3)-C(4)-C(5)	107.5 (8)
C(2)-Fe-C(7)	108.6 (4)	C(3)-C(4)-Fe	68.8 (6)
C(5)-Fe-C(7)	170.7 (4)	C(5)-C(4)-Fe	69.3 (6)
C(4)-Fe-C(7)	146.9 (5)	C(1)-C(5)-C(4)	109.7 (10)
C(8)-Fe-C(7)	40.8 (4)	C(1)-C(5)-Fe	71.4 (6)
C(10)-Fe-C(6)	40.1 (4)	C(4)-C(5)-Fe	69.7 (6)
C(3)-Fe-C(6)	107.2 (4)	C(10)-C(6)-C(7)	105.3 (9)
C(2)-Fe-C(6)	130.9 (4)	C(10)-C(6)-C(21)	126.4 (8)
C(5)-Fe-C(6)	148.2 (4)	C(7)-C(6)-C(21)	127.9 (10)
C(4)-Fe-C(6)	115.1 (4)	C(10)-C(6)-Fe	68.5 (7)
C(8)-Fe-C(6)	68.8 (4)	C(7)-C(6)-Fe	69.5 (6)
C(7)-Fe-C(6)	40.5 (3)	C(21)-C(6)-Fe	131.6 (8)
C(10)-Fe-C(9)	40.5 (4)	C(6)-C(7)-C(8)	108.7 (10)
C(3)-Fe-C(9)	171.2 (4)	C(6)-C(7)-Fe	70.0 (6)
C(2)-Fe-C(9)	147.2 (4)	C(8)-C(7)-Fe	69.3 (7)
C(5)-Fe-C(9)	110.5 (5)	C(9)-C(8)-C(7)	108.2 (8)
C(4)-Fe-C(9)	133.1 (4)	C(9)-C(8)-Fe	70.9 (6)
C(8)-Fe-C(9)	39.6 (4)	C(7)-C(8)-Fe	69.9 (7)
C(7)-Fe-C(9)	67.4 (5)	C(8)-C(9)-C(10)	106.7 (10)
C(6)-Fe-C(9)	68.5 (4)	C(8)-C(9)-Fe	69.5 (7)
C(10)-Fe-C(1)	148.7 (4)	C(10)-C(9)-Fe	68.2 (7)
C(3)-Fe-C(1)	69.4 (4)	C(6)-C(10)-C(9)	111.1 (9)
C(2)-Fe-C(1)	40.7 (4)	C(6)-C(10)-Fe	71.3 (6)
C(5)-Fe-C(1)	40.3 (3)	C(9)-C(10)-Fe	71.3 (6)
C(4)-Fe-C(1)	68.8 (4)	C(13)-C(11)-C(1)	110.9 (8)

C(13) -C(11) -C(12)	110.0 (10)
C(1) -C(11) -C(12)	114.0 (9)
C(13) -C(11) -C(14)	108.5 (10)
C(1) -C(11) -C(14)	107.0 (9)
C(12) -C(11) -C(14)	106.2 (8)
C(11) -C(12) -C(15)	110.6 (9)
C(11) -C(13) -C(16)	110.5 (8)
C(11) -C(14) -C(17)	111.7 (9)
C(19) -C(15) -C(12)	110.8 (11)
C(19) -C(15) -C(18)	110.4 (11)
C(12) -C(15) -C(18)	107.8 (10)
C(20) -C(16) -C(18)	110.9 (11)
C(20) -C(16) -C(13)	110.7 (11)
C(18) -C(16) -C(13)	107.0 (11)
C(20) -C(17) -C(19)	109.2 (11)
C(20) -C(17) -C(14)	107.5 (9)
C(19) -C(17) -C(14)	108.6 (9)
C(16) -C(18) -C(15)	107.9 (11)
C(15) -C(19) -C(17)	110.1 (9)
C(17) -C(20) -C(16)	111.9 (11)
C(6) -C(21) -C(24)	111.6 (9)
C(6) -C(21) -C(23)	112.6 (8)
C(24) -C(21) -C(23)	107.8 (9)
C(6) -C(21) -C(22)	108.0 (9)
C(24) -C(21) -C(22)	110.1 (8)
C(23) -C(21) -C(22)	106.5 (9)
C(25) -C(22) -C(21)	110.3 (9)
C(21) -C(23) -C(26)	111.9 (8)
C(21) -C(24) -C(27)	111.3 (9)
C(28) -C(25) -C(30)	111.5 (10)
C(28) -C(25) -C(22)	108.6 (8)
C(30) -C(25) -C(22)	108.7 (9)
C(28) -C(26) -C(29)	109.9 (8)
C(28) -C(26) -C(23)	108.2 (10)
C(29) -C(26) -C(23)	107.4 (9)
C(29) -C(27) -C(30)	110.6 (9)
C(29) -C(27) -C(24)	107.3 (8)
C(30) -C(27) -C(24)	108.5 (9)
C(25) -C(28) -C(26)	110.6 (10)
C(27) -C(29) -C(26)	111.2 (10)
C(27) -C(30) -C(25)	109.8 (8)

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 0390.Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [(ha^*)^2 U_{11} + \dots + 2hka^*b^* U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Fe	37 (1)	38 (1)	40 (1)	-3 (1)	-1 (1)	1 (1)
C (1)	41 (7)	28 (5)	35 (6)	-10 (5)	7 (5)	7 (5)
C (2)	41 (7)	41 (6)	42 (7)	3 (5)	-4 (6)	6 (5)
C (3)	50 (7)	51 (7)	33 (6)	7 (5)	4 (6)	-2 (6)
C (4)	34 (6)	45 (6)	51 (7)	-9 (5)	0 (6)	7 (5)
C (5)	47 (7)	52 (7)	51 (7)	-8 (6)	-17 (6)	23 (6)
C (6)	39 (7)	43 (7)	45 (7)	-6 (5)	-2 (6)	1 (5)
C (7)	47 (7)	43 (7)	57 (8)	-11 (6)	-10 (6)	5 (5)
C (8)	40 (7)	70 (8)	46 (7)	-5 (6)	6 (6)	0 (6)
C (9)	55 (8)	36 (6)	58 (8)	-4 (5)	6 (7)	-13 (5)
C (10)	45 (7)	44 (7)	51 (7)	-4 (5)	21 (6)	-6 (5)
C (11)	31 (6)	43 (6)	41 (6)	-4 (5)	-1 (5)	2 (5)
C (12)	54 (8)	76 (9)	50 (8)	16 (6)	11 (7)	37 (7)
C (13)	66 (9)	50 (7)	71 (9)	-16 (6)	27 (8)	-17 (6)
C (14)	47 (8)	74 (9)	48 (7)	-20 (6)	-3 (6)	16 (6)
C (15)	60 (9)	83 (10)	46 (8)	-11 (7)	12 (7)	29 (7)
C (16)	84 (11)	71 (9)	72 (10)	-19 (8)	36 (9)	-42 (8)
C (17)	54 (8)	81 (9)	42 (7)	-13 (6)	-3 (6)	8 (7)
C (18)	49 (9)	168 (17)	45 (9)	-38 (10)	0 (7)	12 (10)
C (19)	58 (8)	44 (7)	54 (7)	-4 (6)	16 (7)	19 (6)
C (20)	92 (11)	51 (8)	63 (9)	-10 (7)	22 (9)	10 (7)
C (21)	35 (7)	29 (6)	42 (7)	-3 (5)	-11 (6)	-4 (5)
C (22)	43 (7)	60 (7)	28 (6)	2 (5)	0 (5)	-2 (5)
C (23)	56 (8)	37 (6)	58 (8)	-3 (5)	15 (6)	12 (5)
C (24)	49 (7)	50 (7)	46 (7)	5 (5)	-5 (6)	16 (6)
C (25)	53 (8)	62 (8)	40 (7)	-10 (6)	-8 (6)	4 (6)
C (26)	59 (9)	41 (7)	66 (9)	2 (6)	12 (7)	11 (6)
C (27)	36 (7)	48 (7)	56 (8)	3 (6)	5 (6)	8 (5)
C (28)	55 (8)	54 (7)	43 (7)	-8 (6)	9 (6)	-9 (6)
C (29)	41 (7)	63 (8)	45 (7)	-4 (6)	9 (6)	-4 (6)
C (30)	62 (8)	47 (7)	45 (7)	-8 (5)	-12 (6)	23 (6)

Tabelle 5.

H-Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 0390.

	x	y	z	U(eq)
H(2)	-732	4355	4544	50
H(3)	1968	3437	3622	55
H(4)	2477	1237	4264	52
H(5)	-37	771	5494	61
H(7)	-2696	3700	2463	59
H(8)	-4737	2651	3733	62
H(9)	-3651	450	3954	59
H(10)	-839	177	2901	56
H(12A)	-4529	3651	5164	76
H(12B)	-3213	4576	5595	76
H(13A)	-2481	977	6457	73
H(13B)	-4098	1437	5712	73
H(14A)	-840	3877	6752	68
H(14B)	-528	2473	7115	68
H(15)	-6212	4654	6378	77
H(16)	-5401	1030	7312	88
H(17)	-2221	3509	8347	71
H(18A)	-7213	2870	7297	104
H(18B)	-6850	2563	6209	104
H(19A)	-5236	4402	7965	63
H(19B)	-3714	5066	7303	63
H(20A)	-4710	2232	8513	83
H(20B)	-2880	1493	8190	83
H(22A)	-760	842	855	53
H(22B)	-1675	2159	522	53
H(23A)	1071	3864	1922	61
H(23B)	-591	3957	1167	61
H(24A)	1922	665	2087	60
H(24B)	2611	1877	2466	60
H(25)	426	1510	-697	62
H(26)	2229	4555	358	68
H(27)	4727	1190	1251	57
H(28A)	53	3605	-531	60
H(28B)	2113	3265	-888	60
H(29A)	4767	3064	318	60
H(29B)	4309	3293	1411	60
H(30A)	2459	261	362	62
H(30B)	3616	1154	-344	62

8. Dank

Herrn Dr. G. Wolmershäuser danke ich für die Anfertigung der Kristallstrukturanalysen. Ich erinnere mich gerne an viele Gespräche und schön erzählte Anekdoten. Seine prachtvolle Gartenanlage werde ich sicher mal wieder aufsuchen.

Die Aufnahme der Massenspektren wurde von Frau Dr. G. Hornung durchgeführt. Dafür vielen Dank und lobenswert und gemütlich waren auch die Grillfeiern im eigenen Garten.

Viele NMR-Spektren sind aufgenommen worden und viele Personen haben im Laufe der Jahre gemessen: Olli, Frank W., Frank Z., Marc, Christiane, Helmut Sitzmann und Harald (im einzelnen: Dr. O. Schmitt, Dr. F. Weber, Dr. F. Zimmer, Dr. M. Walter, Frau C. Müller; Prof. Dr. H. Sitzmann, Dr. H. Kelm). Dankeschön.

Für das sorgfältige Korrekturlesen sei A. Reis und A. Bendel gedankt.

Dank gebührt meinen Forschungspraktikanten C. Huber, A. Bendel, F. Rudolphi, M. Unik und Chai.

Für etliche Diskussionen und langjährige gemeinsame Laufbahn und Freundschaft bin ich Mark Wallasch dankbar.

Hervorzuheben ist die gute Kollegialität im eigenen Arbeitskreis und gute Beziehungen zu den Mitarbeitern der Arbeitskreise Prof. Dr. Krüger und Prof. Dr. Thiel.

Anke Kaiser danke ich für die Einführung in die Atomabsorptionsspektroskopie und für die Zusammenarbeit in den vielen gemeinsam betreuten Praktika.

Gerne erinnere ich mich an produktive Zusammenarbeit mit U. Gumsheimer, M. Bastian und Frank Zimmer

Für die Ermöglichung des Studiums und ständiger Unterstützung danke ich meinen Eltern.

9. Lebenslauf

Christian Färber

geboren am 04.09.1972 in Birkenfeld/Nahe

ledig

Werdegang:

1979 – 1983 Grundschule Niederbrombach

1983 - 1992 Staatliches Gymnasium Idar-Oberstein

1992 Abitur

August 1992 – Juli 1993 Grundwehrdienst in Idar-Oberstein

Oktober 1993 Aufnahme des Chemiestudiums an der Universität Kaiserslautern

1996 Diplomvorprüfung

März – August 1997 Auslandsstudium Edinburgh University/Scotland

Dezember 1998 Diplomprüfung

Januar – September 1999 Diplomarbeit im Arbeitskreis Prof. Dr. Sitzmann

September 1999 Abschluß des Studiums als Diplom-Chemiker (Durchschnittsnote: 1,9)

2000 – 2005 Promotion im Arbeitskreis Prof. Dr. Sitzmann