C_2-symmetrische Diimido-Chelatkomplexe der Chromtriade - eine neue Katalysatorklasse für stereoselektive Reaktionen

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

dem

Fachbereich Chemie

der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Eike Kretzschmar

aus Mittweida/Sa.

Marburg/Lahn 2000

Die vorliegende Dissertation entstand in der Zeit vom Juli 1997 bis zum September 2000 unter der Leitung von Prof. Dr. J. Sundermeyer am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg.

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg am 16. 10. 2000 als Dissertation angenommen.

1. Gutachter: Prof. Dr. J. Sundermeyer
2. Gutachter: Prof. Dr. Th. Schrader

Datum der mündlichen Prüfung: 25. 10. 2000

Damit das Mögliche entsteht,

muß immer wieder das Unmögliche versucht werden.

Hermann Hesse

In Gedenken meiner Mutter,

und meinem Vater

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Jörg Sundermeyer danke ich für die interessante Themenstellung, die immerwährende Diskussionsbereitschaft und die Freiheit, die ich beim Vorstoß in ein für die Arbeitsgruppe neues chemisches Kapitel genoß.

Allen Mitarbeitern des Arbeitkreises danke ich für das angenehme und inspirierende Arbeitsklima und die Hilfe bei der Bewältigung der täglichen kleinen und großen Probleme sowie alle Aktivitäten, die diese vergessen ließen.

Ein besonderes Dankeschön geht an Prof. Dr. Karl Anker Jørgensen und seine Arbeitsgruppe im „Center for Metal Catalyzed Reactions“ an der Universität Århus, Dänemark, für die Bereitstellung verschiedener Substrate, die großartige Unterstützung bei der Einarbeitung in die Diels-Alder-Chemie und die gemeinsam verbrachten Abende in Århus. Es waren zwei tolle Wochen, an die ich mich immer gern zurückerinnern werde!

Der Katalysegruppe, Herrn Dr. Carsten Jost, Frau Jennifer Kipke, Herrn Dr. Dirk Kleinhenz, Herrn Martin Lemke und Herrn Volker Raab möchte ich für die fachliche und technische Unterstützung danken.

Mein besonderer Dank gehört Frau Jennifer Kipke und Frau Gertraud Geiseler für die erfolgreiche Lösung der Kristallstrukturen und ihren Kampf mit nicht lösbaren Datensätzen. Meine Hochachtung!
Den Herren Dr. Karsten Korth und Dr. Alphonse Mbonimana danke ich für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren.

Ferner sei auch den Mitarbeitern der spektroskopischen und analytischen Abteilungen sowie der feinmechanischen Werkstätten gedankt, ohne deren Arbeit das Gelingen dieser Dissertation nicht möglich gewesen wäre. Insbesondere möchte ich Herrn Dr. K. Steinbach danken, der mir auch bei der Inbetriebnahme des dritten Gaschromatographen noch tatkräftig zur Seite stand.

Für die gewährte Hilfe bei allen fachbereichsfremden Analysen danke ich den Arbeitgruppen von Prof. P. Knochel, München, Prof. G. Helmchen, Heidelberg und Prof. A. Berkessel, Köln. Besonders Herrn Matthias Lotz sei an dieser Stelle gedankt, der mir bei der Arbeit in München jegliche Unterstützung bot.

Ebenfalls möchte ich Frau Simone Bender, Frau Inga Ganzer und Frau Irene Barth für Ihre täglichen kleinen Hilfestellungen danken.

Nicht unerwähnt bleiben dürfen meine Vertiefungspraktikanten Nicole Boús, Ralf Käsmarker und Jens Kempe, die mit großem Elan zu dieser Arbeit beitrugen.

Meiner WG mit ihren „26 Bewohnern“ danke ich für das nette Zusammenwohnen während der letzten drei Jahre und ebenfalls Cathrin für die lustigen Abende und Wochenenden in Marburg. Wo läge mein Kohärenzgefühl, wenn es nicht die Destillen-Cocktails gegeben hätte!

Ein ganz persönliches Danke geht an Matthias für das unermüdliche Korrekturlesen dieser Arbeit, viele Ideen im Katalysebereich und seine aufmunternde Art, welche ich sehr genoß. Nach großen Radtouren ließ es sich immer viel besser arbeiten!

Last but not least danke ich dem SFB 260, Marburg, für die finanzielle Unterstützung.

Inhalt:

1. Zusammenfassung 1

2. Einleitung 5

3. Zielstellung
12

4. Kenntnisstand 13

4.1 Übergangsmetall-Imido-Komplexe 13

4.2 Synthese von Organodiimido-Metallkomplexen der Chromtriade 14

4.2.1 Synthese von Chrom-Diimidokomplexen 16

4.2.2 Synthese der Molybdän-Diimidokomplexe 20

4.2.3 Synthese der Wolfram-Diimidokomplexe 22

4.3 Diimido-Komplexe in der Katalyse 22

4.3.1 Polymerisation 22

4.3.1.1 Polymerisation von Ethen 22

4.3.1.2 Polymerisation von Acrylnitril 24

4.3.2 Lewis-Säure-katalysierte Reaktionen 25

4.3.2.1 Ringöffnung von Epoxiden mit Me_3SiN_3 25

4.3.2.2 Ringöffnung von Aziridinen mit Me_3SiN_3 27

4.3.2.3 Cyclopropanierung von Olefinen 28

4.4 Die ersten tieftemperaturstabilen, C_2-symmetrischen Diimido-Chelatkomplexe - Vorläufer der Zielkomplexe 29

5. Diskussion der Ergebnisse I - Synthesen 32

5.1 (*R*,*R*)-1,1'-Bis(α-aminophenylmethyl)ferrocen - Synthese und Komplexbildungsversuch 32

5.2 Synthese von TADDAMIN und seinen Derivaten 34

5.2.1 2,2-Dimethyl-α,α,α',α'-tetraphenyl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanamin (TADDAMIN) 34

5.2.2 Synthese von TADDAMIN-Derivaten mit verschiedenen Arylgruppen 35

5.2.3 Synthese der Sulfinylamine 40

5.2.4 Versuch der Darstellung des *N*-silylierten TADDAMIN 42

5.3 Komplexbildung mit verschiedenen chiralen Diaminen 42
5.3.1 „Fünfring“-Diamine 42
5.3.2 2,2’-Diamino-1,1’-binaphthyl 43
5.4 Komplexbildung mit TADDAMIN 45
5.4.1 Synthese von Mo(TADDAMINat)Cl_2(DME) 45
5.4.2 Austausch des Dimethoxyethans am Komplex 49
5.4.3 Cl/Cp-Substitution 51
5.4.4 Cl/*tert*-Butyloxy-Substitution 51
5.4.5 Cl/Me-Substitution 52
5.4.6 Synthese des DME-freien Komplexes Mo(TADDAMINat)Cl_2 55
5.4.7 Synthese von W(TADDAMINat)Cl_2(DME) 58
5.4.8 Synthese von Cr-TADDAMINat-Komplexen 60
5.5 Komplexbildung von TADDAMIN-Derivaten 65
5.5.1 Synthese von Mo(TTDDAMINat)Cl_2(DME) 65
5.5.2 Versuch der Komplexierung des β-Naphthyl-substituierten TADDAMIN-Liganden 66
5.6 Drehwert der Metallkomplexe 67

6. Diskussion der Ergebnisse II - Katalyseexperimente 68
6.1 Selektive Ringöffnung von Epoxiden mit Silylaziden - „Kinetische Racematspaltung (?)“ 68
6.1.1 Exkurs: Kinetische Racematspaltung 68
6.1.2 Eigene Ergebnisse zur katalytischen Ringöffnung von Epoxiden mit Me_3SiN_3 72
6.1.2.1 Katalytische Ringöffnungsreaktion mit (*S*,*S*)/(*R*,*R*)-Mo(TADDAMINat)Cl_2(DME) **68** und *ent*-**68** 74
6.1.2.2 Katalytische Ringöffnungsreaktion mit (*S*,*S*)-Mo(TTDDAMINat)Cl_2(DME) **76** 85
6.1.2.3 Katalytische Ringöffnungsreaktion mit (*S*,*S*)-W(TADDAMINat)Cl_2(DME) **72** 86
6.1.2.4 Katalytische Ringöffnungsreaktion mit (*S*,*S*)-Cr(TADDAMINat)$(OSiMe_3)_2$ **74** 89
6.2 Asymmetrische Ringöffnung von Cyclohexenoxid 90

6.3 Addition von 1,3-Bis(trimethylsilyl)propen an Cyclohexenoxid 91
6.4 Asymmetrische Trimethylsilylcyanierung von Aldehyden 91
6.5 Cycloadditionsreaktionen 95
6.5.1 Diels-Alder-Reaktionen mit *normalem* Elektronenbedarf - Reaktion von Cyclopentadien mit α,β-ungesättigten *N*-Acyloxazolidinonen 95
6.5.2 Hetero-Diels-Alder-Reaktionen 97
6.5.2.1 Hetero-Diels-Alder-Reaktionen mit *normalem* Elektronenbedarf 98
6.5.2.2 Hetero-Diels-Alder-Reaktionen mit *inversem* Elektronenbedarf 101
6.5.3 1,3-Dipolare Cycloaddition von 3-Crotonyloxazolidinon mit Benzylidenphenylamin-*N*-oxid 103
6.6 Ringöffnung von Aziridinen 105
6.7 Polymerisation 106
6.7.1 Polymerisation von Ethen 106
6.7.2 Polymerisation von Propen 107
6.7.3 Polymerisation von Norbornen 107
6.7.4 Metathetische Polymerisation von Cyclopenten 109

7. Ausblick 110

8. Experimenteller Teil 111
8.1 Allgemeine experimentelle Bedingungen 111
8.2 Ligandsynthesen 114
8.2.1 (*4R,5R*)-2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäure-dimethylester **46** 114
8.2.2 (*4S,5S*)-2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäure-dimethylester *ent*-**46** 115
8.2.3 (*4R,5R*)-2,2-Dimethyl-$\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$-tetraphenyl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanol **47** 115
8.2.4 (*4S,5S*)-2,2-Dimethyl-$\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$-tetraphenyl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanol *ent*-**47** 116
8.2.5 (*4R,5R*)-4,5-Bis[(chloro-diphenyl)methyl]-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan **48** 117
8.2.6 (*4R,5R*)-4,5-Bis[(chloro-diphenyl)methyl]-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan *ent*-**48** 118
8.2.7 (*4S,5S*)-2,2-Dimethyl-$\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$-tetraphenyl-1,3-dioxolan- 118

4,5-dimethanamin **50**
8.2.8 (*4S,5S*)-2,2-Dimethyl-*α,α,α',α'*-tetraphenyl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanamin *ent*-**50** 119
8.2.9 (*4R,5R*)-[5-(Hydroxy-di-*o*-tolyl-methyl)-2,2-dimethyl-[1,3]dioxolan-4-yl]-di-*o*-tolyl-methanol **51a** 120
8.2.10 (*4R,5R*)-2,2-Dimethyl-*α,α,α',α'*-tetrakis(*ortho*-tolyl)-1,3-dioxolan-4,5-dichlormethan **51b** 121
8.2.11 (*4S,5S*)-2,2-Dimethyl-*α,α,α',α'*-tetra(*o*-methyl-phenyl)-1,3-dioxolan-4,5-dimethanamin **52** 123
8.2.12 (*R,R*)-2,3-Dimethoxybernsteinsäuredimethylester **55** 124
8.2.13 (4R,5R)-2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4,5-dicarboxamid **57** 125
8.2.14 (4*R*,5*R*)-2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonitril **58** 126
8.2.15 (*4S,5S*)-*α,α,α',α'*-Tetra(naphth-2-yl)- 2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanamin **59** 127
8.2.16 (4*S,5S*)-*α,α,α',α'*-Tetraphenyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4,5-dimethan-sulfinylamin **60** 129
8.2.17 Bibenzyl-2,2'-diyl-disulfinylamin **62** 130
8.2.18 Versuche zur *N,N'*-Disilylierung von TADDAMIN **50** 132
8.3 Komplex-Synthesen 133
8.3.1 (*S,S*)-Mo(TADDAMINat)Cl_2(DME) **68** 133
8.3.2 (*R,R*)-Mo(TADDAMINat)Cl_2(DME) *ent*-**68** 135
8.3.3 Versuch der Methylierung von (*S,S*)-Mo(TADDAMINat)Cl_2(DME) **68** 135
8.3.4 Mo(TADDAMINat)CpCl **70** 136
8.3.5 Versuch zum Cl/N_3-Austausch 137
8.3.6 Versuche zur Koordination von 3-Crotonoyloxazolidinon bzw. 3-((*E*)-3-Cinnamoyl)-1,3-oxazolidin-2-on an Mo(TADDAMINat)Cl_2-(DME) **68** 137
8.3.7 Versuche zur Koordination von Benzylidenphenylamin-*N*-oxid an Mo(TADDAMIN-at)Cl_2(DME) **68** 138
8.3.8 [Mo(TADDAMIN)Cl_2]$_n$ **71** 138
8.3.9 Versuche zur Koordination verschiedener Liganden an [Mo(TADDAMIN)Cl_2]$_n$ **71** 139
8.3.10 W(TADDAMINat)Cl_2(DME) **72** 139
8.3.11 Synthese von W(TADDAMINat)CpCl **73** 141
8.3.12 Cr(TADDAMINat)$(OSiMe_3)_2$ **74** 142
8.3.13 Versuch der Darstellung von Cr(TADDAMINat)Cl_2 143

8.3.14 Versuch zur Sulfinylamin-Metathese von CrO_2Cl_2 mit (4*S*,5*S*)-$\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$-Tetraphenyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolandimethansulfinylamin **60** 144
8.3.15 Umsetzung von Bibenzyl-2,2'-yl-disulfinylamin mit $Cr(t\text{-BuN})_2(OSiMe_3)_2$ 144
8.3.16 (*S*,*S*)-Mo(TTDDAMINat)Cl_2(DME) **76** 144
8.3.17 Versuch zur Komplexierung von (*4S*,*5S*)-$\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$-Tetra(naphth-2-yl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanamin **59** an Molybdän 145
8.4 Katalysereaktionen 146
8.4.1 Katalytische Ringöffnung von Styroloxid 146
8.4.1.1 Variation des Azids 146
8.4.1.2 Variation der Reaktionstemperatur 147
8.4.1.3 Variation der Menge des Lösungsmittels - Variation der Epoxidkonzentration 148
8.4.1.4 Variation der Katalysatorkonzentration 148
8.4.1.4 Umsetzung von *R*-Styroloxid 149
8.4.2 Katalytische Umsetzung von Cyclohexenoxid mit Me_3SiN_3 149
8.4.3 Addition von 1,3-Bis(trimethylsilyl)propen an Cyclohexenoxid 149
8.4.4 Cyanosilylierung von Benzaldehyd 150
8.4.5 Cycloadditionsreaktionen 151
8.4.5.1 Reaktion von α-Ketoestern mit (E,Z)-1-Methoxy-2-methyl-3-trimethylsilyloxy-1,3-pentadien 151
8.4.5.2 Reaktion von Aldehyden mit *trans*-1-Methoxy-(3-trimethylsilyloxy)-1,3-butadien 153
8.4.5.3 Aza-Diels-Alder-Reaktion 156
8.4.5.4 Reaktion von γ,β-ungesättigten α-Ketoestern mit Enolethern 157
8.4.5.5 1,3-Dipolare Cycloaddition von 3-Crotonyloxazolidinon mit Benzylidenphenylamin-*N*-oxid 161
8.4.6 Polymerisationen 162
8.4.6.1 Polymerisation von Ethen 162
8.4.6.2 Polymerisation von Propen 163
8.4.6.3 Polymerisation von Norbornen 164
8.4.6.4 Metathetische Polymerisation von Cyclopenten 165

Literaturverzeichnis 166

Tafel: Neue Verbindungen 172

Ein Teil der Ergebnisse dieser Dissertation wurde bereits veröffentlicht:

Publikationen:

E. A. Kretzschmar, J. Kipke, J. Sundermeyer, *Chem. Commun.* **1999**, 2381-2382, „The first chiral diimido chelate complexes of molybdenum and tungsten: transition metal diimido complexes on the way to asymmetric catalysis".

Vorträge:

E. Kretzschmar, „Chiral Diimido Chelate Complexes - Synthesis and Catalytical Properties", *Vortrag*, Edersee-Workshop des Graduiertenkollegs der Philipps-Universität Marburg, August 1998.

E. Kretzschmar, „C_2-symmetrische Diimido-Chelatkomplexe der Chromtriade als chirale Lewis-Säuren", *Vortrag*, Doktorandenseminar des SFB 260 Marburg, Philipps-Universität Marburg, 01. 06. 1999.

E. Kretzschmar, „C_2-Symmetric Diimido Chelate Complexes - Synthesis and Activity as Chiral Lewis Acids", *Vortrag*, Lund University/Schweden, Inorganic I, 26. 08. 1999.

E. Kretzschmar, „C_2-Symmetric Diimido Chelate Complexes - Synthesis, Structure and Application in Asymmetric Synthesis", *Vortrag*, University Århus/Dänemark, 29. 11. 1999.

E. Kretzschmar, „C_2-Symmetric Diimido Chelate Complexes - Synthesis, Structure and Application in Asymmetric Synthesis", *Vortrag*, Symposium des Graduiertenkollegs Halle, Güntersberge, 20. 03. 2000.

Posterbeiträge:

E. A. Kretzschmar, J. Kipke, J. Sundermeyer, „C_2-Symmetric Diimido Chelate Complexes of the Chromium Triad - A New Catalyst Class for Stereoselective Reactions", *Poster*, 12th International Symposium on Homogeneous Catalysis, ISHC 12, Stockholm/Schweden, 27. 08. - 01. 09. 2000 (P 124).

E. A. Kretzschmar, J. Kipke, J. Sundermeyer, „C_2-Symmetric Diimido Chelate Complexes of the Chromium Triad - A New Catalyst Class for Stereoselective Reactions", *Poster*, IV. International Symposium of the SFB 347 (Würzburg) „Selective Reactions of Metal-Activated Molecules", Würzburg, 20. - 22. 09. 2000 (P 10).

Verwendete Abkürzungen:

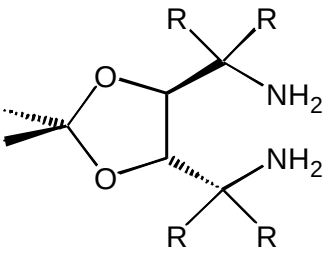
abs.:	absolut
ar:	Aryl
BINOL:	2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl
ber.:	berechnet
n-Bu:	*n*-Butyl
t-Bu:	*tert*-Butyl
d:	Tage
de:	diastereomeric excess
dest.:	destilliert
DME:	Dimethoxyethan
DMSO:	Dimethylsulfoxid
DMF:	N,N-Dimethylformamid
dr:	diastereomeric ratio
EA:	Elementaranalyse
ee:	enantiomeric excess
ent:	Enantiomer
eq:	Äquivalente
er:	enantiomeric ratio
Et:	Ethyl
GC:	Gaschromatographie
gef.:	gefunden
ges.:	gesättigt
h:	Stunden
HPLC:	high pressure liquid chromatography
i-Pr:	*iso*-Propyl
i.V.:	im Vakuum
Kat.:	Katalysator
Kp:	Siedepunkt
konz.:	konzentriert
Lit.:	Literatur
M:	Metall, falls nicht näher spezifiziert
Me:	Methyl
min:	Minuten
n. b.:	nicht bestimmt
OAc:	Acetyl
Py:	Pyridin
RT:	Raumtemperatur

R_f:	Retentionsfaktor
Fp:	Schmelzpunkt
TADDAMIN:	(*4S,5S*)-2,2-Dimethyl-*α,α,α',α'*-tetraphenyl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanamin
TADDOL:	(*4R,5R*)-2,2-Dimethyl-*α,α,α',α'*-tetraphenyl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanol
TON:	turn-over number = Stoffmenge (Produkt) / Stoffmenge (Katalysator)
τ_R:	Retentionszeit
Umsatz [%]:	Stoffmenge (umgesetztes Substrat)/ Stoffmenge (eingesetztes Substrat)
verd.:	verdünnt

1 Summary

This thesis describes the **development of the first chiral diimido chelate complexes** of the chromium triad and their use as catalysts in various Lewis acid catalyzed reactions and the olefine polymerization.

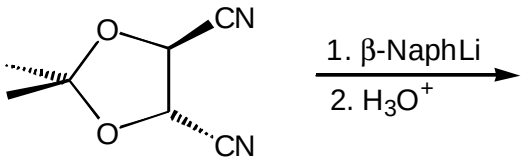
In the first part of this work several strategies for the synthesis of new, C_2-symmetric TADDAMIN ligands bearing different substituents were evaluated. Using *Seebach's* method TADDAMIN **1** and its derivate **2** could be synthezised. The synthesis of compound **3** was accomplished via the newly developed nitrile route.



1 R = phenyl

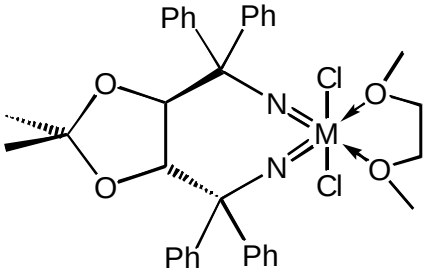
2 R = *o*-tolyl

3 R = β-naphthyl

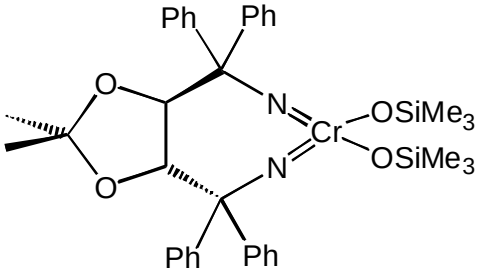


3

In the second part the potential of the different diamine ligands and their derivatives for the formation of diimido complexes was investigated. Ligands **1** and **2** were successfully coordinated as tetra anions. Starting with TADDAMIN **1** the first chiral diimido chelate complexes of molybdenum **4** and tungsten **5** could be synthesized and characterized via crystal structure. The use of a new, modified method for the transamination reaction allowed the synthesis of the chromium diimido chelate complex **6**.

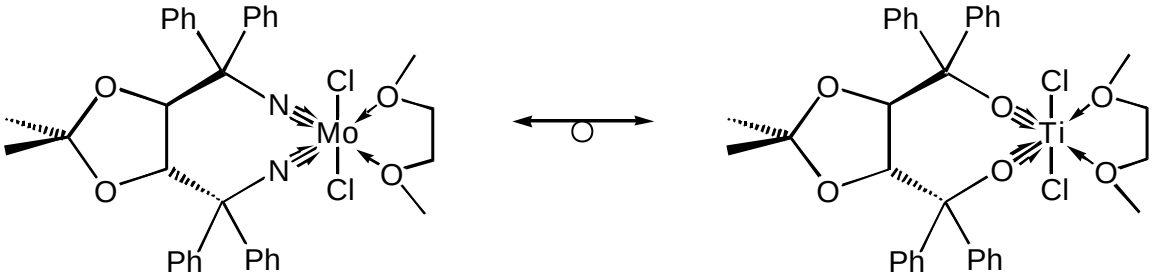


4 M = Mo, **5** M = W



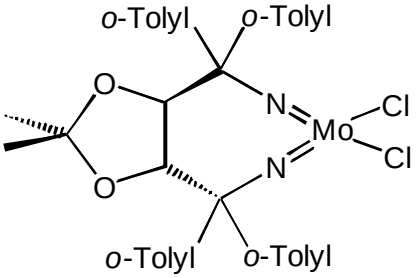
6

Comparison of the structure of compound **4** with that of the isoelectronic Ti-TADDOLat complex **7** showed similar bond lengths (Ti-O *vs*. Mo-N) and angles (Ti-O-C *vs*. Mo-N-C), underlining the very similar bonding situation (σ, 2π) within these two chiral lewis acids.



4 **7**

The synthesis of the molybdenum diimido complex **8** was achieved using diamine **2**.

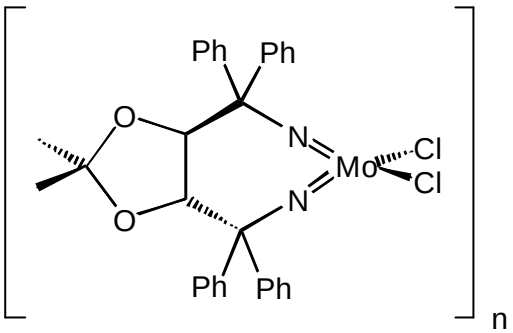


8

The reactivity of **4** and **5** in various transformation reactions was studied. Therefore, revealing similarities and differences compared with known diimido chelate complexes. Interestingly the half sandwich complexes could be obtained but methylation reaction with MeLi was not successful.

M = Mo, W

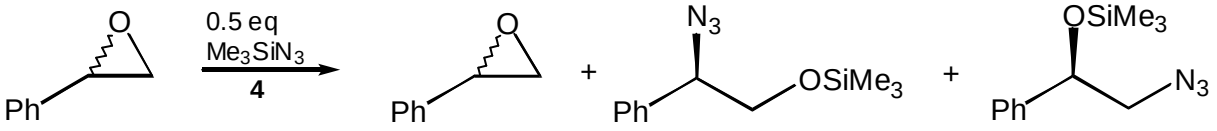
The synthesis of complex **9** without any co-ligand was achieved but based on further experiments a polymeric structure ($n \geq 2$) is supposed.



9

In the third part of this work complexes **4**, **5**, **6** and **8** were tested as catalysts in several lewis acid catalyzed, stereoselective transformations. Complex **4** showed the best results with respect to reactivity and selectivity. The asymmetric ring opening of styrene oxide with Me_3SiN_3 and different hetero Diels-Alder reactions showing asymmetric induction could be achieved.

Based on the results for the styrene oxide ring opening with compound **4**, a mechanism for this reaction was proposed, that could be described best as an enantioconvergent process with only one catalyst. Besides other known methods for the dynamic kinetic resolution, this process describes in its pure form a new method for the synthesis of enantiomerically pure compounds from racemic substrates.



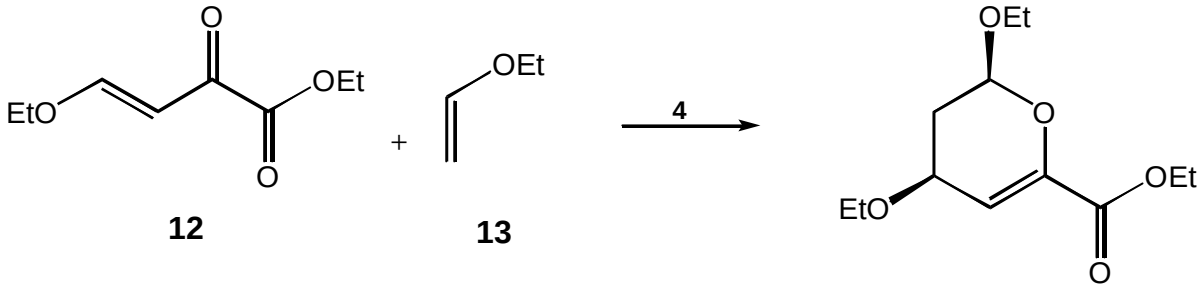
10 + ***ent*** **10** **11** + ***ent*** **11**

rac ~ rac 32 % ee 19 % ee

85 : 15

By varying the reaction conditions the enantiomeric excess could be improved up to 50 % ee for **10** and 44 % ee using **11**.

Concerning the cycloaddition reactions the Oxo Diels-Alder reactions stood out. The best results could be obtained for the transformation of diketon **12** with vinylether **13** resulting in the dihydropyran **14** (57 % ee for *endo*-**14**).



12 **13** **14**

100 % conv., > 95 % de (*endo*)
57 % ee (*endo*)

Although the crystal structure of the complexes **4** and **5** are quiet identical, they showed very different results concerning the regio- and stereoselectivity in individual catalytic reactions.

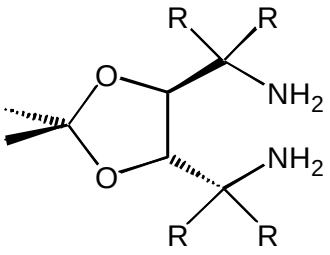
To sum up, the results using chiral diimido chelate complexes show the potential of these compounds of the chromium triade. For three types of reactions (1,3-dipolar cycloaddition, Diels-Alder reaction and hetero Diels-Alder reaction with invers electron demand) a direct comparison of the results obtained with **4** and the Ti-TADDOLat analog **7** was possible. The results showed the lower activity and selectivity of **4**.

In addition, the M(VI) diimido chelate complexes were investigated for their catalytic potential in the olefine polymerization reaction like their isolobal metallocenes analogues. For the ethylene polymerization only **6** showed activity comparable to those of the achiral diimido chromium (VI) complexes. **4** and **5** showed also a low activity in the metathetic norbornene polymerization, whereas reaction with propene or cyclopentene was not successful.

1. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Entwicklung der ersten chiralen Diimido-Chelatkomplexe der Chromtriade und ihren Einsatz als Katalysatoren in verschiedenen Lewis-Säure-katalysierten Reaktionen und Olefinpolymerisationen.

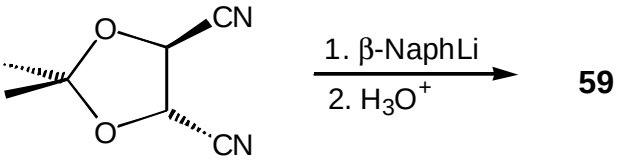
Im ersten Teil dieser Arbeit wurden Synthesestrategien für die Darstellung neuer, C_2-symmetrischer TADDAMIN-Liganden mit unterschiedlichen Substituenten R untersucht. Nach der von *Seebach* beschriebenen Methode für TADDAMIN **50** konnte das Derivat **52** synthetisiert werden. Durch Verwendung der für TADDAMIN-Derivate neu entwickelten Nitril-Route wurde Diamin **59** hinzugefügt.



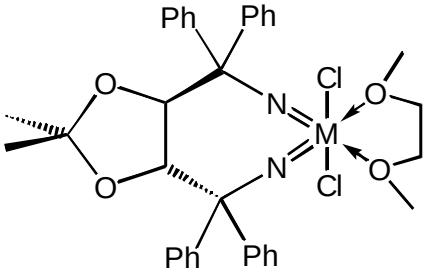
50 R = Phenyl

52 R = *o*-Tolyl

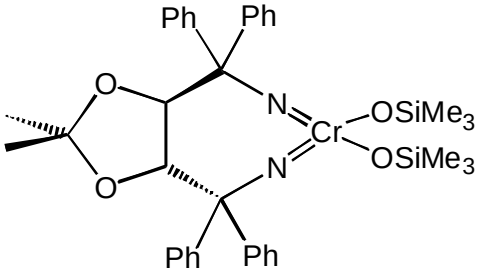
59 R = β-Naphthyl



Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden verschiedene Diamin-Liganden und ihre Derivate auf ihr Potential in der Bildung von Diimido-Komplexen untersucht. Die Liganden **50** und 5**2** konnten dabei erfolgreich als Tetraanionen komplexiert werden. Ausgehend von TADDAMIN **50**, wurden die ersten chiralen Diimido-Chelatkomplexe des Molybdäns **68** und Wolframs **72** synthetisiert und strukturell charakterisiert. Durch die Verwendung einer neuen, modifizierten Transaminierungsreaktion gelang die Darstellung von Chrom-Diimido-Chelatkom-plex **74**.

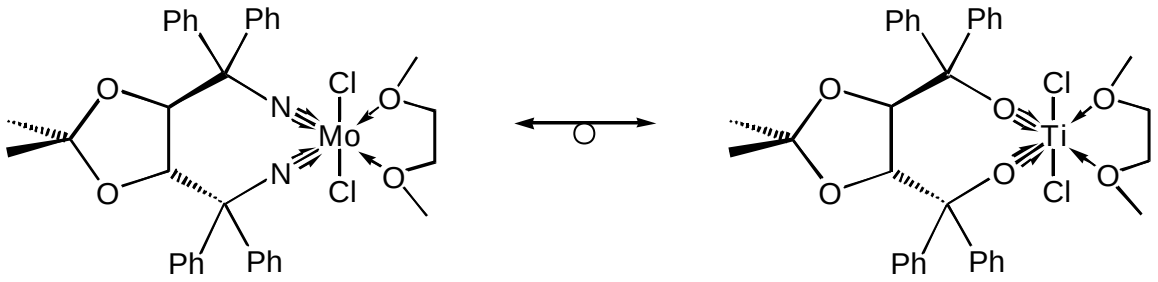


68 M = Mo, **72** M = W



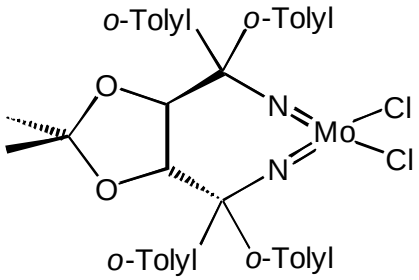
74

Der strukturelle Vergleich des Komplexes **68** mit dem isoelektronischen Ti-TADDOLat-Komplex **69** zeigte nahezu identische Bindungslängen (Ti-O *vs*. Mo-N) und -winkel (Ti-O-C *vs*. Mo-N-C), was die ähnlichen Bindungsverhältnisse der (σ, 2π)-Bindungen in beiden chiralen Lewis-Säuren unterstreicht.



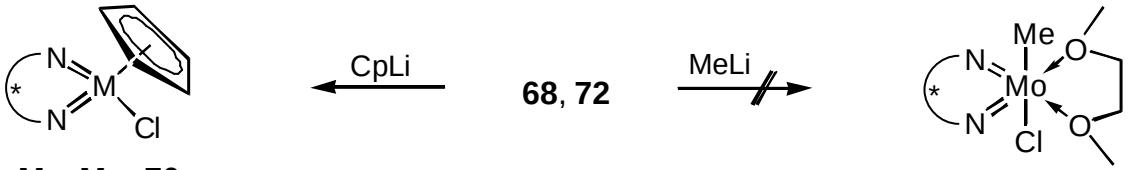
68 **69**

Weiterhin gelang die Synthese des Diimido-Molybdänkomplexes **76** unter Verwendung von Diamin **52**.



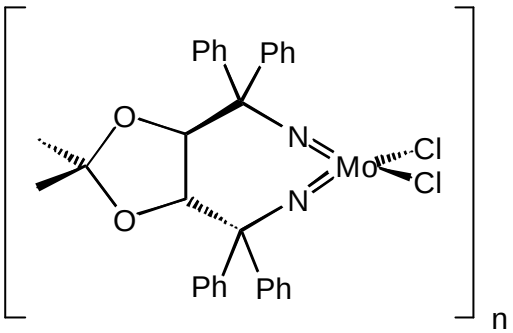
76

In zahlreichen Experimenten wurde die Reaktivität von **68** und **72** studiert. Dabei konnten sowohl Übereinstimmungen mit wie auch Unterschiede zu bekannten Diimido-Komplexen aufgedeckt werden. Interessanterweise ließen sich die Halbsandwich-Komplexe **70** und **73** erhalten, während die Methylierung mit MeLi nicht gelang.



M = Mo: 70
M = W: 73

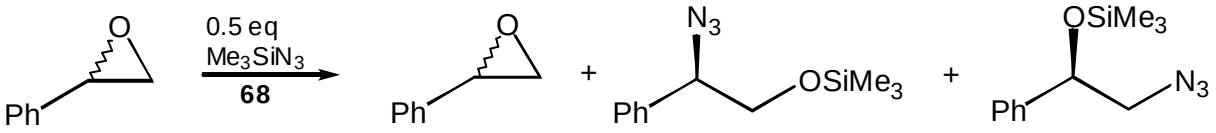
Der Versuch, den Coligand-freien Molybdänkomplex **71** zu synthetisieren, war zwar erfolgreich, aufgrund weiterer Experimente muß jedoch eine oligomere Struktur ($n \geq 2$) vermutet werden.



71

Im dritten und letzten Teil dieser Arbeit wurden die Komplexe **68**, **72**, **74** und **76** als Katalysatoren in einer Vielzahl von Lewis-Säure-katalysierten, stereoselektiven Reaktionen getestet. Dabei erwies sich Komplex **68** bezüglich Reaktivität und Selektivität als am besten geeignet. Erfolgreich waren die asymmetrische Ringöffnung von Styroloxid mit Me_3SiN_3 und verschiedene Hetero-Diels-Alder-Reaktionen, wo eine asymmetrische Induktion nachgewiesen werden konnte.

Aufgrund der Resultate ausgiebiger Untersuchungen für die Styroloxidöffnung mit Komplex **68** wurde ein Mechanismus postuliert, welcher als enantiokonvergenter Prozeß mit *einem* einzigen Katalysator bezeichnet werden kann. Dieser stellt in seiner Idealform neben vielen bekannten Prozessen der dynamischen kinetischen Racematspaltung eine neue Methode zur Synthese von enantiomerenreinen Verbindungen aus racemischen Substraten dar.



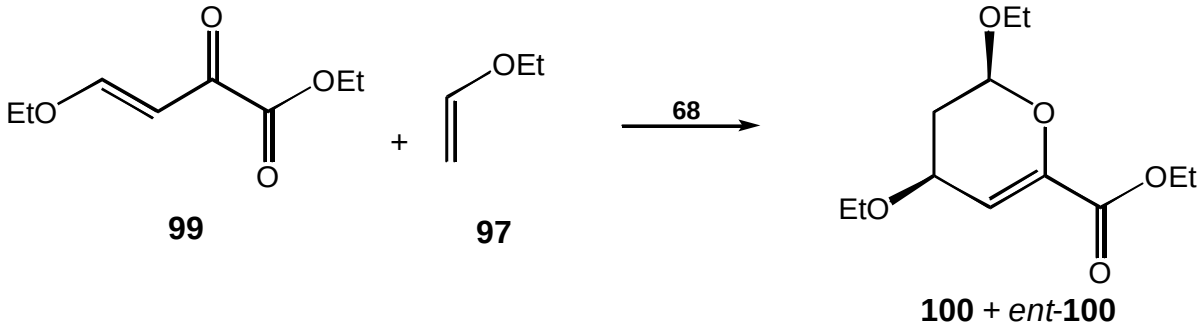
77 + *ent*-**77** **78** + *ent*-**78**

rac ~ rac 32 % ee 19 % ee

85 : 15

Durch Variation der Reaktionsbedingungen konnte der Enantiomerenüberschuß bis auf 50 % ee für **77** und 44 % ee für **78** gesteigert werden.

Bei den untersuchten Cycloadditionsreaktionen stachen besonders die Oxo-Diels-Alder-Reaktionen hervor. Das beste Resultat wurde für die Umsetzung des α,β-ungesättigten Ketoesters **99** mit dem Vinylether **97** zum Dihydropyran **100** (57 % ee) gefunden.



99 **97**

100 + *ent*-**100**

100 % Umsatz, > 95 % de (*endo*)
57 % ee (*endo*)

Obwohl die Festkörperstrukturen der Komplexe **68** und **72** nahezu identisch sind, wurden jedoch anhand einiger katalytischer Vergleichsexperimente große Unterschiede in der Induktion der Regio- bzw. Stereoselektivität beobachtet.

Die Ergebnisse aller diesbezüglich unternommenen Katalyseexperimente zeigten, daß die chiralen Diimido-Chelatkomplexe der Chromtriade Potential besitzen. In drei Experimenten (1,3-Dipolare Cycloaddition, Diels-Alder-Reaktion, Hetero-Diels-Alder-Reaktion mit *inversem* Elektronenbedarf) war ein direkter Vergleich von Komplex **68** mit dem analogen Ti(TADDOLat)Cl_2-Komplex möglich. Die hier erhaltenen Ergebnisse zeigen, daß die Aktivität und Selektivität des Komplexes **68** bedeutend geringer sind.

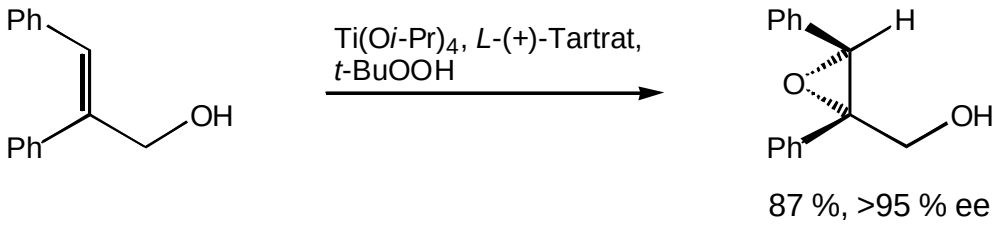
Weiterhin wurde untersucht, ob die M(VI)-Diimido-Chelatkomplexe in der Lage sind, ebenso wie die isolobalen Metallocen-Analoga die Olefinpolymerisation zu katalysieren. In der Ethylenpolymerisation zeigte nur Komplex **74** Aktivität, welche jedoch mit der Aktivität der achiralen Diimido-Chrom(VI)-Komplexe vergleichbar ist. In der metathetischen Norbornen-polymerisation wurde eine sehr geringe Aktivität für die Komplexe **68** und **72** erzielt, die Propen- und Cyclopentenpolymerisation war nicht erfolgreich.

2. Einleitung

Übergangsmetallkomplexe bieten aufgrund ihrer strukturellen Vielfalt und ihrer zahlreichen Reaktionsmöglichkeiten ein noch unerschöpftes Potential für Anwendungen in Industrie und Forschung. Besonders ihr Einsatz in der Katalyse weckte weltweit große Aufmerksamkeit und wird gegenwärtig von vielen Arbeitsgruppen bearbeitet. Viele organische Reaktionen wurden erst durch die Verwendung von Übergangsmetallkomplexen als Katalysatoren möglich und industriell umsetzbar. Unzählige Beispiel, wie die Heck-Reaktion[1a,2], die Alken-Metathese[1b,3], die Olefinpolymerisation[1c,4], die Olefinoxidation (WACKER-Verfahren)[1d,5], die Hydrierung[1e], die FISCHER-TROPSCH-Reaktion[1f], die Hydroformylierung[1g] und die Hydrocyanierung[1h], zeugen davon, daß Metallkatalysatoren aus der modernen Chemie nicht mehr wegzudenken sind.

Der Bedarf an enantioselektiven Reaktionen und enantiomerenreinen, chiralen Bausteinen für die Totalsynthese hochwirksamer Pharmaka hat einen Zweig der Metallkatalyse besonders attraktiv gemacht - die asymmetrische Katalyse mit chiralen Übergangsmetallkomplexen.
Herausforderung dieser Chemie ist das Design von effizienten Metallkatalysatoren, die aufgrund ihrer eigenen Chiralität die Reaktion prochiraler Substrate stereoselektiv steuern. Der entscheidende Vorteil gegenüber anderen EPC[6]-Synthesen (Enantiomerically Pure Com-pound), wie der Racematspaltung, der Ex-Chiral-Pool-Synthese und der auxilliarkontrollierten Synthese, ist der unkomplizierte Zugang zu den erforderlichen Substraten und die atom-ökonomische Bilanz. Weder Schutzgruppen bzw. Auxilliare noch aufwendige Trennoperationen sind erforderlich. Lediglich *katalytische Mengen* des chiralen Metallkomplexes führen zu den gewünschten enantiomerenreinen Produkten. Deshalb ist das gegenwärtige Ziel vieler Arbeitsgruppen, effiziente und hochstereoselektive Katalysatoren für die enantioselektive Synthese zu finden.

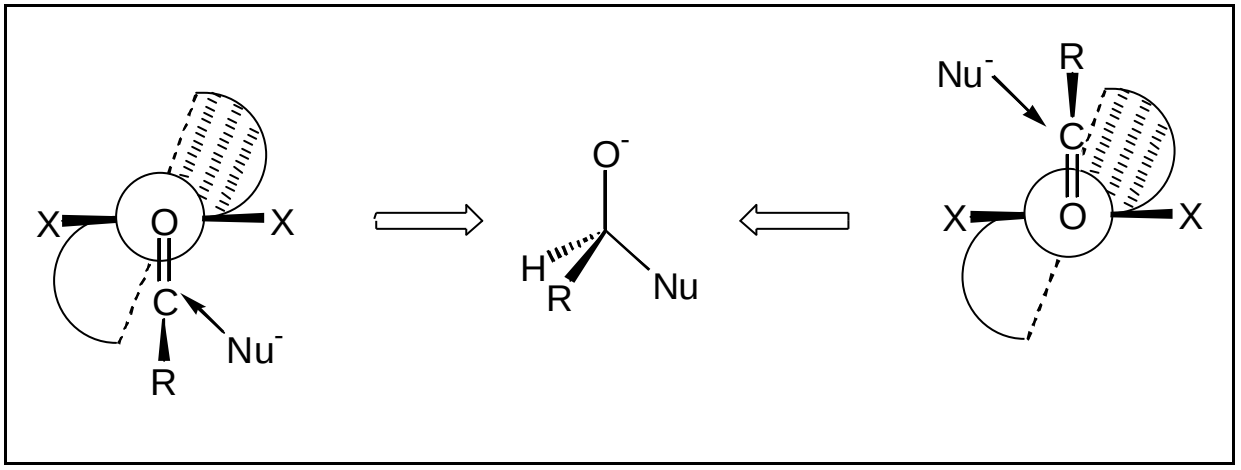
Obwohl bereits viele erfolgreiche Katalysatoren, wie der von *Sharpless*[7] vorgestellte Ti-Tartrat-Komplex für die asymmetrische Epoxidierung von Allylalkoholen (Gl.1), existieren, gibt es nach wie vor zahlreiche Reaktionen, für die bei Einsatz von Metallkomplexen die Stereochemie nur schlecht kontrolliert werden kann bzw. für die wirkungsvollere und universeller einsetzbare Katalysatoren benötigt werden.



(1)

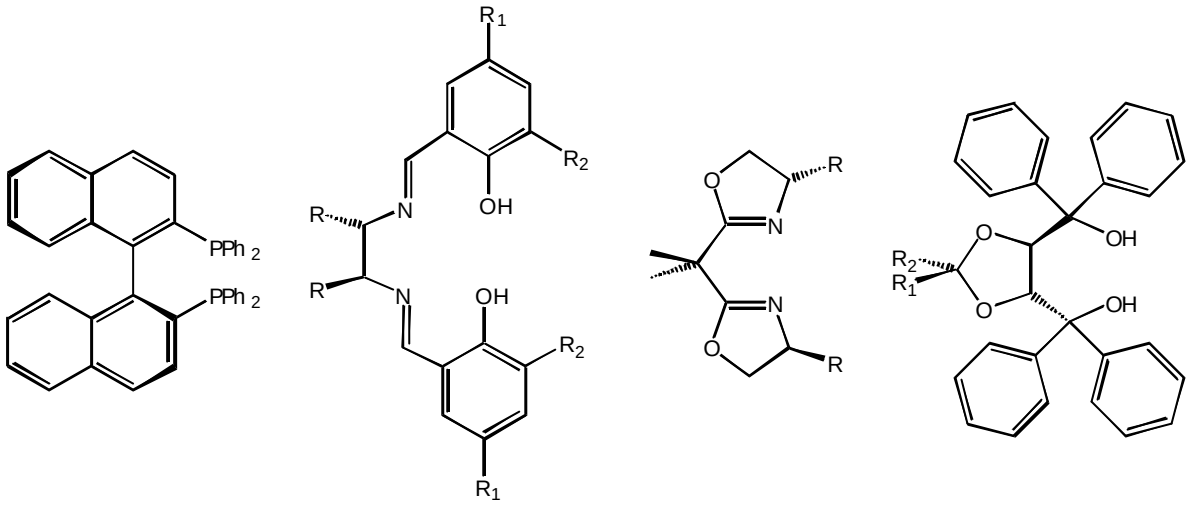
In der Konsequenz dessen werden immer wieder neue Ansätze zur Auffindung neuer katalytischer Systeme unternommen. Dabei sind besonders die Ligandgeometrie, die Wahl des richtigen Metallzentrums sowie die optimale Reagenzauswahl von Bedeutung.

Chirale, enantiomerenreine Komplexe sind als Katalysatoren in der Lage, eine Reaktion in ihrer Enantio- und Diastereoselektivität zu steuern. Nähert sich das Reagenz einem, an den chiralen Komplex gebundenen prochiralen Substrat, so gibt es zwei diastereomere Übergangszustände. Ist die Reaktion bei tiefen Temperaturen kinetisch gesteuert, wird der energetisch günstigere Übergangszustand bevorzugt. Dies führt im besten Fall zu nur einem Enantiomer des Zielmoleküls. Chelatliganden mit C_2-Symmetrie sind dabei in den Mittelpunkt des Interesses gerückt[8], besonders für tetraedrisch und oktaedrisch koordinierte Metallzentren. C_2-Symmetrie ist dadurch gekennzeichnet, daß eine Drehung um 180° eine identische Spezies liefert. Sind derartige Liganden über mehr als ein Donoratom chelatartig an das Metallzentrum gebunden, haben die resultierenden Komplexe eine definierte und fixierte Konfiguration. Unabhängig davon, von welcher Seite sich das Substrat dem Komplex nähert, die entstehende Komplex-Substrat-Einheit besitzt die gleiche Symmetrie, und damit energetisch wie auch sterisch den gleichen bevorzugten Übergangszustand (Schema 1).



Schema 1: Darstellung der Koordination eines prochiralen Aldehyds RCHO an einen C_2-symmetrische Lewis-Säure-Komplex (X = Säureanionen, O = Metallzentrum), Annäherung des nucleophilen Reagenzes Nu^-

In den letzen Jahren sind eine große Zahl zum Teil sehr erfolgreicher C_2-symmetrischer Liganden entwickelt worden. Als Beispiele seien hier BINAP(**1**)[9] und die Salen(**2**)[10,11]-, Bisoxazolin(**3**)[12]- und TADDOL(**4**)[13]-Derivate genannt. Die von diesen Liganden abgeleiteten Metallkomplexe zeigten für ausgewählte organische Transformationen hervorragenden Enantio- und Diastereoselektivitäten (z.B. Mn-Salen-Komplexe: Epoxidierung[11], Cu-Bisoxazolin-Komplexe: Cyclopropanierung[14], Aziridinierung[15]).



1 **2** **3** **4**

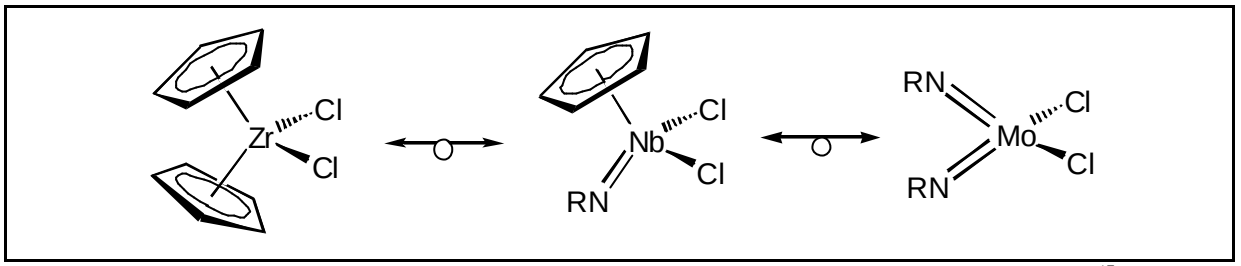
R, R_1, R_2 = Alkyl R = Alkyl R_1, R_2 = Alkyl, Aryl

Welches Metall ist nun für die Katalyse einer bestimmten Reaktion geeignet? *R. Hoffmann* leistete mit seinem Konzept *der Isolobalbeziehung von Komplexfragmenten* einen wesentlichen Beitrag dazu, eine gewisse Systematik in das bestehende „Chaos" bezüglich der Metallauswahl zu bringen. Er führte den Begriff der „Isolobalität von Komplexfragmenten" ein, wonach sich Komplexe oder Komplexfragmente in ihrem Grenzorbitalcharakter und in eingeschränktem Maß auch in ihrem Reaktionsverhalten ähneln, wenn sie isolobal sind.[16]

„Zwei Fragmente sind isolobal, wenn Anzahl, Symmetrieeigenschaften, ungefähre Energie und Gestalt ihrer Grenzorbitale, sowie die Anzahl der Elektronen in diesen, ähnlich sind - nicht identisch aber ähnlich".[16]

In der vorliegenden Arbeit wurde eine vollkommen neue Klasse von Komplexen untersucht, die ***C_2*-symmetrischen Diimido-Chelatkomplexe der Chromtriade**. Diimido-Komplexe der Metalle

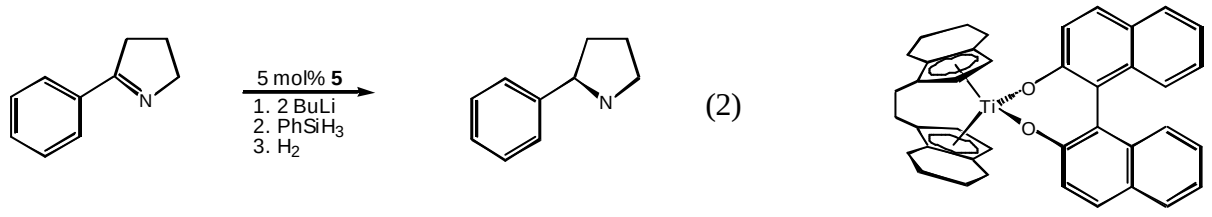
der 6. Gruppe sind sowohl zu den Metallocenkomplexen der Metalle der 4. Gruppe als auch zu den Cp-Imido-Komplexen der Metalle der 5. Gruppe isolobal (Schema 2) und sollten daher einen ähnlichen Grenzorbitalcharakter und vergleichbare Reaktionsmuster aufweisen. Diese Analogie ist darin begründet, daß der Imido-Ligand (NR^{2-}) und der Cp-Ligand (Cp^{-}) über eine σ- und zwei π-Donor-Wechselwirkungen mit dem Metall interagieren und die erhaltenen Komplexfragmente ähnliche Grenzorbital-Symmetrien aufweisen.[17]



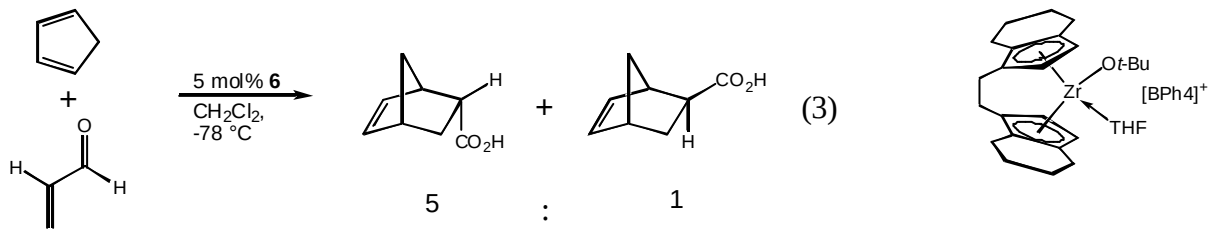
Schema 2: Isolobalbeziehung von Cp_2ZrCl_2, $CpNb(NR)Cl_2$ und $Mo(NR)_2Cl_2$ als Vertreter ihrer Gruppen[17]

Die Metallocenkomplexe der vierten Gruppe sind erfolgreiche Katalysatoren in der Olefinpolymerisation[1c], und einige chirale, enantiomerenreine Vertreter zeigen ebenfalls Potential in verschiedenen asymmetrischen, Lewis-Säure-katalysierten Reaktionen, zum Teil mit guten Enantiomerenüberschüssen.[1i] In den Gleichungen 2-5 sind exemplarisch die besten Ergebnisse für die enantioselektiven Transformationen: Hydrierung der C-N-Doppelbindung[18] (Gl.2), Diels-Alder-Reaktion[19] (Gl.3), Epoxidierung[20] (Gl.4) und Aldolreaktion[21] (Gl.5) gezeigt.

Katalysatoren:

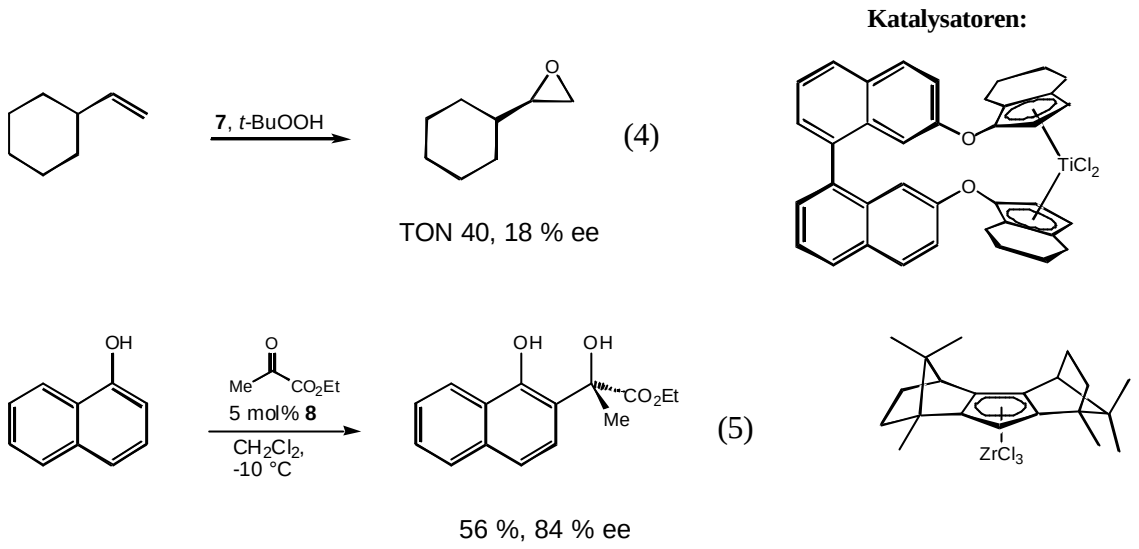


77 %, 98 % ee



5 : 1

93 %, 52 % ee (*endo*)



Diese Ergebnisse in der asymmetrischen Synthese machen Metallocen-Komplexe zu vielversprechenden Katalysatoren, deren Potential gegenwärtig von vielen Arbeitsgruppen intensiv untersucht wird.

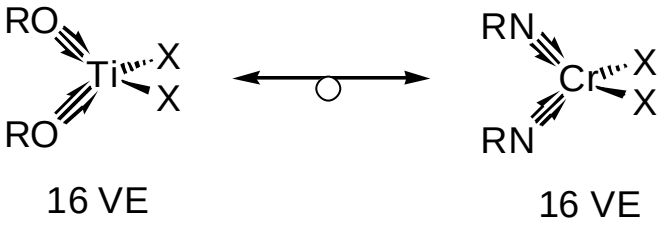
Die isolobale Verwandtschaft zu den Metallocenkomplexen war Grund dafür, daß auch einige achirale Diimido-M(VI)-Komplexe (z.B. Cr(N*t*-Bu)$_2$Cl$_2$, Mo(N*t*-Bu)$_2$Cl$_2$(DME), W(N*t*-Bu)$_2$-(NH*t*-Bu)$_2$) auf ihr Katalysepotential getestet wurden. Sowohl in der Olefinpolymerisation[22,23] und der Polymerisation von Acrylnitril[24] als auch in einigen Lewis-Säure-katalysierten Reaktionen, wie der Ringöffnung von Epoxiden[25,26] und Aziridinen[27] und der Cyclopropanierung,[28] war ihr Einsatz von Erfolg gekrönt.

Die Einführung von Diimido-Chelatliganden, in Analogie zu den *ansa*-Metallocenen, hat eine starre Komplexgeometrie mit einem definierten Ligand-M-Ligand-Winkel zur Folge, was speziell für die angestrebte stereoselektive Katalyse bedeutsam ist. Insbesondere für die stereospezifische α-Olefin-Polymerisation kann diese Geometrie, analog zur *ansa*-Metallocen-Geometrie, ausschlaggebend für die Taktizität sein:

V. C. Gibson: *„It is well established in the chemistry of ansa-zirconocene dichlorides and related species which are used as precatalysts in the Ziegler-Natta polymerization of a-olefins that the cyclopentadienyl bite angle, which can be controlled by the ansa-bridge length, has a marked influence on their reacivity“*. [29]

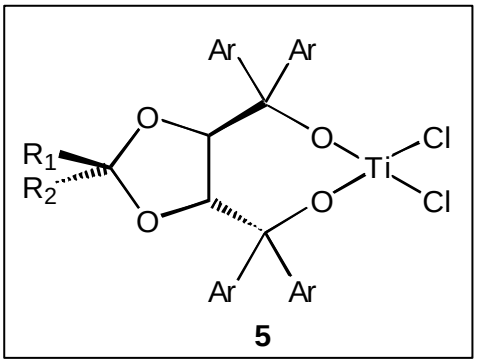
Betrachtet man die Erfolge C_2-symmetrischer *ansa*-Metallocenkomplexe in der stereoselektiven Polymerisation von α-Olefinen, so erkennt man die Bedeutung, die den isolobalen, chiralen Diimido-Analoga zukommt. Da die Synthese erstgenannter Komplexe und die Trennung ihrer Isomere aufwendig ist, stellen C_2-symmetrische Diimido-Komplexe eine attraktive Alternative dar.

Ein zweiter Aspekt, der die Zielkomplexe für die Katalyse organischer Reaktionen interessant macht, ist die isoelektronische Beziehung der Komplexfragmente $[M(OR)_2]$ (M = Ti, Zr, Hf) und $[M(NR)_2]$ (M = Cr, Mo, W) (Gl.6). Über die isolobale Verbindung hinaus besitzen beide Komplexklassen auch die gleiche Zahl an Atomen und Valenzelektronen.

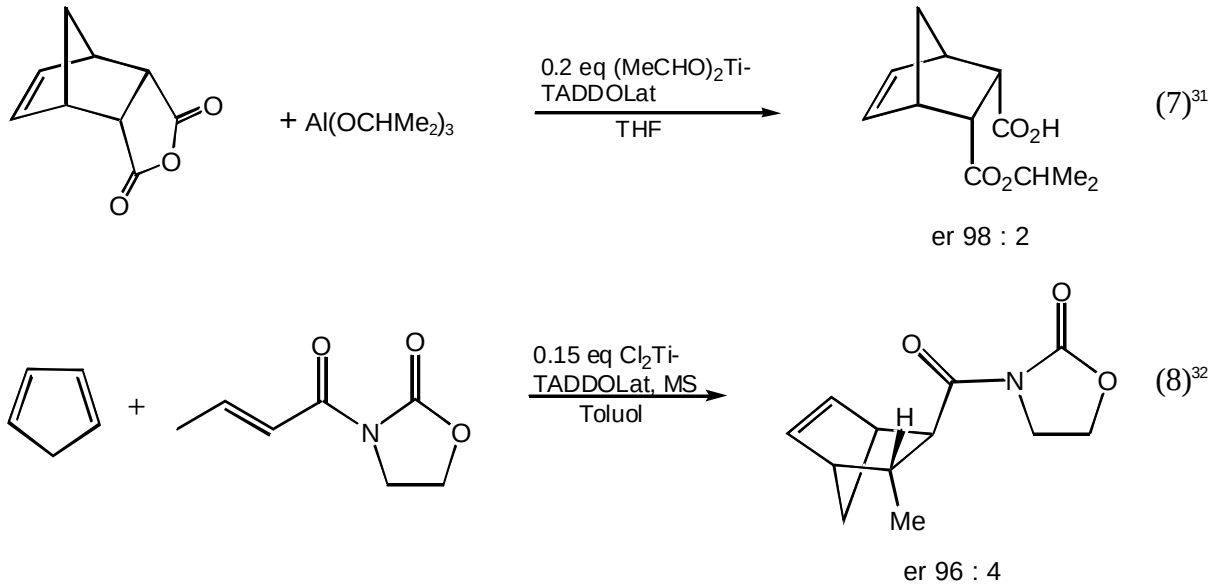


(6)

Diese Eigenschaft ist insofern interessant, als daß speziell Titan-Dialkoxid-Komplexe in einer großen Zahl von Lewis-Säure-katalysierten Transformationen erfolgreich genutzt werden. An dieser Stelle seien die bekannten, von *Seebach et al.* synthetisierte Ti-TADDOLat-Komplexe **5** aufgeführt, welche durch ihren überaus erfolgreichen Einsatz in den verschiedensten asymmetrischen Reaktionen bekannt wurde (Gl. 7, 8).[13, 30]



5

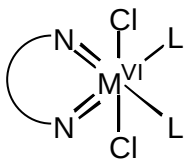


Führt man diesen Gedanken weiter, so kommt man notwendigerweise zur Frage: Sind auch chirale M(VI)-Diimido-Komplexe in der Lage, als Lewis-Säuren eine asymmetrische Induktion zu bewirken, und inwiefern unterscheiden sich die Katalyseergebnisse von denen der isoelektronischen Titan-TADDOLat-Analoga hinsichtlich Effektivität und Selektivität?

3. Zielstellung

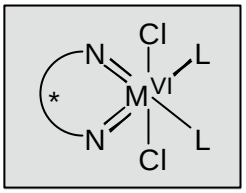
In der Einleitung wurden zwei Punkte erörtert: die *interessanten strukturellen und katalytischen Eigenschaften von Diimido-Komplexen* und die *Bedeutung der C_2-Symmetrie* in der asymmetrischen Katalyse. Ziel war es nun, erstmalig beide Komponenten miteinander zu kombinieren.

Obwohl es bereits einige wenige Vertreter von **achiralen Diimido-Chelatkomplexen** gibt,[24,33,34,35] ist die **Synthese analoger chiraler Komplexe bisher nicht bekannt**.



bekannt

versus



nicht bekannt

Für den Einsatz von der achiralen M(VI)-Diimido-Komplexen in Lewis-Säure-katalysierten Reaktionen existieren bis jetzt nur sehr wenige Arbeiten,[22-27] welche jedoch das Potential dieser Komplexe demonstrieren. Hingegen wurde kein Einsatz in der asymmetrischen Katalyse beschrieben. Das Ziel dieser Arbeit war es deshalb, nach Auffinden geeigneter Liganden die **Synthese der ersten *C_2*-symmetrischen Diimido-Chelatkomplexe** des Chroms, Molybdäns und Wolframs zu entwickeln und diese Verbindungen strukturell zu charakterisieren.

Nachfolgend stellte sich die Aufgabe, ihre Reaktivität zu studieren und Einsatzgebiete für derartige Komplexe in der **asymmetrischen Katalyse** zu finden, kurz, *etwas über sie zu lernen*. Bei allen Untersuchungen sollte dabei die isolobale Beziehung zu den Metallocenkomplexen wie auch die isoelektronische Beziehung zu den Dialkoxidkomplexen der vierten Gruppe im Vordergrund stehen.

Für diese Zielstellung existieren nur wenige Vorarbeiten, was deren spannenden und entrepreneurhaften Aspekt begründet.

4. Kenntnisstand

4.1 Übergangsmetall-Imido-Komplexe

Als Übergangsmetall-Imido-Komplexe werden Metallkomplexe bezeichnet, in denen ein oder mehrere „Imido-Liganden“ (RN^{2-}) an das Metall gebunden sind. Diese 1956 erstmals von *Clifford* und *Kobayashi* synthetisierten Verbindungen[36] leiten sich formal von den Aminokomplexen ab, durch zweifache 1,2-Eliminierung von HX entsteht der entsprechende Imidokomplex (Gl.9).

$$X_nM\overset{\delta-}{-}\overset{\delta+}{N}H_2\text{-}R \;\underset{}{\overset{-\,2\,HX}{\rightleftharpoons}}\; X_{n-2}M\overset{\delta-}{\equiv}\overset{\delta+}{N}\text{-}R \qquad (9)$$

Die Bindung des Imido-Liganden erfolgt über eine σ- und (im Idealfall) zwei π-Donorbindungen (sp-Hybrid→d und zweimal p→d) (Abb.1).

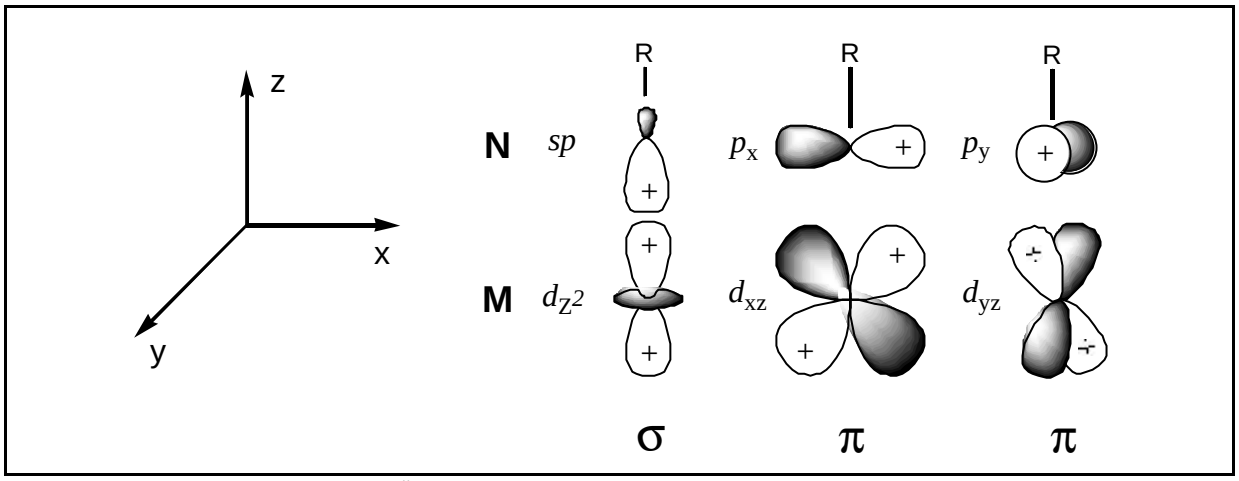


Abb. 1: Orbitalwechselwirkungen in Übergangsmetall-Imido-Komplexen $M(NR)_nX_m$

In Komplexen mit mehreren miteinander konkurrierenden π-Donor-Liganden verringert sich die π-Bindungsordnung in Abhängigkeit von der Molekülsymmetrie.[37, 38] Die reale Bindungsordnung befindet sich zwischen zwei und drei.

Deshalb wurde für die in dieser Arbeit beschriebenen Diimido-Komplexe eine einheitliche Bindungsformulierung [M=NR], welche den variierenden Dreifachbindungsanteil mit einschließt, verwendet.

Die Betrachtung der Bindungswinkel am Stickstoff ist nicht als Sonde für den vorliegenden Bindungsmodus geeignet, denn die mehr oder weniger starke Abwinkelung des Imidoliganden hängt neben der Zahl der Donor-Elektronen (4 bzw. 6 e^-) auch vom p-Anteil des am Stickstoff verbleibenden Orbitals (Abb.2) sowie von Packungseffekten im Kristall ab.

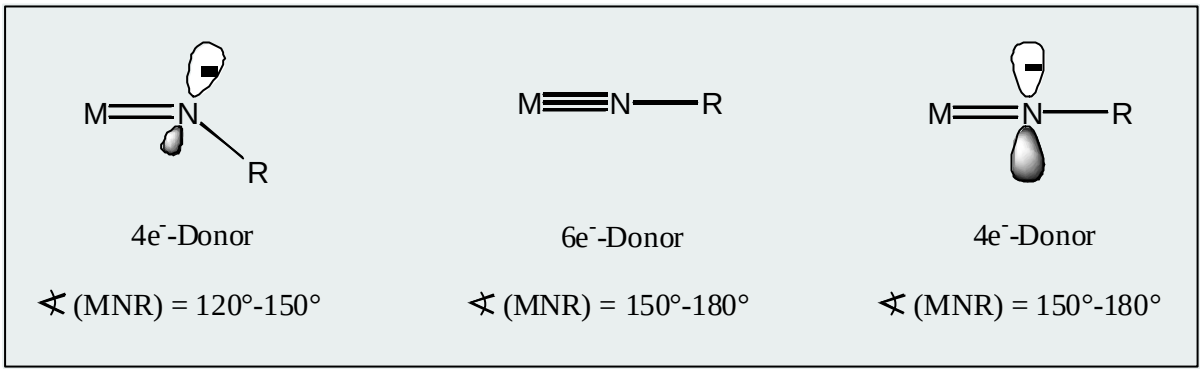


Abb. 2: Bindungsverhältnisse in Imido-Metallkomplexen

Wesentlich aussagekräftiger sind dagegen die M–N-Bindungsabstände, die daher oft zur Charakterisierung des Bindungsmodus herangezogen werden.[37]

Aufgrund ihres stark π-basischen Donor-Charakters stabilisieren terminale Imidoliganden besonders gut d-elektronenarme Metallzentren. Mit dieser Eigenschaft sind speziell die sterisch anspruchsvolleren Vertreter (z. B. *tert*-Butylimido-Gruppen) als Liganden zur Stabilisierung von Metallzentren hoher Oxidationsstufe (Elektronenkonfiguration d^0-d^2) und niedriger Koordinationszahl prädestiniert.

Als besonders interessant haben sich *N*-Organoimido-Komplexe (R = Alkyl, Aryl) erwiesen. Die große Variationsbreite der organischen Substituenten am Stickstoff bezüglich des sterischen Anspruchs sowie der elektronischen Eigenschaften ermöglicht eine gute Abstimmung ihrer Reaktivität und macht sie zu einer attraktiven Klasse von Katalysatoren für die unterschiedlichsten Reaktionen.

4.2 Synthese von Organodiimido-Metallkomplexen der Chromtriade

Zur Synthese von Organodiimido-Metallkomplexen wurden eine große Zahl von Arbeiten veröffentlicht. Im folgenden sind die wichtigsten Darstellungsmethoden aufgeführt.

a) Oxidative Addition von Aziden an Carbonylverbindungen

$$Mo(CO)_2(S_2CNEt_2)_2 + 2\ N_3Ph \rightarrow Mo(NPh)_2(S_2CNEt_2)_2 + 2\ CO + 2\ N_2$$ [39] (10)

b) Kondensation

$$CrO_2Cl_2 + 3\ Me_3SiNH\textit{t}\text{-}Bu \rightarrow Cr(N\textit{t}\text{-}Bu)_2(OSiMe_3)_2 + Me_3SiCl + \textit{t}\text{-}BuNH_3Cl$$ [40]

$$Cr(N\textit{t}\text{-}Bu)_2(OSiMe_3)_2 + 2\ BCl_3 \rightarrow Cr(N\textit{t}\text{-}Bu)_2Cl_2 + 2\ „Cl_2B\text{-}OSiMe_3“$$ [41] (11)

$$[MoO_2Cl_2]_n + 3\ Me_3SiNH\textit{t}\text{-}Bu \rightarrow Mo(N\textit{t}\text{-}Bu)_2(OSiMe_3)_2 + Me_3SiCl + \textit{t}\text{-}BuNH_3Cl$$ [40]

$$Na_2MoO_4 + 2\ RNH_2 + 4\ NEt_3 + 8\ Me_3SiCl + DME \rightarrow$$

$$Mo(N\textit{t}\text{-}Bu)_2Cl_2(DME) + 2\ NaCl + 4\ (Me_3Si)_2O + 4\ NEt_3HCl$$ [17b]

(12)

$$WOCl_4 + (Me_3Si)_2O + 6\ MesNH_2 + 2\ TMSCl + DME \rightarrow$$

$$W(NMes)_2Cl_2(DME) + 2\ (Me_3Si)_2O + 4\ MesNH_3Cl$$ (13)

c) Isocyanat-Metathese

$$Cr(N\textit{t}\text{-}Bu)_2Cl_2 + 2\ ArNCO \rightarrow Cr(NAr)_2Cl_2 + 2\ \textit{t}\text{-}BuNCO$$ [42] (14)

Ar = 2,4,6-$Me_3C_6H_2$, 2,6-$Me_2C_6H_3$

$$[MoO_2Cl_2]_n + \textit{t}\text{-}BuNCO \rightarrow Mo(N\textit{t}\text{-}Bu)_2Cl_2 + 2\ CO_2$$ [43] (15)

d) Transaminierung

$$Cr(N\textit{t}\text{-}Bu)_2Cl_2 + 2\ H_2N\text{-}2,6\text{-}(\textit{i}\text{-}Pr)_2C_6H_3 \rightarrow Cr(N\text{-}2,6\text{-}\textit{i}\text{-}Pr_2C_6H_3)_2(NH\textit{t}\text{-}Bu)Cl +$$

$$\textit{t}\text{-}BuNH_3Cl$$

$$Cr(N\text{-}2,6\text{-}\textit{i}\text{-}Pr_2C_6H_3)_2(NH\textit{t}\text{-}Bu)Cl + BCl_3 \rightarrow$$

$$Cr(N\text{-}2,6\text{-}\textit{i}\text{-}Pr_2C_6H_3)_2Cl_2 + „Cl_2B\text{-}NHt\text{-}Bu“$$ [44] (16)

e) Sulfinylamin- bzw. Sulfinylamid-Metathese

$$CrO_2Cl_2 + 2\ RNSO \rightarrow Cr(NR)_2Cl_2 + 2\ SO_2$$ [45]

R = C_6F_5, 2,6-Diisopropylphenyl, *t*-Butyl (17)

$$[MoO_2Cl_2]_n + TosNSO \rightarrow [Mo(NTos)_2Cl_2]_n + 2\ SO_2$$

$$[Mo(NTos)_2Cl_2]_n + DME \rightarrow Mo(NTos)_2Cl_2(DME)$$ [46] (18)

f) Protolyse (Aminolyse)

$$WCl_6 + 10\ H_2N\textit{t}\text{-Bu} \rightarrow W(N\textit{t}\text{-Bu})_2(NH\textit{t}\text{-Bu})_2 + 6\ \textit{t}\text{-BuNH}_3Cl$$ [40] (19)

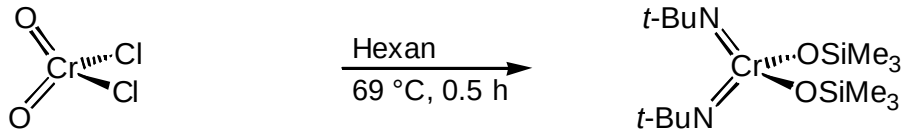
$$WCl_6 + 6\ TosNH_2 \rightarrow [W(NTos)_2Cl_2]_n + 4\ TosNH_3Cl$$ (20)

$$[W(NTos)_2Cl_2]_n + DME \rightarrow W(NTos)_2Cl_2(DME)$$ [46] (21)

Für die in dieser Arbeit verwendeten Synthesen zur Darstellung der Diimido-Chelatkomplexe der Chromtriade sind die folgenden ausgewählten Methoden von Bedeutung und werden deswegen näher betrachtet.

4.2.1 Synthese von Chrom-Diimidokomplexen

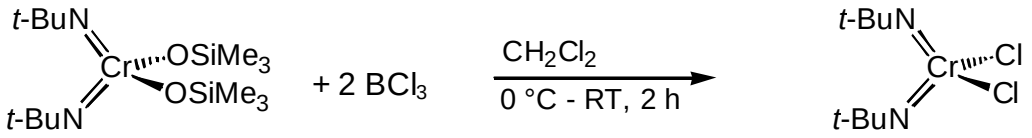
Die Anfänge der Chromdiimido-Chemie waren auf nur wenige Organoimido-Liganden beschränkt. *Nugent* und *Harlow* stellten 1980 die Synthese von Cr(N*t*-Bu)$_2$(OSiMe$_3$) **7** vor[40] (Gl.22). Durch Kondensation von Chromylchlorid **6** mit dem silylierten *tert*-Butylamin erhielten sie den Diimido-Chromkomplex **7**.



6 + 3 *t*-BuNH(SiMe$_3$) (22)

7, 54 % + Me$_3$SiCl + *t*-BuNH$_3$Cl

Zehn Jahre später gelang *Wilkinson* und *Hursthouse* die Synthese des Dichloro-Derivates. Durch Reaktion von **7** mit BCl_3 erhielten sie den Dichloro-Komplex **8** (Gl.23), der als Ausgangsverbindung für eine Reihe von Bis(*tert*-butylimido)-Chrom-Derivaten diente. [41]

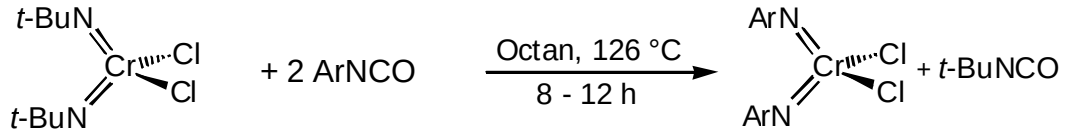


7 **8**, 55 - 65 % (23)

+ 2 „Cl_2B-$OSiMe_3$“

Erst 1995 war es *Wilkinson* und *Hursthouse*[42] möglich, weitere Imidoliganden einzuführen. Um Arylimido-Komplexe darzustellen, konnte nicht auf die Reaktion der entsprechenden silylierten Amine mit CrO_2Cl_2 **6** zurückgegriffen werden, und auch die bewährten Darstellungsmethoden für Molybdän- und Wolfram-Komplexe versagten.

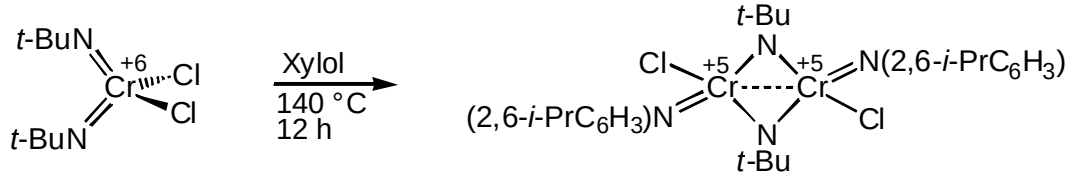
Durch die Einführung der **Isocyanat-Metathese**[47] in die Chromimido-Chemie waren nun jedoch auch Arylimido-Komplexe zugänglich. Während die Umsetzung des 2,4,6-Trimethylphenylisocyanats und des 2,6-Dimethylphenylisocyanats mit **8** glatt die entsprechenden monomeren Chrom-Diimidokomplexe **9** und **10** ergab (Gl. 24), führte die Reaktion von **8** mit 2,6-Diisopropylphenyl(Dip)-isocyanat unter Reduktion zum imidoverbrückten $[CrCl(\mu\text{-}N\textit{t}\text{-}Bu)(NC_6H_3\textit{i}\text{-}Pr_2\text{-}2,6)]_2$ **11** (Gl. 25).[47]



8 (24)

9: Ar = 2,4,6-$Me_3C_6H_2$, 75 %

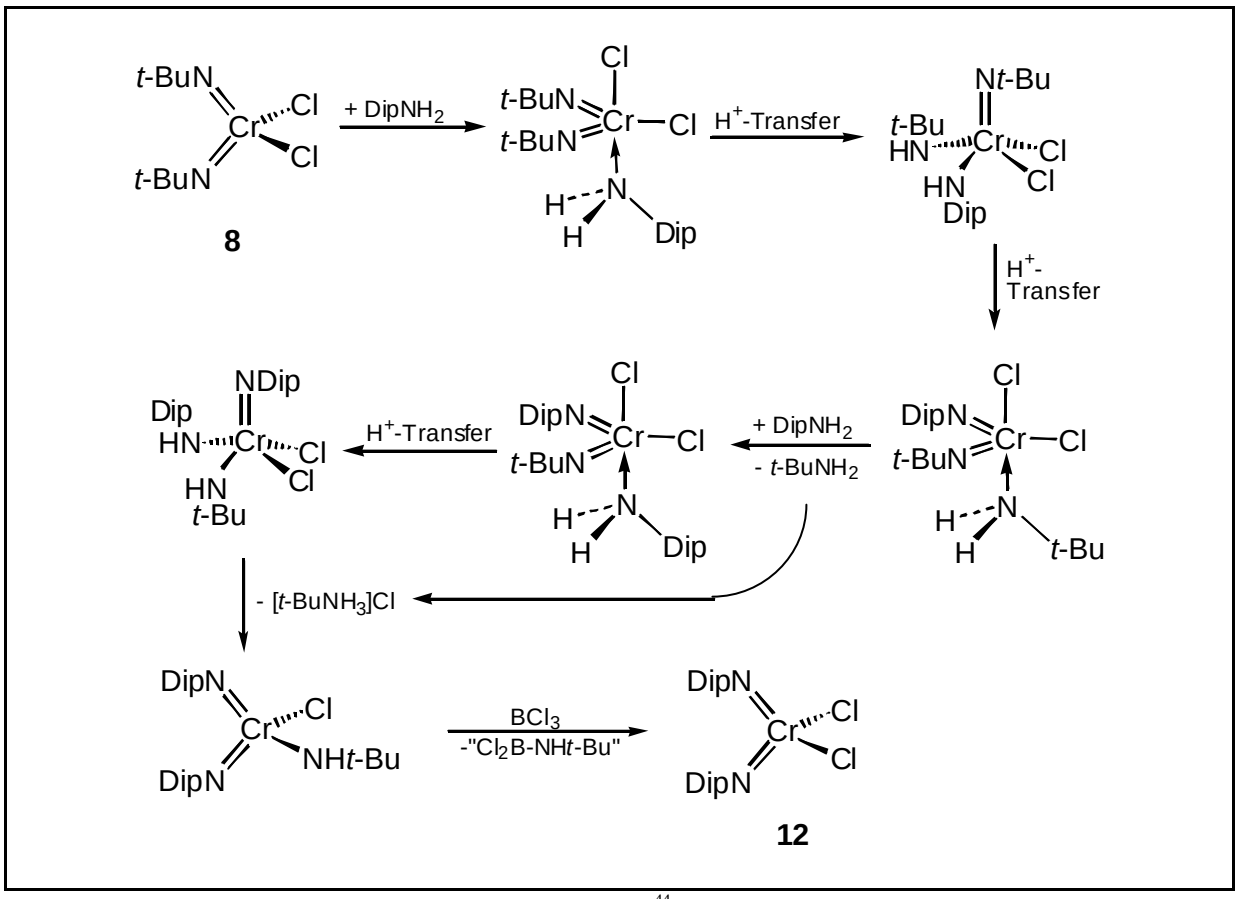
10: Ar = 2,6-$Me_2C_6H_3$, 80 %



8 **11**, 20 % (25)

+ 2 DipNCO + 2 *t*-BuNCO + Nebenprodukte

Zeitgleich beschrieben *Gibson et al.* die Darstellung von Arylimido-Chrom-Komplexen durch **Transminierung**.[44] Ausgehend von $Cr(N\textit{t}\text{-}Bu)_2Cl_2$ **8** stellten sie das 2,6-Diisopropylphenyl-Analogon **12** her. Der nachfolgende Mechanismus zur Bildung des Diimido-Chrom-Komplexes wird von den Autoren vorgeschlagen (Schema 3):



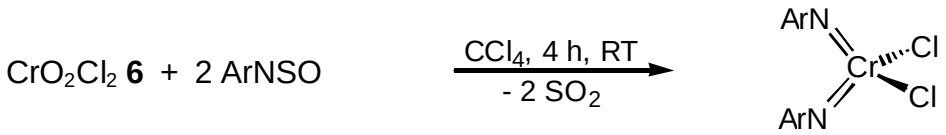
Schema 3: Mechanismus der Transaminierung nach *Gibson*[44]

Obige Beispiele zeigen, daß der Erfolg einer Imidokomplex-Synthese (**11** *vs.* **12**) nicht nur von den Ligand-Eigenschaften, sondern vor allem vom Syntheseweg abhängt.

Doch damit war die Chrom-Diimido-Chemie 18 Jahre lang auf vier(!) Organoimido-Liganden beschränkt, was die Kompliziertheit der Chromchemie wiedergibt.

1998 fügten *Gibson et al.* den Adamantyl-Imidoliganden hinzu[48]. Die ähnlichen elektronischen Eigenschaften von Adamantyl- und *tert*-Butyl-Substituenten ermöglichten die Darstellung des Bis(adamantylimido)-Komplexes in Analogie zu der Methode von *Nugent* und *Harlow*.

Ein entscheidender Schritt nach vorn gelang jedoch erst kürzlich *K. A. Rufanov* und *J. Kipke*[45]. Sie entwickelten eine neue Synthesemethode für Chromdiimido-Komplexe und erweiterten damit auch das Ligandenspektrum. Durch **Sulfinylamin- bzw. Sulfinylamid-Metathese** von CrO_2Cl_2 **6** mit verschiedenen Sulfinylaminen erhielten sie neben allen oben bereits beschriebenen Chrom-Diimidokomplexen zusätzlich die Bis(2,4,6-trichlorphenylimido)- und Bis(pentafluorphenyl-imido)-Derivate 1**3/14** (Gl. 26). Damit war nun erstmals auch die Einführung von stark elektronenziehenden Arylsubstituenten möglich.



(26)

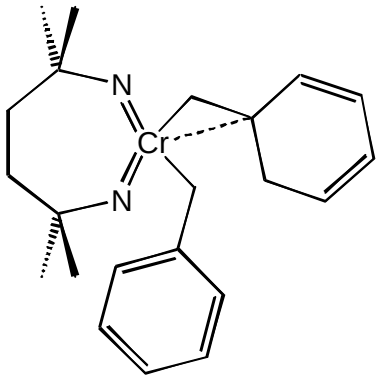
13 Ar = 2,4,6-$Cl_3C_6H_2$

14 Ar = C_6F_5**,**

95 %

Die Sulfinylamin(amid)-Metathese kann daher als die bisher **universellste Methode zur Synthese von Chrom-Diimido-Komplexen** bezeichnet werden. Sie besticht sowohl durch ihre Einfachheit wie auch durch ihre „Atomökonomie"!

Den letzten bahnbrechenden Erfolg berichteten *Siemeling et al.*. Ihnen gelang die Synthese des ersten Cr-Diimido-Chelatkomplexes **15**.[24] Für diese Komplexbildung nutzten sie die bereits erwähnte Kondensationreaktion eines zweifach silylierten Diamins mit CrO_2Cl_2 **6**. Ausgehend vom 1,1,4,4-Tetramethyl-1,4-butandiamin, welches sich leicht silylieren läßt, stellten sie Komplex **15** in drei Stufen dar.



15

4.2.2 Synthese der Molybdän-Diimidokomplexe

Nach zahlreichen publizierten Darstellungsmethoden für Diimido-Molybdän-Komplexe[49] stellten *Schrock et al.* 1992 eine Synthesemethode vor[50], welche sich durch leichte Zugänglichkeit und Handhabung der Edukte und eine meist quantitative Umsetzung auszeichnet (Gl.27):

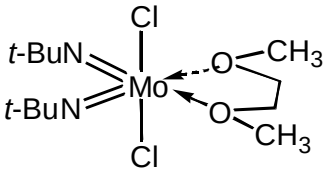
$$(NH_4)_2Mo_2O_7 + 4\ RNH_2 + 8\ NEt_3 + 14\ Me_3SiCl \xrightarrow[\text{DME}]{65\ °C,\ 6\text{-}10\ h} 2\ \text{[Mo(RN)(Cl)(O)(O)]} + 2\ NH_4Cl + 7\ (Me_3Si)_2O + 8\ NEt_3HCl \qquad (27a)$$

Diese Synthese wurde von *Gibson et al.* insofern modifiziert, daß Na_2MoO_4 anstelle von $(NH_4)_2Mo_2O_7$ verwendet wurde (Gl.27b):[17b]

$$Na_2MoO_4 + 2\ RNH_2 + 4\ NEt_3 + 8\ Me_3SiCl \xrightarrow[\text{DME}]{70\ °C,\ 12\ h} \text{[Mo(RN)(Cl)(O)(O)]} + 2\ NaCl + 4\ (Me_3Si)_2O + 4\ NEt_3HCl \qquad (27b)$$

Bei Einsatz von Me_3SiCl wird im ersten Schritt MoO_2Cl_2(DME) unter Freisetzung von Hexamethyldisiloxan gebildet. Das bei der folgenden Kondensationsreaktion mit dem primären Amin entstehende Wasser wird von weiteren Äquivalenten Me_3SiCl abgefangen. Gebildetes HCl wird durch NEt_3 neutralisiert, und entstandenes Me_3SiOH reagiert zu $(Me_3Si)_2O$ und H_2O, welches wiederum mit Me_3SiCl unter Silanolbildung abgefangen wird. Formal ist deshalb die in Gleichung 27b angegebenen Stöchiometrie erforderlich. In der Praxis hat sich jedoch gezeigt, daß meist größere Mengen von Me_3SiCl/Et_3N für eine gute Ausbeute notwendig sind.

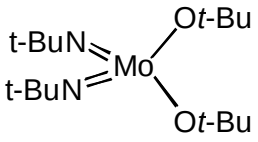
NMR-spektroskopische Untersuchungen des *tert*-Butyl-Derivates **16** zeigten, daß die erhaltenen Komplexe eine oktaedrische Struktur besitzen[50], wobei die Diimido-Liganden *cis*- und die Chloratome *trans*-ständig sind.



16

Dies wurde später durch viele Kristallstrukturanalysen anderer Derivate belegt.[33,51] Weiterhin wurde am Komplex **16** in Lösung ein Austausch des koordinierten DME-Liganden durch freies DME beobachtet.[52]

Bei Substitution der Chloratome durch die räumlich anspruchsvolleren Trifluormethansulfonatgruppen trat eine deutliche Verlangsamung dieses Austausches ein. Wurden die Chloro-Liganden mittels LiO*t*-Bu gegen *tert*-Butoxy-Gruppen ausgetauscht, erhielt man den DME-freien Komplex **17**.[50]

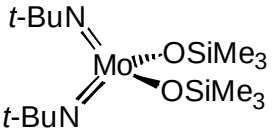


17

Weitere Synthesen DME-freier Komplexe wurden auch für Silyloxy- und Halogenoderivate vorgestellt. Kondensation von MoO_2Cl_2 **18** mit Me_3SiNH-*t*-Bu[40] bzw. Metathesereaktion der Verbindung **22** mit *t*-BuNCO[43] resultierte in den vierfach koordinierten Komplexen **19** und **20** (Gl.28,29).

MoO_2Cl_2 **18**
+ 3 *t*-BuNH($SiMe_3$)

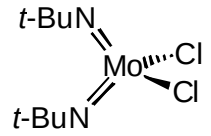
Hexan, 69 °C, 0.5 h



19, 93 %
+ Me_3SiCl + *t*-$BuNH_3Cl$ (28)

MoO_2Cl_2 **18**
+ 2 *t*-BuNCO

1. CH_3CN, 70 °C, 24 h
- CO_2
2. Sublimation



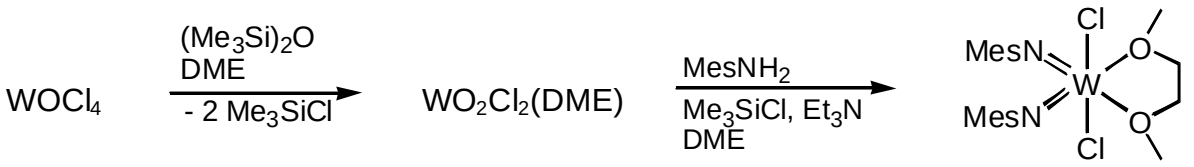
20, 95 % (29)

4.2.3 Synthese der Wolfram-Diimidokomplexe

Von den zahlreichen Synthesemöglichkeiten für Wolframdiimido-Komplexe ist hier die von unserer Gruppe optimierte „Eintopf-Reaktion“ näher beschrieben.[53] $WOCl_4$ **21**, welches das Startmaterial darstellt, ist durch Reaktion von WO_3 mit $SOCl_2$ leicht zugänglich (Gl.30).[54]

$$WO_3 + SOCl_2 \longrightarrow WOCl_4\ \mathbf{21} \qquad (30)$$

Die nun folgende Reaktion beinhaltet die Umsetzung zum WO_2Cl_2(DME) **22**,[55] welches *in situ* mit Mesitylamin zum Diimido-Komplex **23** umgesetzt wird. Auf diesem Weg wurde das Bis(mesitylimido)-Derivat **23** mit 91 % Ausbeute erhalten (Gl.31).



21 **22** **23**, 91 %

(31)

4.3 Diimido-Komplexe in der Katalyse

4.3.1 Polymerisation

4.3.1.1 Polymerisation von Ethen

Die isolobale Verwandtschaft der Komplexfragmente [$M(NR)_2$] (M = Cr, Mo,...), [$CpM(NR)$] (M = V, Nb,...) und [Cp_2M] (M = Ti, Zr,...) war Grund für die Untersuchung ihrer Aktivität in der Polymerisation von Ethen. Den ersten Schritt diesbezüglich unternahm die Gruppe um *Gibson*.[22] Sie untersuchte die Aktivität verschiedener Vanadium-, Niob-, Chrom- und Molybdänderivate in der Ethenpolymerisation. In Tabelle 1 sind die dabei erhaltenen Ergebnisse im Vergleich zu dem Resultat der Polymerisation mit (n-BuCp)$_2ZrCl_2$[a] wiedergegeben.

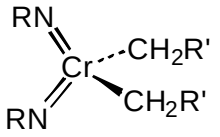
Tab. 1: Polymerisationsaktivitäten von d^0-M(V)- und d^0-M(VI)-Imidokomplexen[22] im Vergleich zu (n-BuCp)$_2$ZrCl$_2$[a]

Nr.	Katalysator	Aktivator (Äquiv.)	Aktivität [g/(mmol h bar)$^{-1}$]
1	(n-BuCp)$_2$ZrCl$_2$	MAO	15.2[a]
2	[CpV(NTol)Cl$_2$]	Et$_2$AlCl (20)	15.1[b]
3	[Cr(Nt-Bu)$_2$Cl$_2$]	Et$_2$AlCl (20)	9.0[b]
4	[CpNb(NAr)Cl$_2$]	Et$_2$AlCl (30)	0.6[b]
5	[Mo(Nt-Bu)$_2$Cl$_2$]	Et$_2$AlCl (20)	<0.2[b]

a) Persönliche Mitteilung von Frau J. Kipke, Verwendung von zu den Imido-Komplexen verschiedenen Bedingungen, C_2H_4 (2 bar), 60 °C, Toluol, b) C_2H_4 (1 bar), 25 °C, in Toluol

Die beobachteten Polymerisationsaktivitäten zeigen anschaulich, daß die Komplexe der Gruppe 5 [CpM(NR)Cl$_2$] mit V > Nb eine deutlich höhere Aktivität als die Komplexe der Gruppe 6 [M(NR)$_2$Cl$_2$] mit Cr > Mo besitzen.

Die Autoren synthetisierten ebenfalls die alkylierten Derivate des Cr(Nt-Bu)$_2$Cl$_2$ **8**, die Verbindungen **24**, **25** und **26**.[23] Durch die Wahl des Benzylsubstituenten gelangte man zu kristallinen Verbindungen, und vom *tert*-Butyl-substituierten Komplex **24** konnte eine Röntgenkristallstruktur erhalten werden.



24: R = t-Bu, R' = Ph

25: R = 2,6-i-Pr$_2$C$_6$H$_3$, R' = Ph

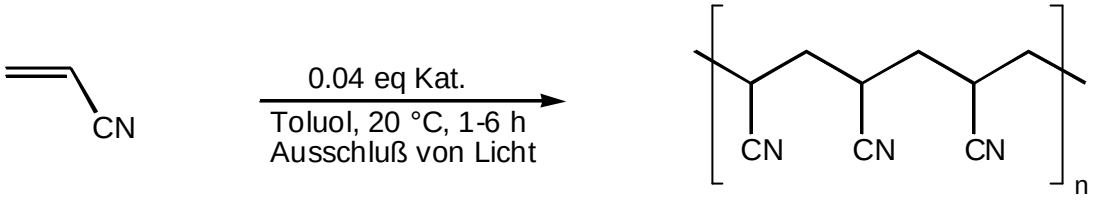
26: R = 2,6-i-Pr$_2$C$_6$H$_3$, R' = H

Unter Verwendung von [Ph$_3$C][B(C$_6$F$_5$)$_4$][56] als Aktivator für alkylierte Spezies konnten Polymerisationsaktivitäten von 25-66 g/(mmol h bar) für **24** erreicht werden.

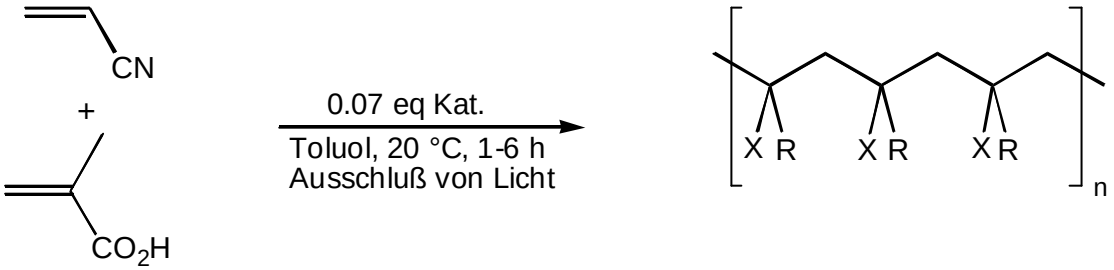
Der Einsatz des pentafluorphenylsubstituierten Diimido-Chromkomplexes **14** mit MAO als Aktivator brachte mit einer Aktivität von 5.7 g/(mmol h bar) keine Verbesserung der bis dahin erreichten Aktivitäten.[45]

4.3.1.2 Polymerisation von Acrylnitril

Ein weiteres Polymerisationsexperiment wurde von *Siemeling et al.* vorgestellt - die Polymerisation von Acrylonitril (**AN**, Gl.32) und die Copolymerisation von **AN** mit Methylmethacrylat (**MMA**, Gl.33) mit dem bereits beschriebenen ersten Chrom-Diimido-Chelatkomplex $[(NCMe_2CH_2CH_2CMe_2N)Cr(CH_2Ph)_2]$ **15** und $[(t\text{-}BuN)_2Cr(CH_2Ph)_2]$ **24**.[24,57]



PAN (32)



(33)

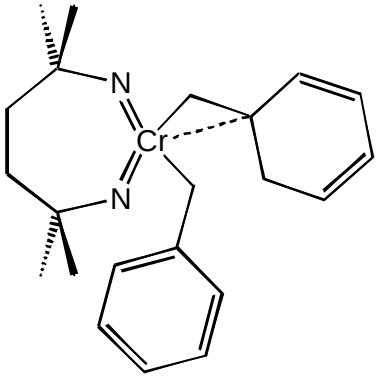
AN-MMA-Copolymer

$X_1 = CN$ $X_2 = CO_2H$

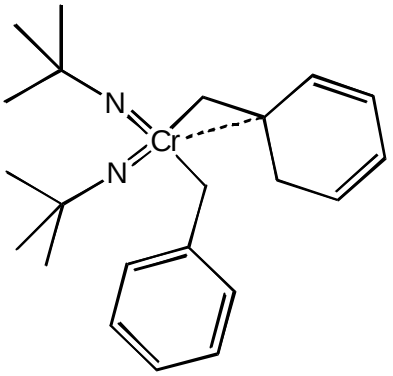
$R_1 = H$ $R_2 = CH_3$

in unterschiedlichen Verhältnissen

Katalysatoren:



15



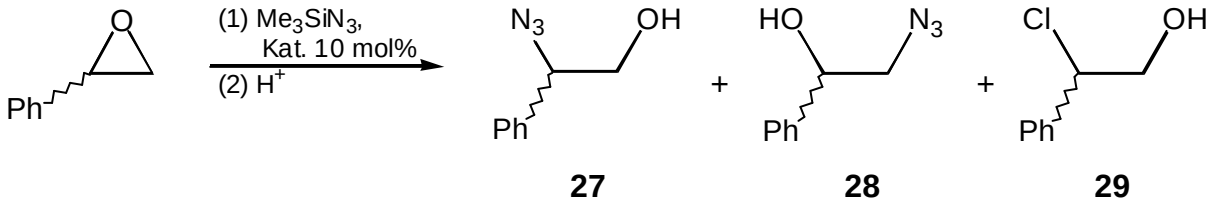
24

Aufgrund ihrer relativ schwachen Lewis-Acidität tolerieren Chrom-Diimidokomplexe im Gegensatz zu M(IV)-Komplexen polare funktionelle Gruppen (CN, CO_2H). Damit sind sie für die Polymerisation funktionalisierter Olefine gut geeignet. Bemerkenswert ist, daß kein Cokatalysator benötigt wurde. **15** und **24** zeigten eine ähnliche Aktivität in der **AN**-Polymerisation, verhielten sich jedoch recht unterschiedlich (**15** << **24**) in der Copolymerisation.

4.3.2 Lewis-Säure-katalysierte Reaktionen

4.3.2.1 Ringöffnung von Epoxiden mit Me_3SiN_3

Bis(organoimido)-Komplexe der Chromtriade sollten als isoelektronische Analoga zu den Dialkoxylat-Komplexen der Metalle der Gruppe 4 Potential für Lewis-Säure-katalysierte Reaktionen besitzen. Obwohl derartige Diimido-Komplexe schon länger bekannt sind, wurde erst 1995 der erfolgreiche Einsatz in der Katalyse publiziert.[25] *Leung et al*. zeigten, daß diese Komplexe in der Lage sind, die Öffnung von Epoxiden durch $TMSN_3$ regioselektiv zu katalysieren (Gl.34). In Tabelle 2 sind die besten Ergebnisse für die Umsetzung von Styroloxid wiedergegeben.[26]



27 **28** **29**

(34)

Tab. 2: Reaktivität von M(VI)-Imido-Komplexen[26] *vs*. Ti(O*i*-Pr)$_4$[58] in der Ringöffnung von Styroloxid mit

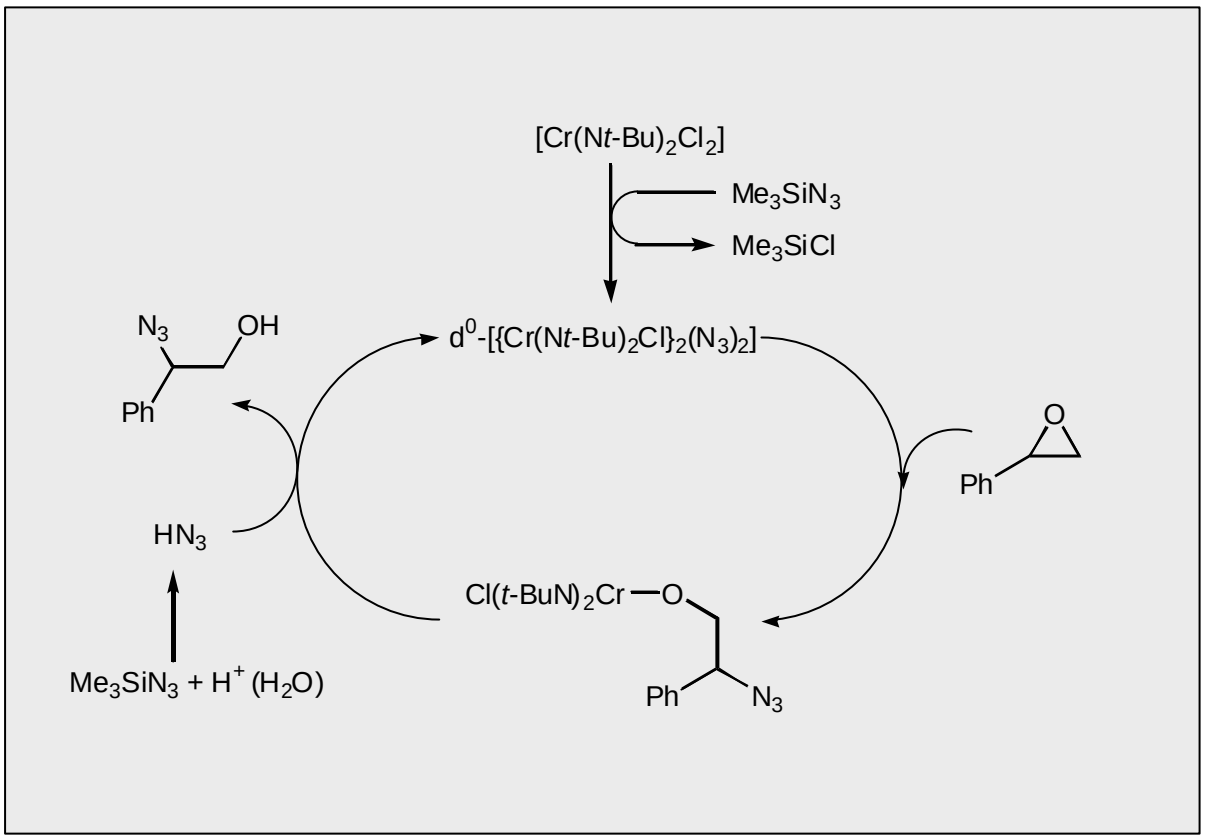
Me_3SiN_3

Katalysator	Ausbeute (%) 27	28	29	Reaktionszeit (d)
$Ti(O\textit{i}\text{-}Pr)_4$ [a]	73	1	0	6
$[Cr(N\textit{t}\text{-}Bu)Cl_3(DME)]$ **30** [b]	63	30	3	0.2
$[Cr(N\textit{t}\text{-}Bu)_2Cl_2]$ **8** [b]	90	0	7	0.5
$[Mo(N\textit{t}\text{-}Bu)_2Cl_2(DME)]$ **16** [b]	45	0	0	2
$[W(N\textit{t}\text{-}Bu)_2(NH\textit{t}\text{-}Bu)_2]$ **31** [b]	80	0	0	5

a) Styroloxid:Kat.:Me_3SiN_3 = 1:0.05:3, CH_2Cl_2, RT, b) Styroloxid:Kat.:Me_3SiN_3 = 1:0.015:1.5, THF

Bei einem Vergleich der Ergebnisse unter Verwendung der M(VI)-Diimidokomplexe **8**, **16** und **31** mit den Resultaten bei Einsatz von $Ti(O\textit{i}\text{-}Pr)_4$ **32**[58] als starke Lewis-Säure zeigt sich, daß die Diimido-Komplexe ein vielversprechendes katalytisches Potential besitzen. Die Aktivität des Chrom(V)-Komplexes **30** ist zwar noch etwas höher als die des Chrom(VI)-Komplexes **8**, jedoch wird ein deutlicher Selektivitätsverlust beobachtet. Und obwohl die Molybdän- und Wolframkomplexe **16** und **31** aufgrund der verminderten Lewis-Acidität weniger aktiv sind, übertreffen auch sie den Titan-Komplex hinsichtlich der Aktivität.

Die Chrom-katalysierte Reaktion ergibt als Nebenprodukt Chlorhydrin **29**. Dies läßt sich durch den N_3-Cl-Austausch mindestens eines Chloro-Liganden am Komplex verstehen, wodurch Cl^- als konkurrierendes Nucleophil in Lösung vorliegt. Bestätigt wird dies durch die Tatsache, daß bei Einsatz von d^1-$[\{Cr(N\textit{t}\text{-}Bu)Cl(N_3)\}_2(\mu\text{-}N_3)_2]$ - als Katalysator, bei dem kein N_3-Cl-Austausch stattfindet - kein Chlorhydrin **29** erhalten wird. Durch weitere mechanistische Untersuchungen und in Anlehnung an den von *Jacobsen* für Cr(Salen)-Komplexe vorgeschlagen Mechanismus[59] scheint den Autoren folgender Reaktionsweg plausibel (Schema 4).

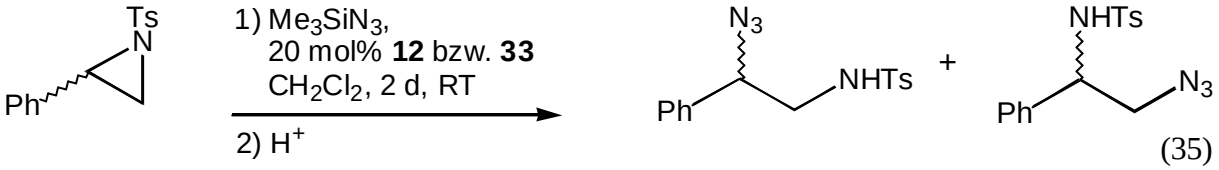


Schema 4: Vorgeschlagener Mechanismus für die Ringöffnung von Styroloxid mit Me_3SiN_3 und $[Cr(Nt\text{-}Bu)_2Cl_2]$ als Katalysator nach *Leung*[26]

Bei Verwendung der analogen Mo- und W-Komplexe **16** und **31** war Produkt **29** nicht detektierbar. Daraus folgt, daß für diese Komplexe höchstwahrscheinlich kein Cl-N_3-Austausch stattfindet.

4.3.2.2 Ringöffnung von Aziridinen mit Me_3SiN_3

Ebenfalls von *Leung* und *Yeung et al.* wurde im folgenden der erste Einsatz von $Cr(Nt\text{-}Bu)_2Cl_2$ **8** in der Ringöffnung von *N*-Tosylaziridinen mit Me_3SiN_3 beschrieben (Gl.35).[27] Obwohl die Aktivität auch hier geringer als die von $Cr(Nt\text{-}Bu)Cl_3(DME)$ **30** ist, zeigt sich, daß Diimido-Chrom(VI)-Komplexe Potential für diese Lewis-Säure-katalysierte Reaktion besitzen.

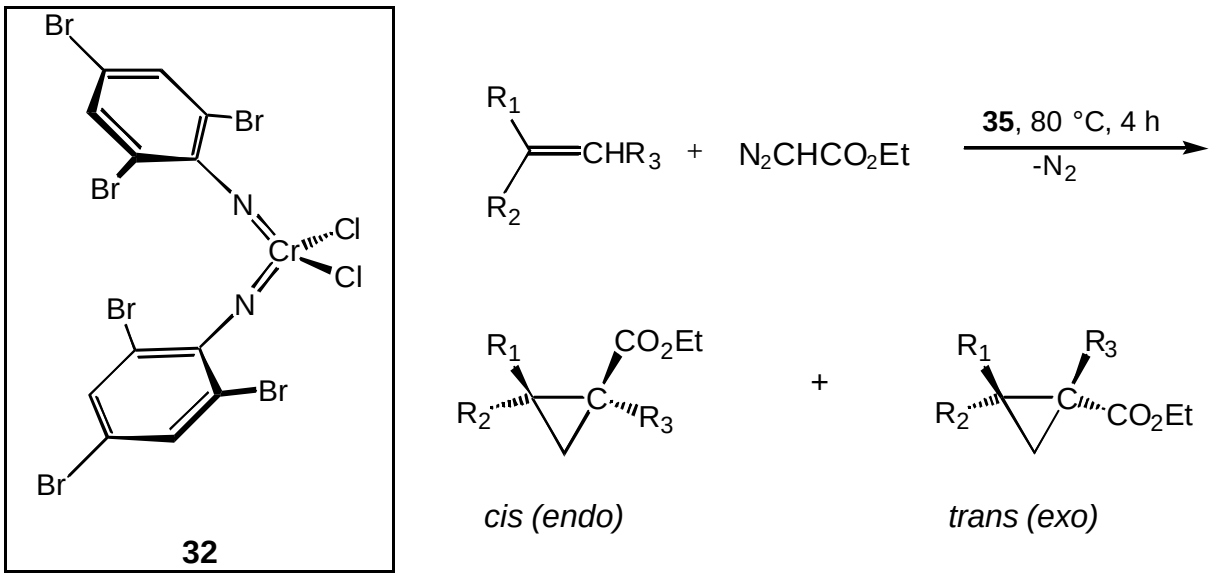


(35)

	Ausbeute:	
$[Cr(N\textit{t}\text{-}Bu)_2Cl_2]$ **8**	20 %	10 %
$[Cr(N\textit{t}\text{-}Bu)Cl_3(DME)]$ **30**	38 %	29 %

4.3.2.3 Cyclopropanierung von Olefinen

Erst kürzlich fügten *Demonceau* und *Ustynyuk et al.* eine weitere Katalysereaktion hinzu. Sie beschrieben den Einsatz des Chrom-Diimidokomplexes **32** in der Cyclopropanierung verschiedener aktivierter und nicht aktivierter Olefine (Gl. 36).[28]



(36)

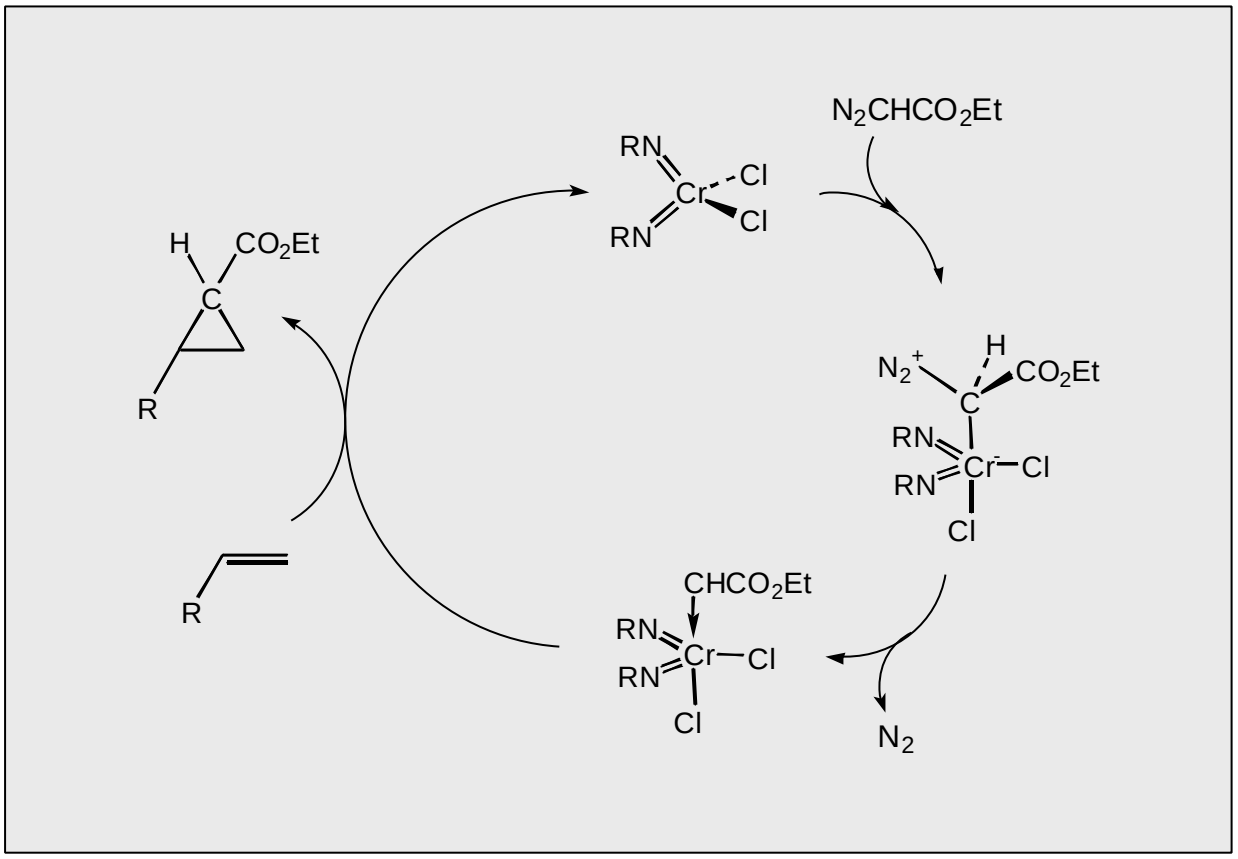
Tab. 3: Ergebnisse der Cyclopropanierung verschiedener Substrate mit **32** als Katalysator[a]

Olefin	Ausbeute	*trans*/*cis* (*endo*/*exo*)
Styrol	89	0.66
α-Methylstyrol	54	0.30
Cycloocten	3	0.27

a) 0.0075 mmol **35**, 20 mmol Olefin, 1 mmol Ethyldiazoacetat (Zugabedauer 4 h)

Die Ergebnisse (Tab. 3) zeigen, daß der eingesetzte Chromdiimidokomplex **32** eine mäßige bis gute Aktivität für aktivierte Olefine hat, die Umsetzung nicht aktivierter Olefine jedoch nur mit einer sehr

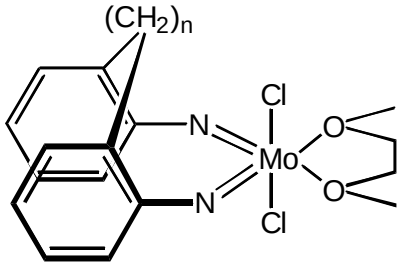
schlechten Ausbeute katalysiert. In Anlehnung an den allgemein akzeptierten Mechanismus[60], welcher einen Metallcarben-Komplex als Intermediat verlangt, wurde von den Autoren der in Schema 5 abgebildete Mechanismus postuliert, für den es allerdings keine experimentellen Beweise gibt.



Schema 5: Postulierter Mechanismus für die Cyclopropanierung

4.4 Die ersten tieftemperaturstabilen, C_2-symmetrischen Diimido-Chelatkomplexe - Vorläufer der Zielkomplexe

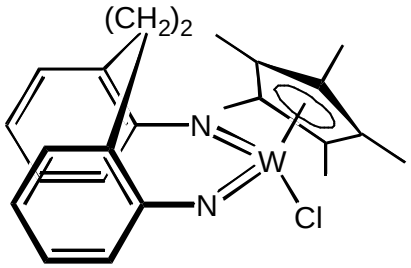
Erste Bemühungen, M(VI)-Diimido-Chelatkomplexe zu synthetisieren, kamen von der Gruppe *Gibson*.[33] Mit **33** und **34** stellten sie die ersten Diimido-Chelatkomplexe vor. Während der 8-Ring-Molybdän-Komplex **33** konfigurativ stabil ist (^{1}H-NMR, bis 110 °C, d_8-Toluol), erwies sich der 9-Ring-Komplex **34** aufgrund der Flexibilität der Ethylenbrücke und der verminderten Ringspannung als konfigurativ instabil. Im Kristall und bei tiefen Temperaturen (-70 °C) in Lösung (CD_2Cl_2) besitzt die Verbindung jedoch eine konformativ stabile C_2-Symmetrie. Damit kann dieser Komplex nur als **Vorläufer der Zielverbindungen**, C_2-symmetrischer Diimido-Chelatkomplexe, betrachtet werden.



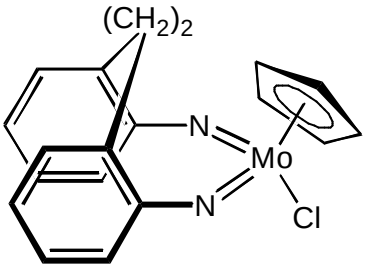
33: n = 1

34: n = 2

Von den gleichen Autoren wurde auch der erste Wolfram-Diimido-Chelatkomplex **35** synthetisiert und strukturell charakterisiert.[35]



35



36

Die erfolgreiche Synthese des analogen Molybdänkomplexes **36** wurde beschrieben,[33] jedoch sind keine röntgenkristallographischen Daten bekannt. Für einen strukturellen Vergleich von M(VI)-Diimido-Chelatkomplexen mit Cl- bzw. Cp-Liganden müssen deshalb die dargestellten Komplexe **34** und **35** genügen (Tab. 4).

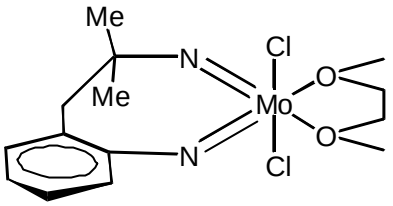
[Mo(NC$_6$H$_4$(CH$_2$)$_2$C$_6$H$_4$N)Cl$_2$(dme)] 34		**[W(NC$_6$H$_4$(CH$_2$)$_2$C$_6$H$_4$N)CpCl] 35**	
Mo=N	1.747(2) Å 1.754(2) Å	W=N	1.795(3) Å 1.776(3) Å
Mo-Cl	2.3929(6) Å 2.4145(5) Å	W-Cl	2.3499(9) Å 2.359(4) Å
N=Mo=N	100.8(5)°	N=W=N	107.2(1) °
C-N=Mo	168.02(14)° 165.04(14)°	C-N=W	163.4(3) ° 166.3(3) °

Tab. 4: Strukturelle Daten für Komplexe **34** und **35**

Stellt man die strukturellen Daten des Wolfram-Diimido-Cp-Chloro-Komplexes **35** (ohne DME!) denen des Molybdän-Diimido-Dichloro-Komplexes **34** gegenüber, so zeichnen sich gewisse Ten-

denzen ab. Die Metall-Stickstoff-Bindung ist aufgrund der Substitution durch einen guten Donor (C_5H_5) etwas länger (Δ=0.036 Å). Der daraus resultierende kleinere C-N-M-Winkel (Δ=-4.6 °) hat eine Aufweitung des N=M=N-Winkels um 6.4 ° zur Folge.

Eine Weiterentwicklung war 1998 zu verzeichnen. Die Gruppe um *U. Siemeling* berichtete von der Synthese des unsymmetrischen „*ansa*-Bis(imido)-Molybdän-Komplexes“ **37**.[33] Damit wurde der erste 7-Ring-Chelatkomplex in diese Verbindungsklasse eingeführt.

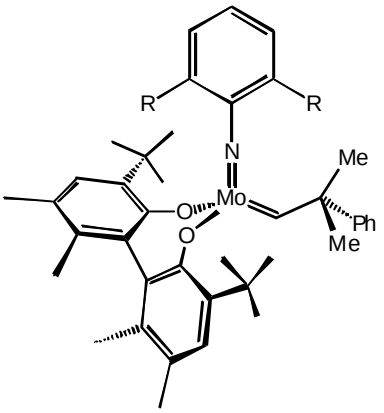


37

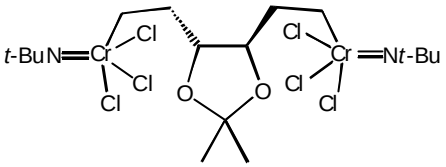
Leider wurde auch hier bisher keine Struktur erhalten. In Weiterführung der „9-Ring → 8-Ring → 7-Ring“-Vorstellungen sagten die Autoren jedoch ein N=Mo=N-Winkel von unter 100 ° voraus. Sie legten unter anderem dar, daß die Synthese des 7-Ring-Chelatkomplexes mit 2,2’-Diamino-1,1’-binaphthyl nicht erfolgreich war.

Der bereits beschriebene Komplex **15**[24] stellt den ersten Chrom-Diimido-Chelatkomplex dar, womit die Reihe der M(VI)-Dimido-Chelatkomplexe vollständig ist.

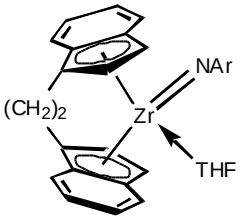
An dieser Stelle seien noch erwähnt, daß bereits chirale Monoimido-Komplexe des Molybdäns[61] und Chroms[26] existieren, in welchen die Chiralität durch asymmetrische Bis(alkoxylat)- (Mo, Kompl. **A**) bzw. Phosphin-Liganden (Cr, Kompl. **B**) bewirkt wird. Weiterhin wurden ein *ansa*-Zirkonocenkomplex (**C**) vorgestellt, der zusätzlich zur C_2-symmetrischen Bisindenyleinheit eine Imidogruppe besitzt und damit ebenfalls einen chiralen Monoimidokomplex darstellt.[62] Während die Komplexe **A** und **C** erfolgreich in der asymmetrischen Katalyse eingesetzt wurden,[61,62] zeigte Komplex **B** keine asymmetrische Induktion.[26]



A



B

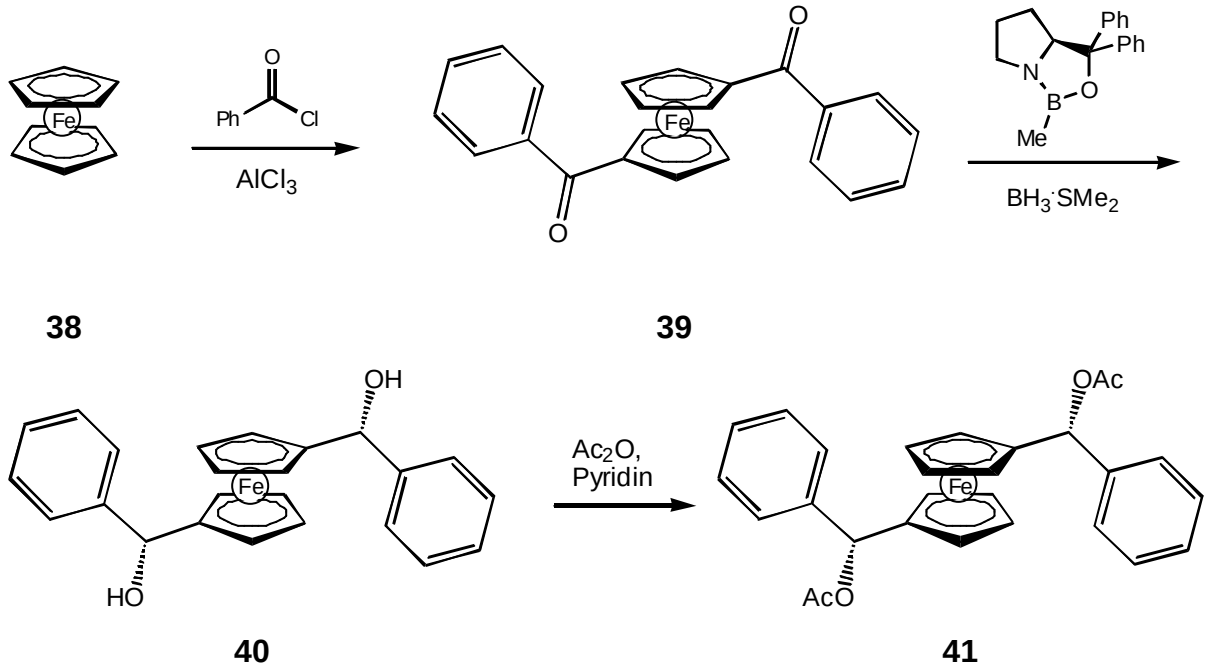


C

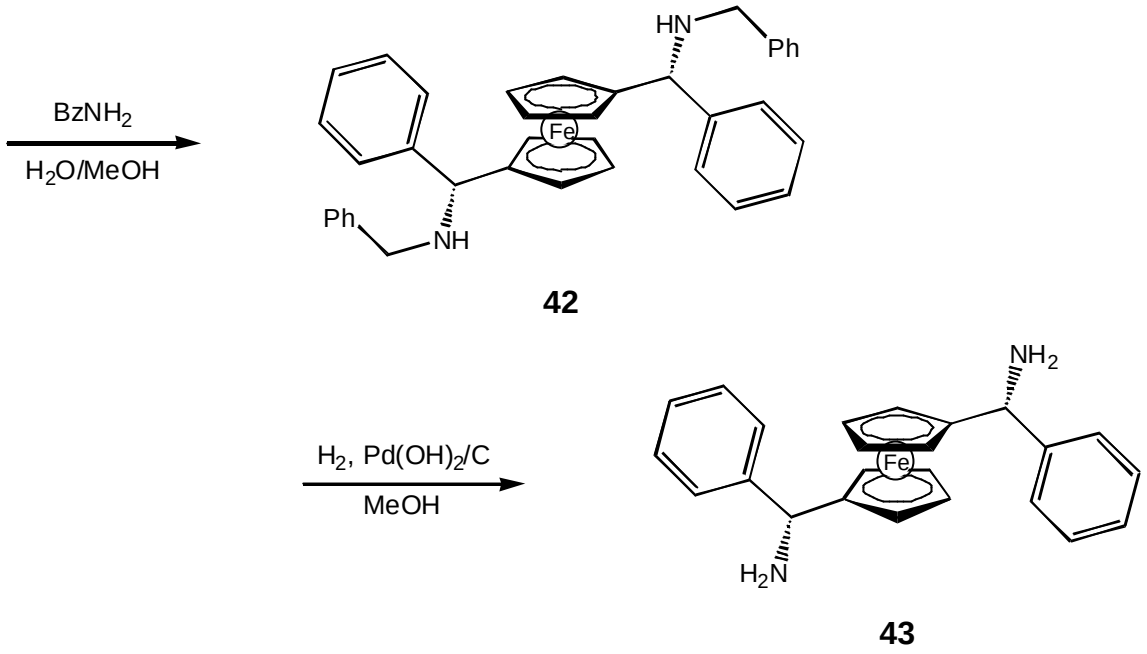
5. Diskussion der Ergebnisse I - Synthesen

5.1 (*R*,*R*)-1,1'-Bis(α-aminophenylmethyl)ferrocen - Synthese und Komplexbildungsversuch

Als vielversprechende Liganden erschienen die von *P. Knochel et al.* beschriebenen (*R*,*R*)-1,1'-Bis(α-aminoarylmethyl)ferrocene.[63] Die deutlich ausgeprägte C_2-Symmetrie, die leichte Zugänglichkeit von in α-Position verschieden substituierten Derivaten und vor allem die räumliche Flexibilität ließen diese Liganden attraktiv erscheinen. Die mit ihnen erreichten Resultate in der rutheniumkatalysierten asymmetrischen Transferhydrierung,[63] aber auch in einer Vielzahl anderer katalytischer Reaktionen[64] weckten das Interesse, diese Diamine in der Synthese der angestrebten Diimido-Komplexe einzusetzen. In Schema 6 ist die verwendete Ligand-Syntheseroute[64] wiedergegeben. Ausgehend vom Ferrocen **38** wurde durch Friedel-Krafts-Acylierung das Diketon **39** synthetisiert, welches durch CBS-Reduktion diastereoselektiv zum Diol **40** (*dl*:*meso* = 90:10) überführt wurde.[65] Durch Umsetzung zum Diacetat **41** lagen nun geeignete Abgangsgruppen für die nachfolgende Substituion zum Dibenzylamin **42** vor. Die anschließende Reduktion führte zum gewünschten Diamin **43**.

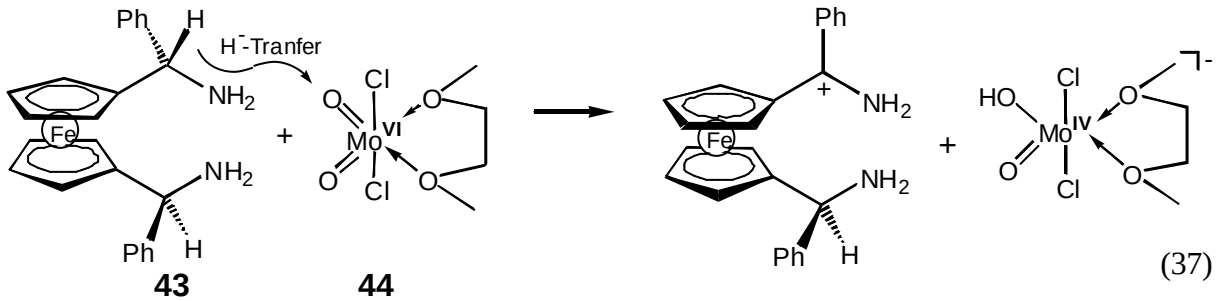


38 **39** **40** **41**



Schema 6: Synthese des (*R*,*R*)-1,1'-Bis(α-aminophenylmethyl)ferrocen[64]

Die Komplexierung des so erhaltenen Liganden **43** wurde in der Kondensation mit $MoO_2Cl_2(DME)$ **44** getestet. (*R*,*R*)-1,1'-Bis(α-aminophenylmethyl)ferrocen **43**, ein dunkelroter Feststoff, wurde zur äquimolaren Menge **44** in DME unter Zusatz von Me_3SiCl/Et_3N gegeben. Nach kurzer Zeit färbte sich die Reaktionslösung violett, das erhaltene Produkt war paramagnetisch und konnte damit nicht NMR-spektroskopisch untersucht werden. Die Ursache ist vermutlich eine Hydridabstraktion am benzylischen Kohlenstoffatom des Liganden durch eine d^0[Mo=O]-Funktionalität. Das dabei entstehende α-Ferrocenyl-Kation ist durch die Konjugation zum aromatischen Cyclopentadien-Ring stark stabilisiert.[66] Vorstellbar ist die Übertragung des Hydridions auf den d^0-Molybdän-Komplex, was die paramagnetischen Eigenschaften des d^2-Mo(IV)-Produktes als auch die Farbreaktion plausibel macht (Gl. 37).



(37)

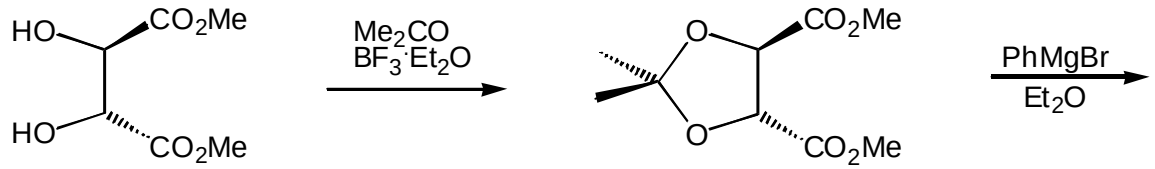
Die leichte Oxidierbarkeit der Ferrocenylbenzylamine verhindert somit ihren Einsatz in der Chemie der sechswertigen Elemente der Chromtriade.

5.2 Synthese von TADDAMIN und seinen Derivaten

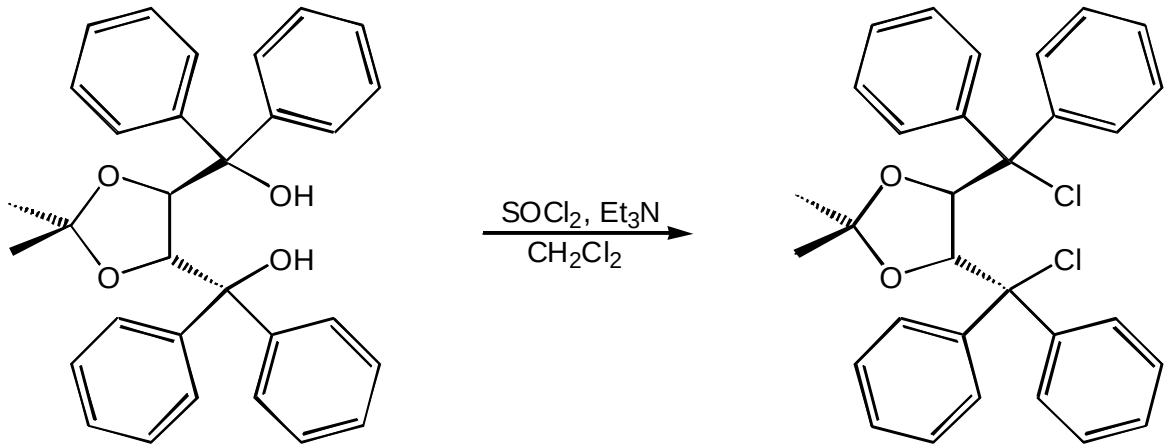
Nach dem mißlungenen Versuch mit dem Ferrocenyldiamin stellte sich die Frage, welche rein organischen C_2-symmetrischen Diamin-Liganden für die angestrebten Chelatkomplexe geeignet sind. Für diese Untersuchungen wurden kommerziell erhältliche, aber auch neu synthetisierte verwendet.

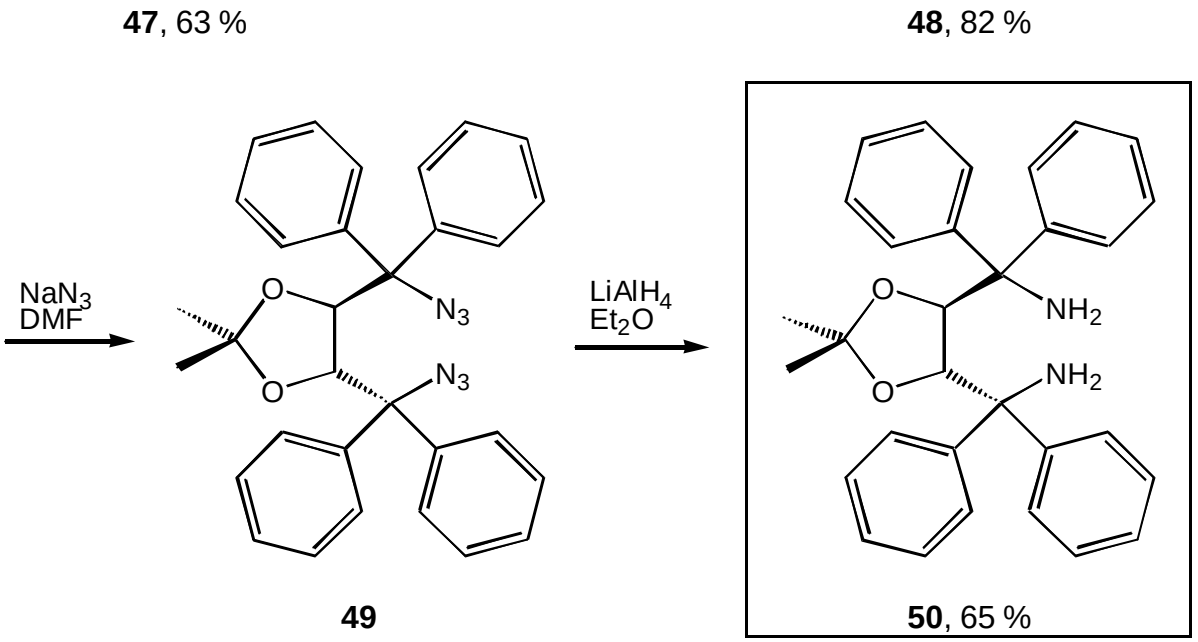
5.2.1 2,2-Dimethyl-*a*,*a*,*a'*,*a'*-tetraphenyl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanamin (TADDAMIN)

Das von *Seebach et al.* 1993 erstmals synthetisierte *a*,*a*,*a'*,*a'*-**T**etra**a**ryl(phenyl)-2,2-**d**imethyl-1,3-**d**ioxolan-4,5-dimethan-**amin** (TADDAMIN) **50**[67,68] schien geeignet. Die ursprüngliche Darstellung verlief, ausgehend vom natürlichen Weinsäuredimethylester **45**, in 5 Stufen (Gl. 41) über das Diazid **49**, welches isoliert wurde. Sie konnte später insofern verbessert werden, als daß, ausgehend vom Dichlorid **48**, das Diazid **49** *in situ* hergestellt und sofort reduziert wurde[69]. Durch diese Änderung wird ein Aufreinigungsschritt eingespart und der Umgang mit dem potentiell gefährlichen Azid in isolierter Form vermieden. Analog dieser Route wurde das TADDAMIN **50** mit einer Gesamtausbeute von 15 % hergestellt (Schema 7).



45 **46**, 72 %



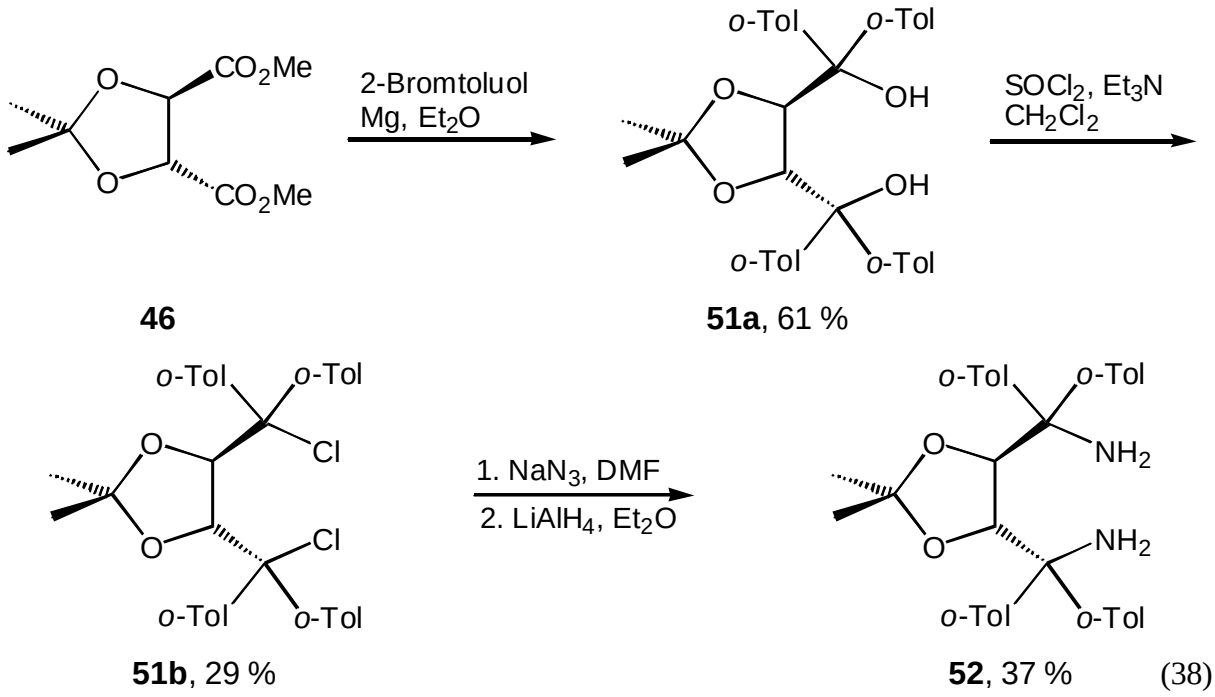


Schema 7: Synthese des (*S*,*S*)-TADDAMIN **50** aus dem Dimethylester der natürlichen Weinsäure nach *Seebach*[69]

Obwohl mittlerweile eine große Anzahl unterschiedlich substituierter TADDOL-Liganden existieren,[13] wurden keine weiteren TADDAMIN-Liganden publiziert.

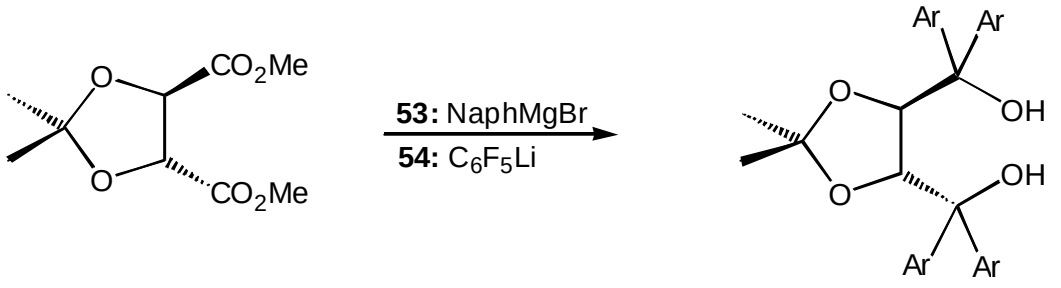
5.2.2 Synthese von TADDAMIN-Derivaten mit verschieden Arylgruppen

Da man sich von Komplexen mit raumfüllerenden Arylsubstituenten im Ligandregime eine verstärkte asymmetrische Induktion sowie bei Einsatz elektronenziehenderer Gruppen eine höhere Reaktivität versprach, war die Synthese verschiedener TADDAMIN-Derivate geplant. Die Anwendung der Syntheseroute von *Seebach*[69] für den *ortho*-tolyl-substituierten Liganden war erfolgreich (Gl.38). Ausgehend vom acetalgeschützten Dimethyltartat **46** wurde das Diol **51a** synthetisiert. Für diese Verbindung existiert keine Literaturvorschrift, sie ist jedoch bekannt.[70] In der beschriebenen Weise[69] wurde das Dichlorid **51b** und anachließend das *a*,*a*,*a'*,*a'*-**T**etra(*o*-**t**olyl)-2,2-**d**imethyl-1,3-**d**ioxolan-4,5-dimethan-**amin** (TTDDAMIN) **52** hergestellt. Die geringe Ausbeute (7 % gesamt) zeigt, daß bereits hier eine recht schlechte Reaktivität besteht.



(38)

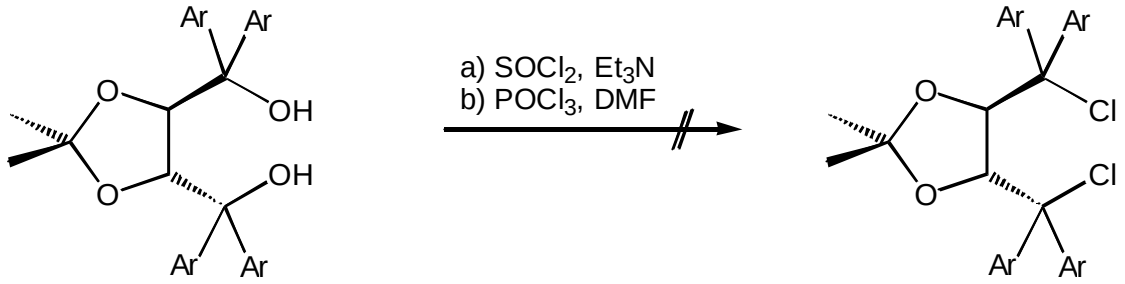
Die gleiche Reaktionsfolge wurde für die Einführung des Naphthyl- bzw. des Pentafluorphenylrestes getestet. Durch Grignardreaktion des acetalgeschützten Dimethyltartrates **46** mit β-Naphthylbromid[71] bzw. Brompentafluorbenzen[72] wurden die Diole **53** und **54** dargestellt (Gl.39).



(39)

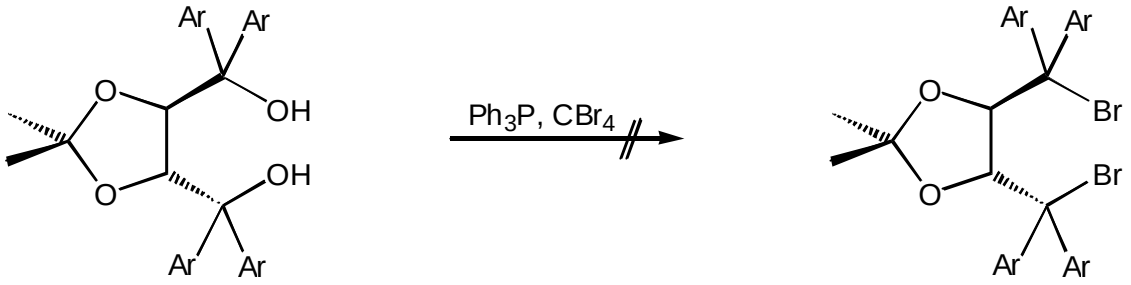
Nun wurde die Synthese der entsprechenden Dichloride in Angriff genommen. Die Chlorierung von Derivaten des TADDOLs ist bisher nicht bekannt.

Die Diole **53** und **54** wurden analog der Vorschrift von *Seebach*[69] der Chlorierung mit $SOCl_2/Et_3N$ unterworfen. Leider fand dabei, wie auch bei Einsatz von $POCl_3/DMF$[73], keine Substitution statt (Gl.40).



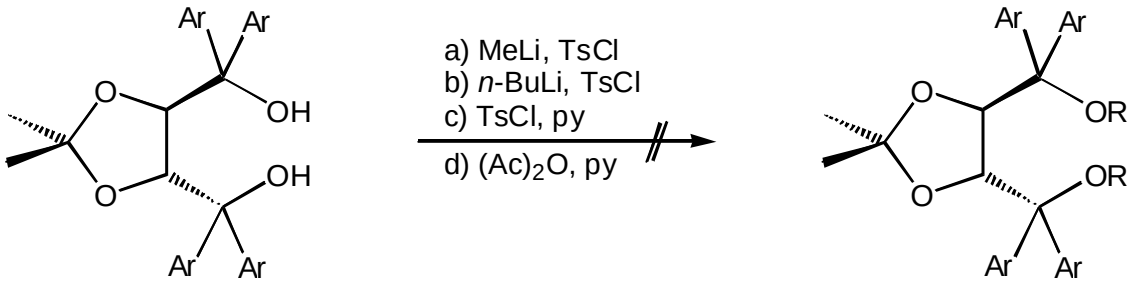
53, 54 (40)

Deswegen wurde eine Substitution durch die Bromid-Gruppe versucht. Auch diese Reaktion mit Ph_3P/CBr_4[74] war nicht erfolgreich (Gl.41). Hier wie auch in den obigen Experimenten wurde nur das Edukt reisoliert.



53, 54 (41)

Nachfolgend wurde versucht, mit einer Tosylat- bzw. Acetyl-Funktion eine leichtere Abgangsgruppe zu schaffen. Jedoch war auch diese Umsetzung nicht von Erfolg (Gl.42).



53, 54 R = Tosyl, Acyl

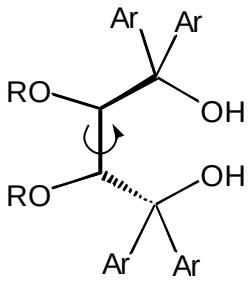
(42)

Damit lag auf der Hand, daß es sich bei diesen TADDOL-Derivaten um äußerst unreaktive Verbindungen handelt, was auf die raumfüllenden Arylsubstituenten und die damit verbundene Abschirmung der Hydroxyfunktionen zurückzuführen ist.

Das von *Seebach et al*. vorgestellte Syntheseprinzip für TADDAMIN[69] war für die Darstellung von Derivaten mit sterisch anspruchsvolleren Arylsubstituenten nicht erfolgreich.

Es war deshalb eine grundlegende Änderung der Synthesestrategie für neue TADDAMIN-Derivate notwendig. Dabei wurden zwei mögliche Varianten in Betracht gezogen:

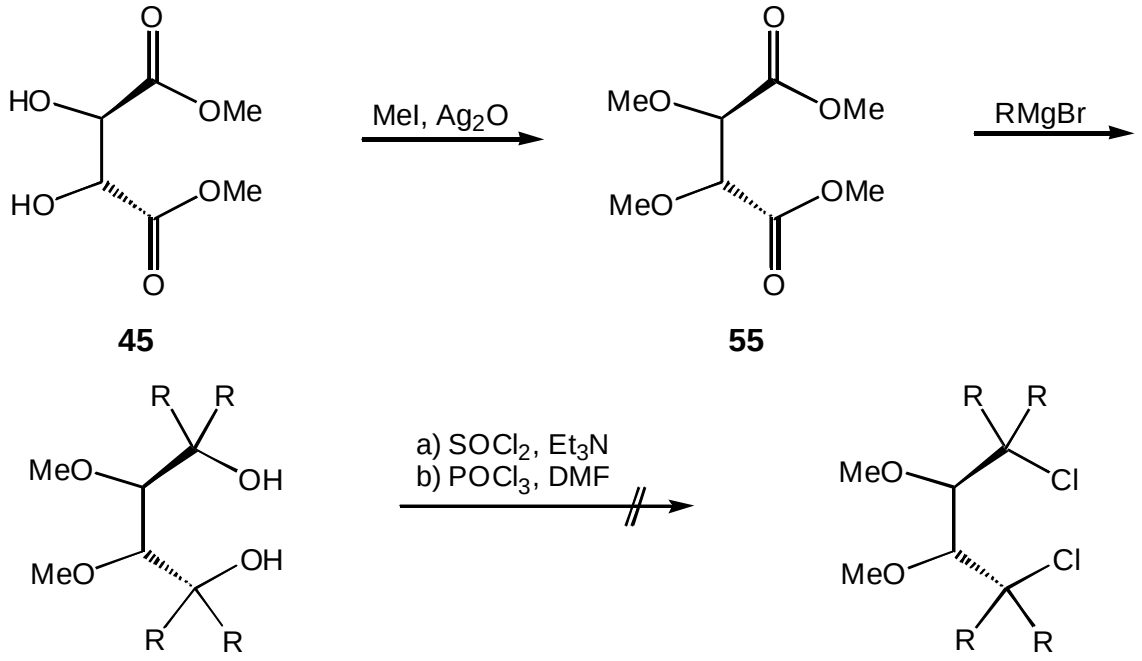
a) Verwendung von zwei getrennten Schutzgruppen für die Hydroxyfunktionen des Dimethyltartrates, welche die Drehung um die mittlere *C*-*C*-Achse und damit einen leichteren Angriff des Chlorierungsreagenzes ermöglichen:



b) Synthese des acetalgeschützten Dinitrils und nachfolgende Addition der entsprechenden lithiumorganischen Verbindungen.

Zu a)

Als Schutzgruppe wurde die Methoxygruppe gewählt. Diese 1915 erstmalig beschriebene Etherbildungsreaktion[75] wird durch Ag_2O katalysiert. Der Einsatz von kommerziell erhältlichem Ag_2O war nicht erfolgreich, weshalb der Katalysator frisch hergestellt wurde. Die so katalysierte Reaktion führte zum gewünschten methoxygeschützten Produkt. Da die Etherbildung original recht hohe Mengen an Ag_2O benötigt, und da die Synthese und Trocknung dessen aufwendig ist, wurde die Synthese insofern optimiert, als daß die eingesetzte Menge an Ag_2O auf die Hälfte reduziert werden konnte. Die nun folgende Grignard-Reaktion gelang mit β-Naphthylbromid und 9-Bromphenanthren als ausgewählte Substrate. Leider zeigten die nun folgenden Chlorierungsversuche mit den bereits genannten Chlorierungsmitteln keinen Erfolg (Gl.43).

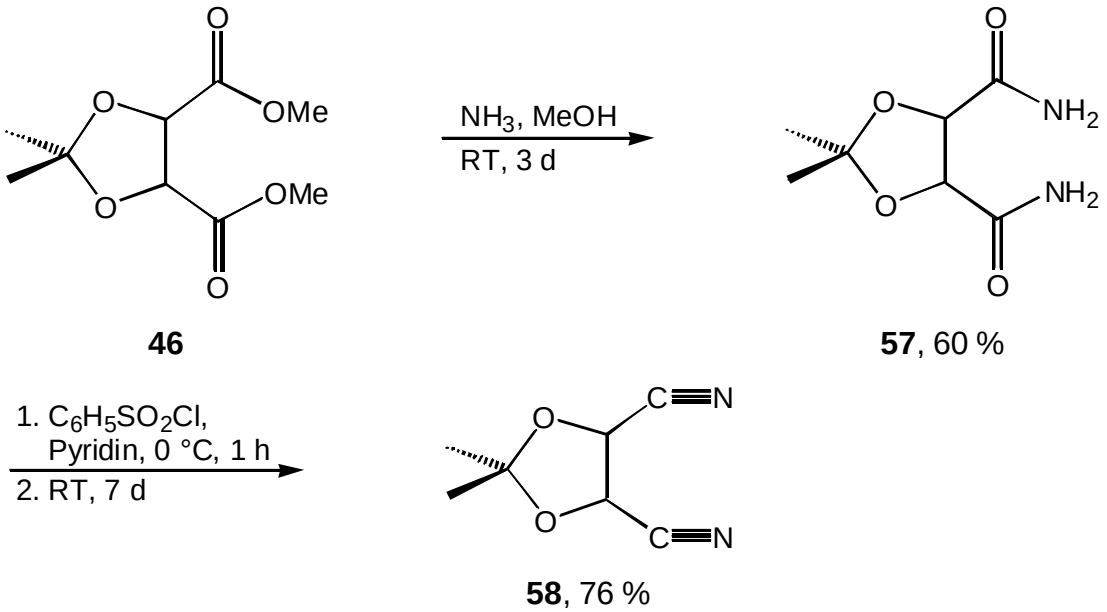


56a R = β-Naphthyl, (43)

56b R = 9-Phenanthrenyl

Zu b)

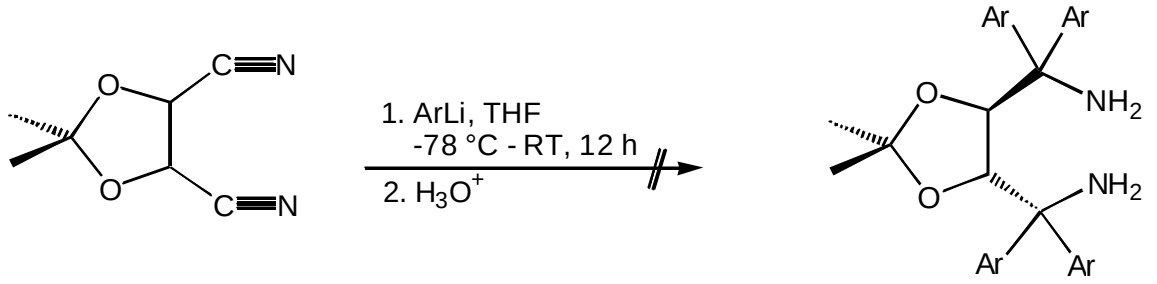
Ausgehend vom acetalgeschützten Dimethyltartrat **46** wurde nach bekannter Vorschrift[76] das Dinitril **58** hergestellt (Gl.44).



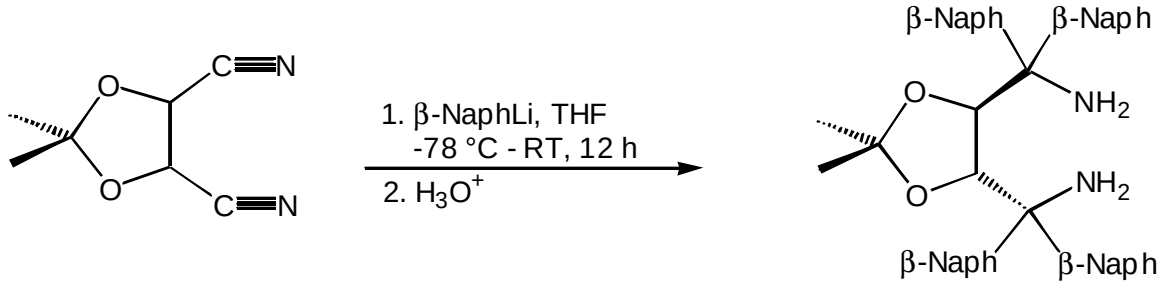
(44)

Durch zweifache Addition von Lithiumarylverbindungen an Alkylnitrile werden Diarylmethylamine erhalten.[77] Um die generelle Anwendbarkeit dieser Reaktion auf die Umsetzung von 2,2-Dimethyl-

1,3-dioxolan-4,5-dicarbonitril zu untersuchen, wurden Brommesitylen, Pentafluorbrombenzen, 9-Bromphenanthren und β-Naphthylbromid als sterisch und elektronisch recht verschiedenartige Substrate getestet, wobei jedoch nur letzteres zur Isolation des gewünschten Diamins führte (Gl.45,46).



58 Ar = Mesityl, Pentafluorphenyl, 9-Phenanthrenyl (45)

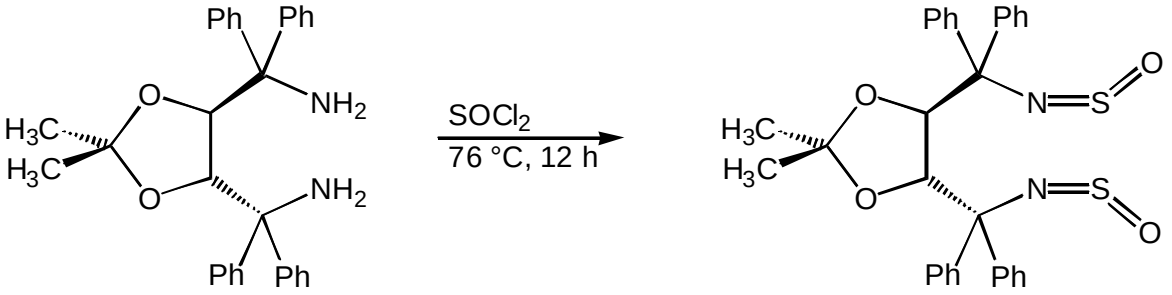


58 **59**, 42 % (46)

Obwohl auf diese Weise nur die Darstellung eines modifizierten TADDAMIN-Liganden gelang, konnte mit dieser, für TADDAMIN-Derivate neu entwickelten **Nitril-Route** ein Synthesemethode für auf herkömmliche Weise nicht zugängliche Diamine vorgestellt werden.

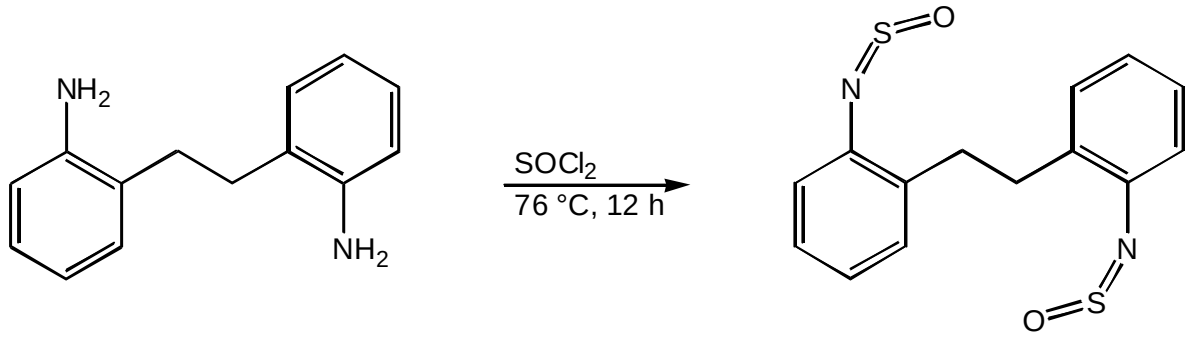
5.2.3 Synthese der Sulfinylamine

Da für die geplante Chromkomplex-Synthese sulfinylierte Diamine benötigt wurden, war diese Transformation eine nächste Aufgabe. Die Synthese von verschiedenen Sulfinylaminen[78] mit $SOCl_2$ ist seit längerer Zeit bekannt und führte auch für TADDAMIN mit recht guter Ausbeute (72 %) zum Bissulfinylamin **60** (Gl.47).



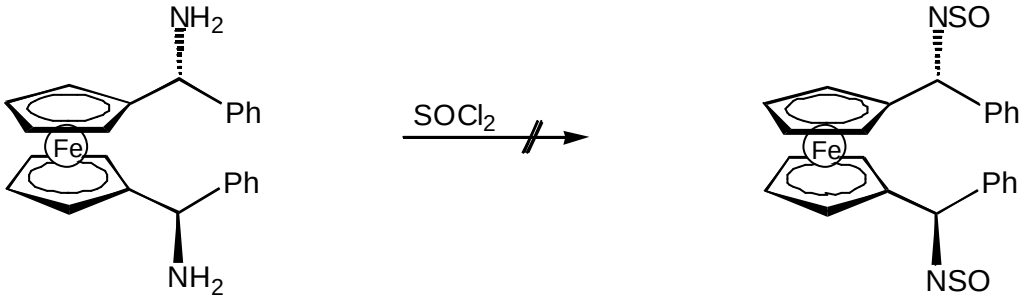
50 **60**, 72 % (47)

Die Umsetzung von Bibenzyl-2,2'-diyldiamin mit $SOCl_2$ zum Bibenzyl-2,2'-diyl-disulfinylamin **62** gelang mit einer guten Ausbeute von 54 % (Gl.48).



61 **62**, 54 % (48)

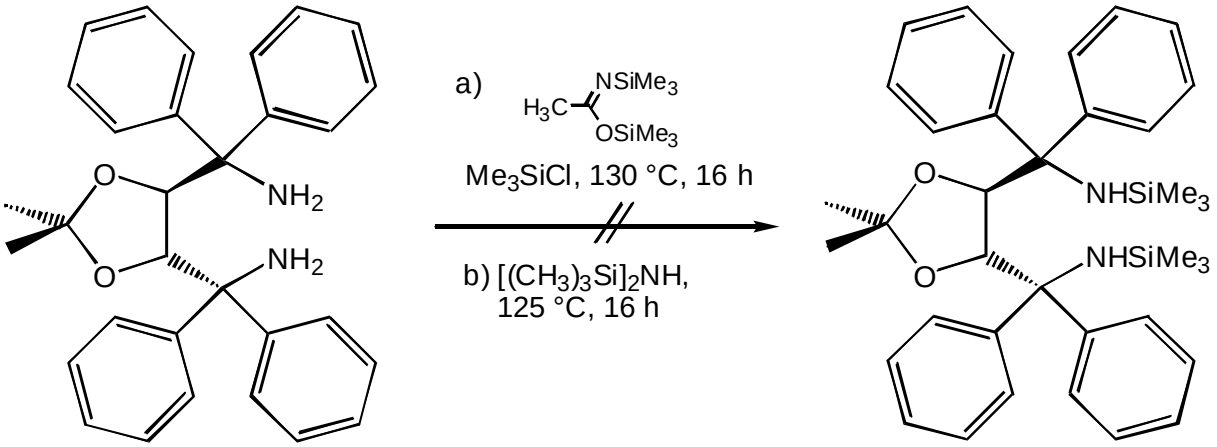
Auch die Möglichkeit der Sulfinylierung des (*R,R*)-1,1'-Bis(α-aminophenylmethyl)-ferrocens **43** wurde getestet (Gl.49). Nach Zugabe von $SOCl_2$ zu diesem Diamin färbte sich die Reaktionslösung jedoch sofort tief schwarz und konnte aufgrund paramagnetischer Anteile nicht NMR-spektroskopisch untersucht werden. Vermutlich fand auch hier eine Oxidation statt. Damit war dieses Bissulfinylamin für die später beschriebene metathetische Umsetzung zu Diimido-Komplexen nicht zugänglich.



43 (49)

5.2.4 Versuch der Darstellung des *N*-silylierten TADDAMIN

Als nächstes wurde untersucht, ob sich TADDAMIN **50** *N*-silylieren läßt. Sowohl die Reaktion mit Hexamethyldisilazan[79] als auch mit *N*,*O*-Bis-(trimethylsilyl)-acetamid[80], einem erfolgreichen Silylierungsreagenz, führte nicht zum gewünschten Produkt (Gl.50). In beiden Fällen wurde das Edukt reisoliert. Ursache dafür könnte die sterische Abschirmung der Aminogruppe durch die Phenylgruppen sein.



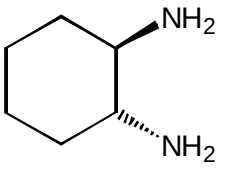
50 (50)

5.3 Komplexbildung mit verschiedenen chiralen Diaminen

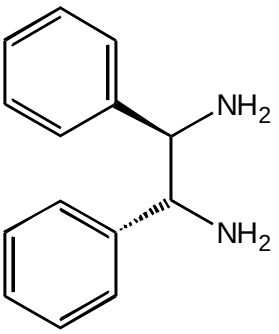
Da der Komplexbildungsversuch mit dem Ferrocenyldiamin **43** zu einer Redoxreaktion führte, wurden nun verschiedene, nicht redoxaktive aliphatische und aromatische Diamine getestet. Dabei wurden „Fünfring"- und „Siebenring"-Diamine verwendet.

5.3.1 „Fünfring"-Diamine

Die C_2-symmetrischen Diamine **63** und **64** bilden nach Koordination an ein Metall einen fünfgliedrigen Chelatring.

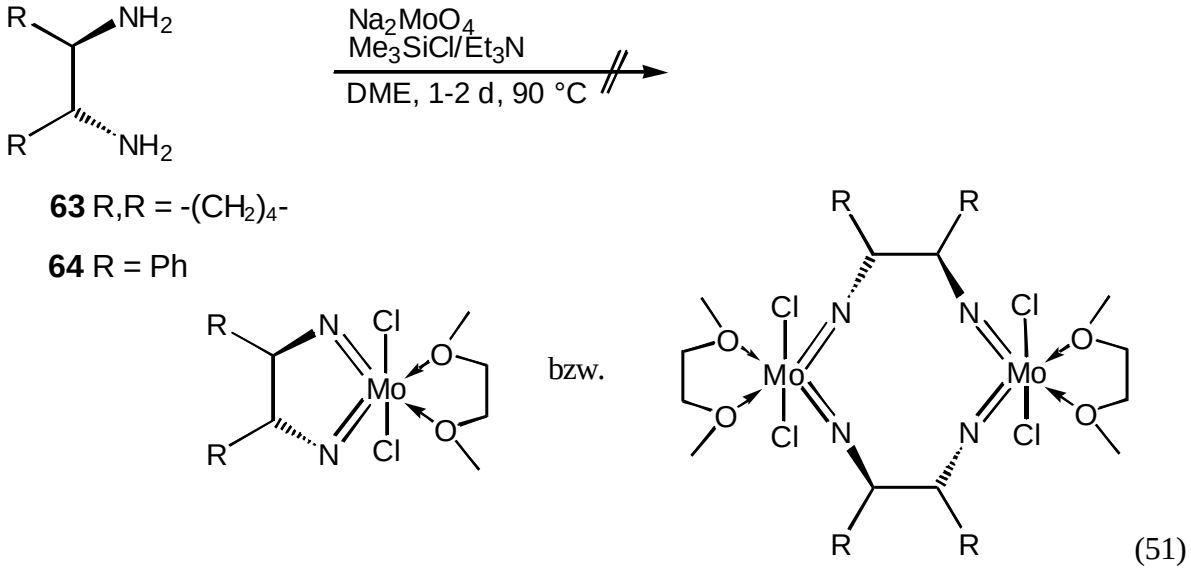


63



64

Für die Umsetzung der Liganden zu den entsprechenden Molybdänkomplexen bediente man sich der beschriebenen Methode nach *Gibson* (Gl.27b).[17b] Jedoch erwiesen sich **63** und **64** auch bei großem Überschuß von Me_3SiCl/Et_3N (20 eq) und längerer Reaktionsdauer als nicht geeignet für die Bildung entsprechender Chelatkomplexe (Gl. 51). Es wurden stets nicht charakterisierbare Produkte oder Produktgemische erhalten. Als Ursache dafür ist die zu große Ringspannung anzunehmen, welche bei der Ausbildung des Diimidochelatkomplexes zu einem stark gestauchten Winkel am Stickstoff (C-N=Mo) führt, der somit für eine Imidobindung zu klein ist.

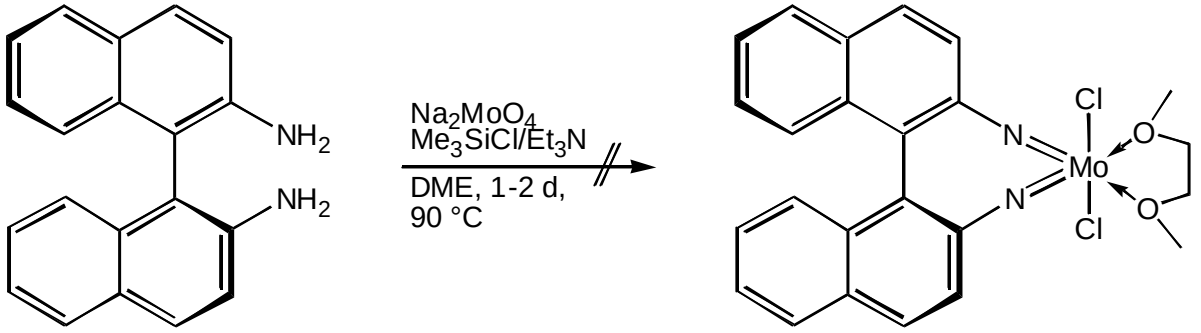


(51)

5.3.2 2,2'-Diamino-1,1'-binaphthyl

Neben den Versuchen mit den „Fünfring"-Diaminen **63** und **64** wurden ebenfalls C_2-symmetrische Diamine untersucht, welche bei Koordination an das Metallzentrum einen siebengliedrigen Chelatring bilden. 2,2'-Diamino-1,1'-binaphthyl **65**, welches erfolgreich als Ligand für viele asymmetrische

Katalysen genutzt wird, zeigte jedoch unter den gewählten Bedingungen nicht die gewünschte Reaktion mit Molybdän (Gl. 52).

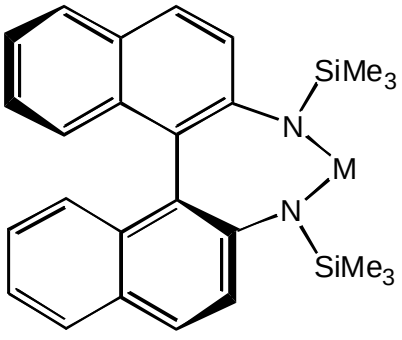


65 (52)

Zur gleichen Zeit publizierten auch *Gibson et al.* dieses negative Resultat:

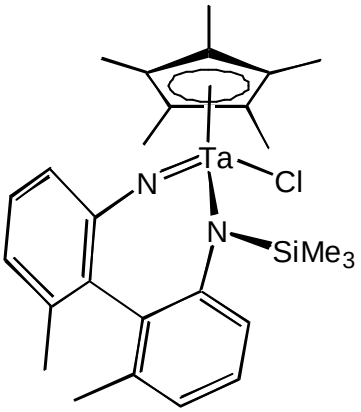
„In an attempt to synthesize an ansa-bis(imido)molybdenum complex with a seven-membered chelate ring containing four sp² C atoms, enantiomerically pure 2,2'-diamino-1,1'-binaphthyl was reacted under standard „one-pot" conditions with sodium molybdate in DME in the presence of triethylamine and chlorotrimethylsilane. However, only intractable material was obtained. Extensive variations of the reaction conditions did not prove successful."[33]

Grund dafür scheint die ungenügende Flexibilität des Liganden zu sein. Das Vorhandensein von vier sp^2-Kohlenstoffatomen im Ring verhindert die Bildung des Diimido-Chelatrings. Von *M. F. Lappert et al.* wurde die Synthese der Zinn- und Germanium-Binaphthyldiamido-Komplexe **66a** und **66b** beschrieben.[80] *T. D Tilley et al.* berichteten über die erfolgreiche Darstellung des Tantal-Imido-Amido-Komplexes **67**.[81]



66a M = Sn

66b M = Ge



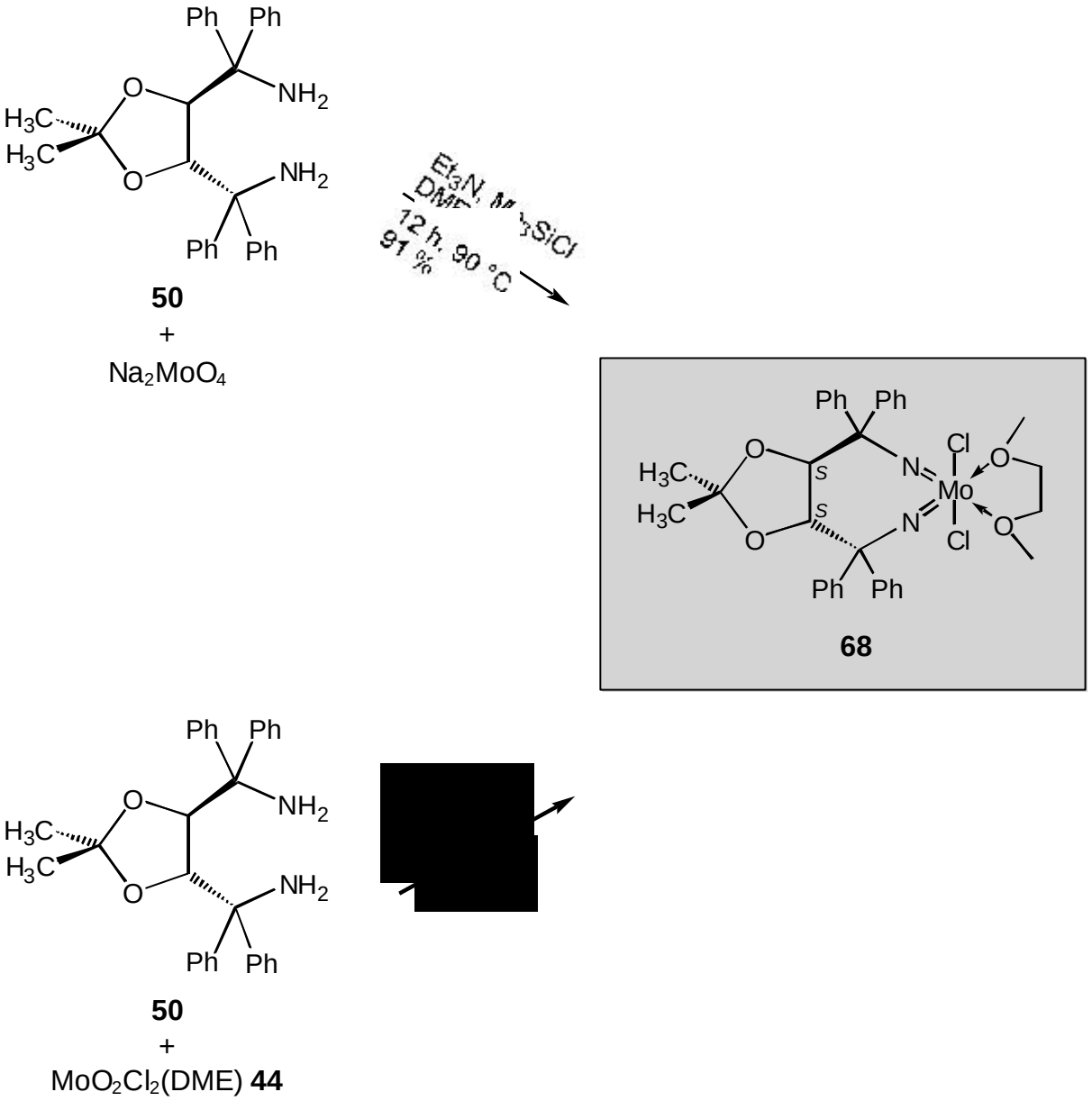
67

Die von *Gibson et al.*[33] dargelegten und die hier erhaltenen Ergebnisse zeigen, daß der Übergang zu Diimido-Chelatkomplexen mit diesem Liganden jedoch nicht möglich ist.

5.4 Komplexbildung mit TADDAMIN

5.4.1 Synthese von Mo(TADDAMINat)Cl_2(DME)

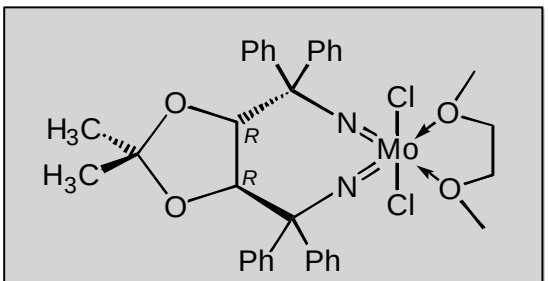
Für die Synthese des Molybdän-Diimido-Komplexes mit TADDAMIN **50** als Diimido-Chelatligand wurde ebenfalls auf die bewährte Reaktion von *Gibson*[17b] zurückgegriffen (Gl.27b). Nur durch Einsatz von Me_3SiCl und Et_3N im Überschuß (20 eq) war diese Methode erfolgreich (Schema 8). Bei Zugabe der für die Reaktion erforderlichen stöchiometrischen Menge dieser H_2O-absorbierenden Reagenzien war keine Umsetzung beobachtbar.



Schema 8: Synthese des Komplexes **68**

Die direkte Kondensation des TADDAMIN **50** mit MoO_2Cl_2(DME) **44**, welches ein Intermediat in der obigen Reaktion darstellt, war in einem Testversuch ebenfalls erfolgreich. Im Weiteren wurde diese Reaktion jedoch nicht verfolgt, da die Herstellung des Molybdänkomplexes **44** einen zusätzlichen Arbeitsgang bedeutet (Schema 8).

In Analogie zu dieser Reaktion wurde auch der enantiomere Komplex *ent*-**68** hergestellt.



***ent*-68**

Von dem Molybdänkomplex **68** wurden aus Toluol bei -30 °C Einkristalle erhalten. Die Kristallstruktur in Abbildung 3 zeigt eine verzerrt oktaedrische Koordination der Liganden, wobei die Chlorliganden in *trans*-Stellung zueinander positioniert sind. Die koordinierten Sauerstoffatome des DME und die Stickstoffatome des TADDAMINat-Liganden liegen in einer Ebene. Sehr schön erkennbar ist die C_2-Symmetrie des TADDAMINat-Liganden, welcher chelatisierend an das Molybdän gebunden ist. Die stereochemische Information wird dabei durch die Anordnung der Phenylsubstituenten in α-Position in die unmittelbare Nähe des Metallzentrums übertragen. Wie ein Paar Hände, welche eine Kugel umfassen, umhüllen sie das Molybdänatom. Der DME-Ligand zeigt aufgrund des gespannten Chelatrings eine Verdrehung gegen die N,N',O,O'-Ebene.

Der Vergleich mit dem isoelektronischen Titankomplex **69**,[82] welcher exakt das gleiche Ligandenregime aufweist, bestätigt das Isolobalkonzept. Sowohl vergleichbare Bindungslängen für Ti-O (1.74 / 1.77 Å) und Mo-N (1.74 / 1.74 Å) wie auch die fast identischen „Biß"-Winkel des TADDOLat-Liganden (O-Ti-O 98.6 °) bzw. TADDAMINat-Liganden (N-Mo-N 99.52(13) °) spiegeln den gleichartigen 1σ-, 2π-Bindungsmodus dieser beiden Liganden wieder (Tab.6).

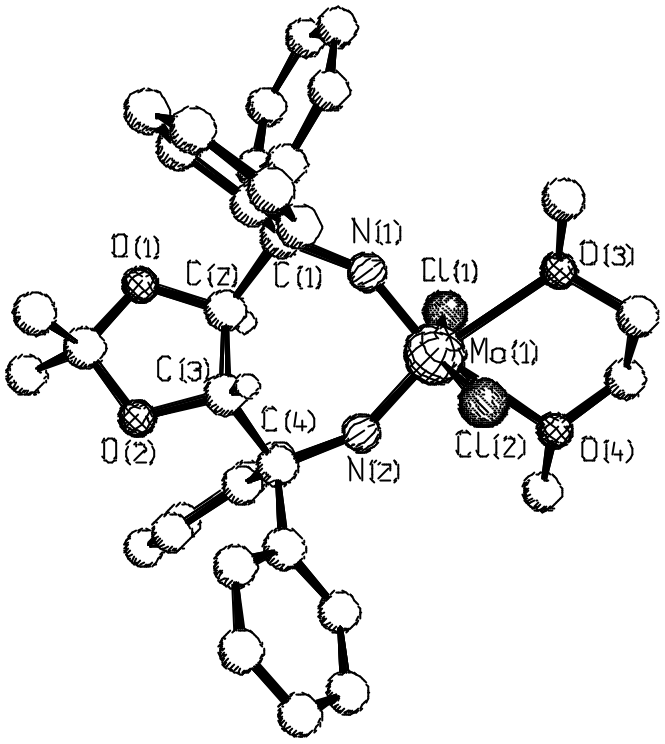


Abb. 3: Kristallstruktur von Mo(TADDAMINat)Cl_2(DME) **68** - Toluol ist der Übersichtlichkeit wegen weggelassen

Tab. 5: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) für Mo(TADDAMINat)Cl_2(DME) **68**

Mo(1)-N(1)	173.7(2)	N(2)-Mo(1)-Cl(2)	95.40(10)
Mo(1)-N(2)	173.9(3)	N(1)-Mo(1)-Cl(1)	95.64(12)
Mo(1)-O(3)	236.6(2)	N(2)-Mo(1)-Cl(1)	98.42(10)
Mo(1)-O(4)	238.0(2)	O(3)-Mo(1)-Cl(2)	80.24(7)
Mo(1)-Cl(2)	240.0(1)	O(4)-Mo(1)-Cl(2)	80.82(7)
Mo(1)-Cl(1)	240.7(1)	O(3)-Mo(1)-Cl(1)	82.49(7)
N(1)-C(1)	145.8(4)	O(4)-Mo(1)-Cl(1)	80.67(7)
N(2)-C(4)	145.6(5)	Cl(2)-Mo(1)-Cl(1)	158.23(4)
		C(1)-N(1)-Mo(1)	148.7(2)
N(1)-Mo(1)-N(2)	99.52(13)	C(4)-N(2)-Mo(1)	148.7(2)
O(3)-Mo(1)-O(4)	68.91(9)	N(1)-C(1)-C(2)	105.0(2)
N(1)-Mo(1)-Cl(2)	98.57(11)	N(2)-C(4)-C(3)	105.7(2)

Abbildung 4, in welcher die Komplexe entlang der DME-Mo- bzw. DME-Ti-Achse betrachtet werden, verdeutlicht diese Tatsache. Der interplanare Winkel im Titan-Komplex **69** zwischen der Dioxolan-Ebene (O(3),C(3),C(4),O(4)) und der Äquatorialebene des Zentralatoms (Ti(1),O(1),O(2),O(3),O(4), least-square planes) beträgt 40.58 °. Der interplanare Winkel im Molybdän-Komplex 68 zwischen der Dioxolan-Ebene (O(1),C(1),C(2),O(2)) und der Äquatorialebene des Zentralatoms Mo (Mo(1),N(1),N(2),O(1),O(2), least-spuare planes) beträgt 42.45 °. Der Ligand im Molybdänkomplex ist damit nur sehr geringfügig mehr verdrillt ist als im Titankomplex.

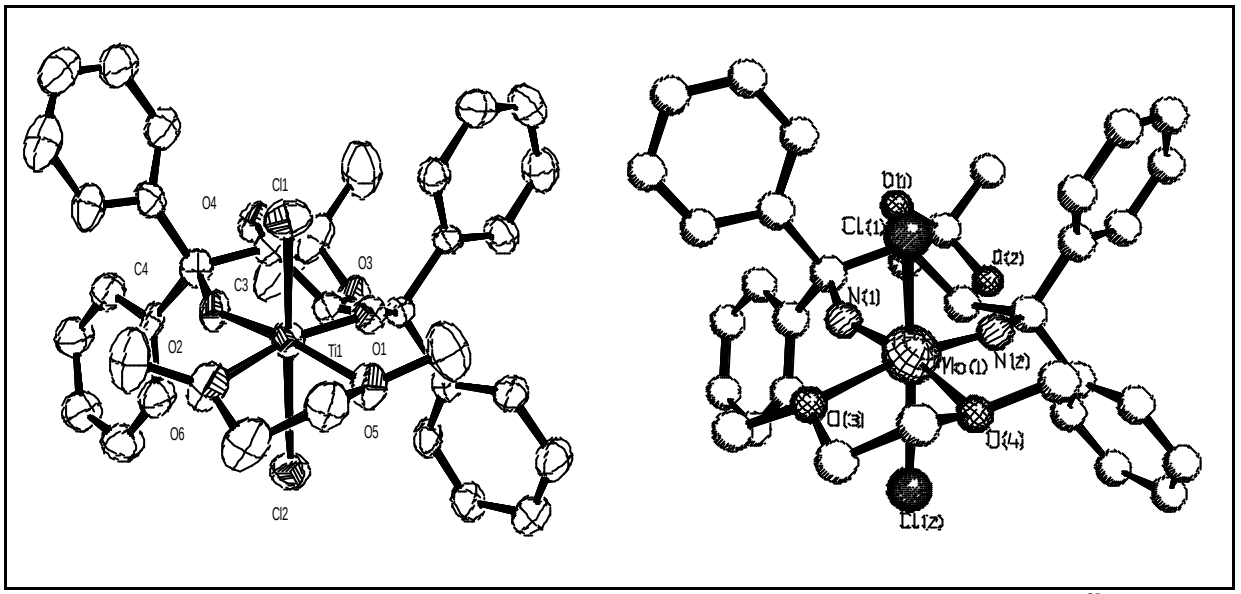
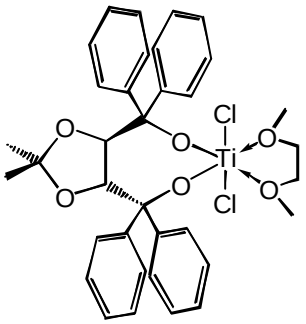
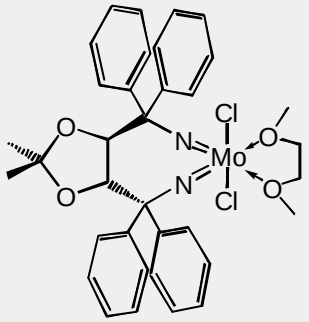
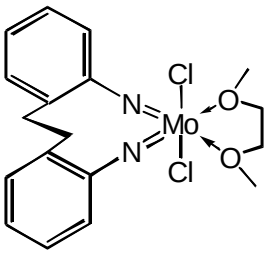


Abb. 4: Vergleich der Kristallstrukturen der isoelektronischen Komplexe Ti(TADDOLat)Cl_2(DME) **69**[82] (links) und Mo(TADDAMINat)Cl_2(DME) **68** (rechts) - Darstellung aus Richtung des DME-Liganden

Vergleicht man die Strukturdaten des neu erhaltenen Molybdän-Chelatkomplexes **68** mit denen des Komplexes **34**, so sind die Mo-N-Bindungslängen fast identisch, die Winkel im Chelatring sind jedoch wesentlich größer, was auf den in **34** vorliegenden 9-Ring zurückzuführen ist (Tab.6).

Tab. 6: Vergleich von Bindungslängen und winkel der Komplexe **68**, **69** und **34**

Ti TADDOL*ato*(2-) 69[82]	**Mo TADDAMIN*ato* (4-) 68**	**Mo-bibenzyl-2,2'-yl-diimido 34**[33]
		
Ti⇌O 175.2(5) / 176.5(5) pm	Mo⇌N 173.7(2) / 173.9(3) pm	Mo⇌N 174.7(2) / 175.4(2) pm
Ti-O-C 145.95 / 147.64 °	Mo-N-C 148.7(2) / 148.7(2) °	Mo-N-C 168.02(14) / 165.04(14) °
O-Ti-O 98.6(2) °	N-Mo-N 99.52(13) °	N-Mo-N 107.13(7) °

Mit der Charakterisierung von Mo(TADDAMINat)Cl_2(DME) **68** war die Synthese des *ersten chiralen Diimido-Chelatkomplexes* gelungen.

Im folgenden soll auf einige Besonderheiten dieser Verbindung eingegangen werden.

5.4.2 Austausch des Dimethoxyethans am Komplex

Bei der ^{1}H-NMR-spektroskopischen Analyse von Mo(TADDAMINat)Cl_2(DME) **68** zeigten sich im Bereich von 3.6-4.2 ppm, der Region der DME-Signale, sehr breite Signale. Integration dieser ergab, verglichen mit den Signalen des TADDAMIN-Liganden, 1.2 Äquivalente. Auch das Trocknen im Hochvakuum (10^{-5} mbar) brachte keine Veränderung. Fügte man DME hinzu, so wurden die „Berge“ größer, zu keiner Zeit war das Vorliegen diskreter Signale für nicht koordiniertes DME detektierbar. Auf Grund dessen wurde der Komplex einem vt-^{1}H-NMR-Experiment unterworfen. Die erhaltenen Spektren sind in der folgenden Abbildung 5 dargestellt.

Bei Betrachtung der temperaturabhängigen Spektrenfolge wird klar, welcher Prozeß am Metallzentrum abläuft. Bei 213 K sind diskrete Signale für am Mo-Zentrum koordiniertes und freies, in Lösung befindliches DME erkennbar. Die Signale für koordiniertes DME sind einem Singulett bei 3.84 ppm für die Methylgruppen und zwei Pseudodupletts für die diastereotopen Protonen der Methylengruppen bei 3.76 bzw. 4.02 ppm zuzuordnen. Alle diese Signale sind bereits leicht verbreitert, was auf eine geringfügige Dynamik des Liganden hindeutet. Die Signale für freies DME bei 3.46 und 3.61 ppm stimmen mit den Referenzdaten dieses Liganden sehr gut überein. Die Schärfe dieser Signale zeigt, daß bei dieser Temperatur deutlich zwischen freiem Liganden und koordiniertem DME unterschieden werden kann. Die Situation ändert sich beim Übergang zu höheren Temperaturen. Die Verbreiterung aller Signale deutet auf eine starke Fluktuation des gebundenen Liganden und die Annäherung des freien DME an das Metall hin. Bei 283 K ist der Austausch perfekt. Die Signale des freien DME koaleszieren mit denen des koordinierten DME. Ab 60 °C erscheinen wieder diskrete Signale, welche den Charakter des koordinierten Liganden tragen, das freie DME jedoch enthalten. Das bedeutet, daß bereits bei 60 °C ein so schneller Austausch bezüglich der NMR-Zeitskala stattfindet, daß sich der Ligand in einem zeitlichen Mittel zwischen koordiniertem und frei in Lösung vorkommenden Zustand befindet.

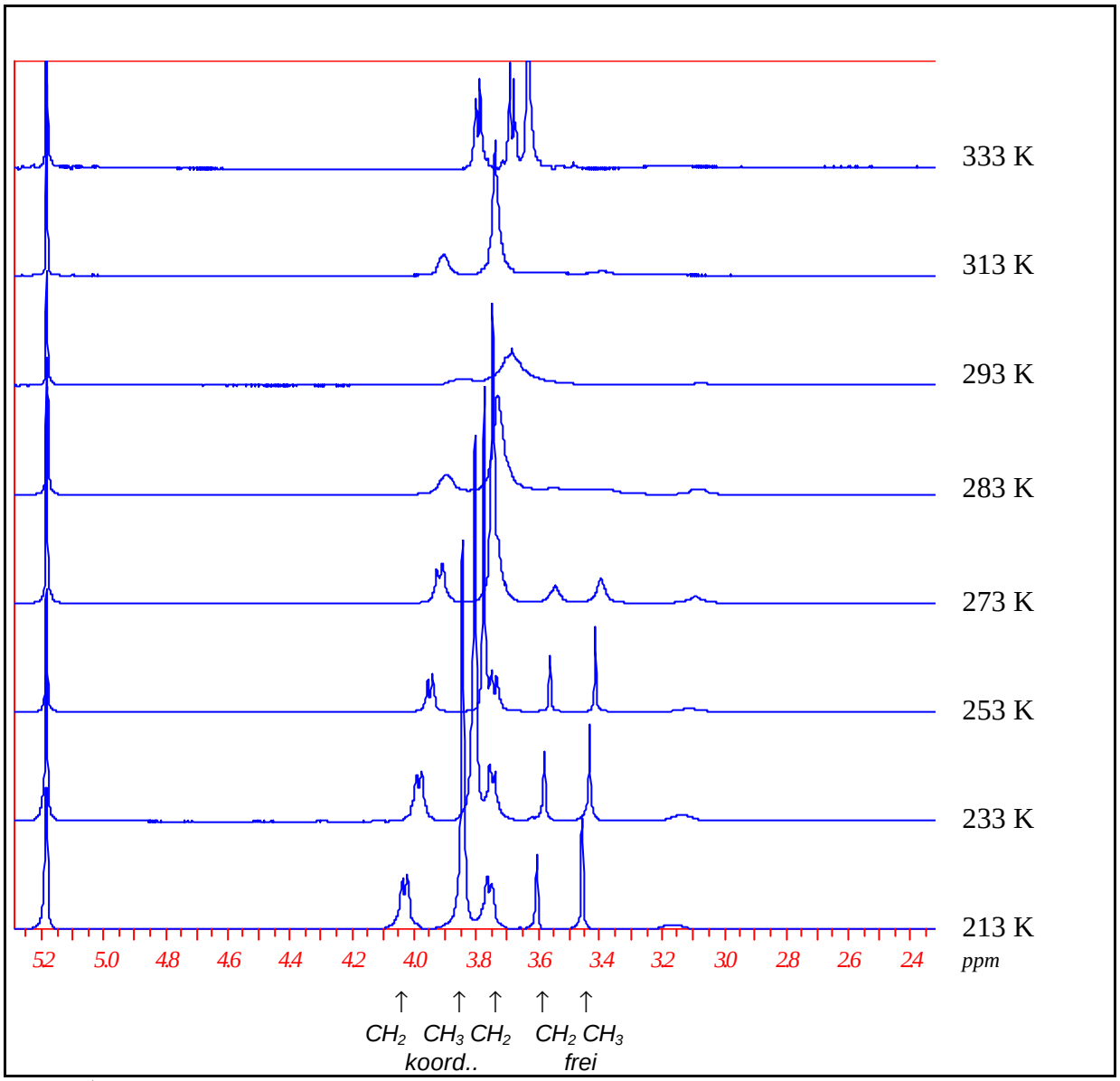


Abb. 5: ^{1}H-NMR-Signale des freien und koordinierten DME am Komplexes **68** von 213 K - 333 K

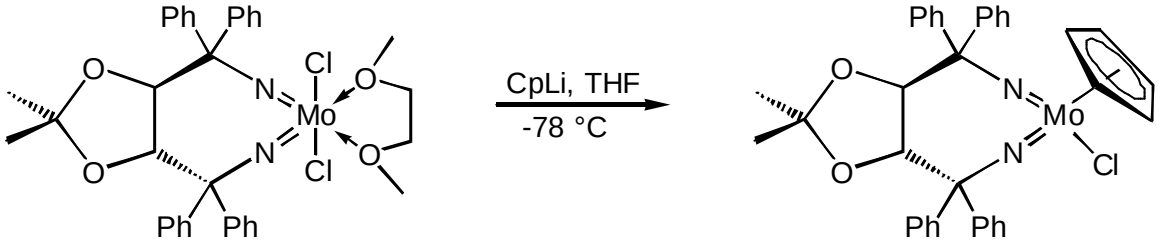
Die Wiederholung des Experimentes nach Zugabe von einem bzw. zwei Äquivalenten DME zur NMR-Probenlösung resultierte in der gleichen Beobachtung. Es findet ein reger Austausch zwischen den koordinierten und allen freien DME-Molekülen statt.

Dieses Ergebnis war Grund zur Annahme, daß der Molybdänkomplex trotz des Chelatcharakters des DME-Liganden in der Lage ist, freie Koordinationsstellen zur Substratbindung und -aktivierung anzubieten, was Voraussetzung für eine erfolgreiche Lewissäure-Aktivität in der Katalyse ist.

Nachfolgend wurden einige Untersuchungen zur Reaktivität des Mo(TADDAMINat)-Cl_2(DME) **68** unternommen.

5.4.3 Cl/Cp-Substitution

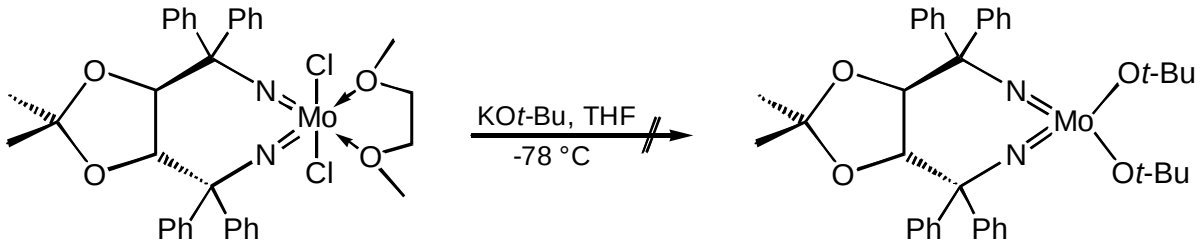
Der Austausch von Chlor- gegen den Cyclopentadienyl-Substituenten an M(VI)-Imido-Komplexen wurde erstmals von *J. Sundermeyer* vorgestellt.[83] Er zeigte, daß am Komplex befindliche Coliganden, wie Pyridin, durch diese Substitution verdrängt werden. Nachdem auch über die erfolgreiche Cl-Cp-Substitution an Komplex **34** [33] berichtet wurde, war interessant, wie sich das chirale 7-Ring-Analogon **68** in dieser Reaktion verhält. Die Umsetzung des Komplexes mit Cyclopentadienyllithium ergab mit 78 % Ausbeute einen gelben Feststoff, welcher kein DME mehr enthielt (Gl.53a). Die ^{1}H-NMR- und ^{13}C-NMR-Spektren dieses Komplexes enthalten jeweils ein Signal für Cp^{-}. Das spricht für eine η^5-Koordination und eine freie Rotation des Cp-Liganden um die C_5-Achse. Die ^{1}H-NMR-Signale der ursprünglich enantiotopen CH-Protonen des TADDAMIN-Liganden bestehen jetzt, wie für den C_1-symmetrischen Komplex **70** erwartet, aus zwei Dupletts für zwei diastereotope Protonen mit einer Kopplungskonstanten J = 7.7 Hz.



68 **70**, 78 % (53a)

5.4.4 Cl/*tert*-Butyloxy-Substitution

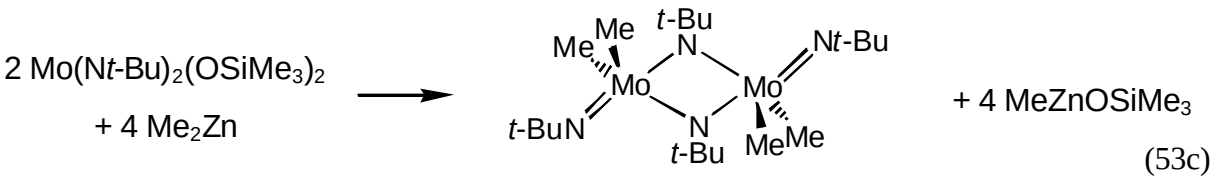
Die Substitution der Chloratome gegen *tert*-Butoxylat-Gruppen war nicht erfolgreich. Bei der Reaktion von Komplex **68** mit KO*t*-Bu war keine Umsetzung beobachtbar (Gl.53b). Es wurde lediglich der Edukt-Komplex reisoliert. Dies ist insofern überraschend, daß am vergleichbaren Komplex Mo{$(CH_2)_2$(2-$C_6H_4N)_2$}Cl_2(DME) **34** diese Substitution gelang.[33] Die raumerfüllenden Phenylgruppen in der Nähe des Metallzentrums könnten die Ursache dafür sein.



68 (53b)

5.4.5 Cl/Me-Substitution

Den ersten Molybdän-Imido-Alkylkomplex [Mo(N*t*-Bu)$_2$Me$_2$] stellten 1980 *Nugent* und *Harlow* vor[84]. Dieser wurde durch die Substitution der Silyloxy-Gruppen unter Einsatz von Dimethylzink erhalten und lag als imidoverbrücktes Dimer vor (Gl. 53c).

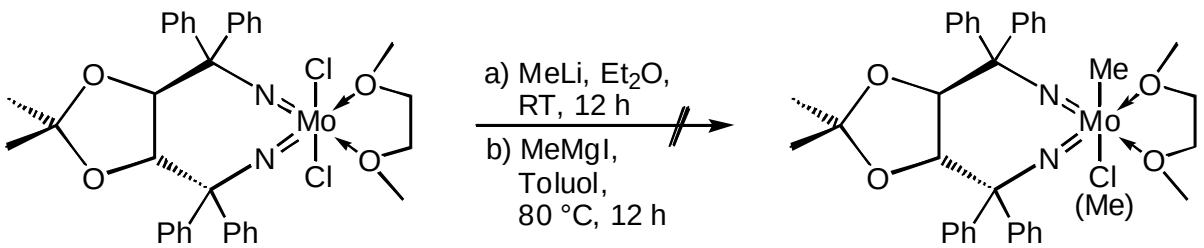


(53c)

Später gelang *Gibson et al*. die Synthese des *N*-Aryl-Analogons welches jedoch monomer vorlag. Die Synthese erfolgte über einen Chlor-Methyl-Austausch mit MgMeBr (Gl.53d).

(53d)

Bezogen auf den hier synthetisierten Molybdänkomplex **68** war nun das Verhalten gegenüber Methylierungsreagenzien von Interesse. Der *nucleophile Angriff* bei Einsatz von Methyllithium bzw. Methylmagnesiumiodid resultierte jedoch nicht in dem mono- bzw. bismethylierten Komplex. Es war keinerlei Umsetzung zu beobachten (Gl.54).



68 (54)

Deshalb wurde nun der *elektrophile Angriff* am Chloroliganden untersucht. Dafür wurde eine Testreaktion mit MAO unternommen. Diese Reaktion ist besonders bezüglich der Polymerisationskatalyse von Interesse. In der Vergangenheit gab es zahlreiche Bemühungen, dem Mechanismus der metathetischen Polymerisation mit MAO-aktivierten Diimido-Komplexen auf die Spur zu kommen. Leider ist bis heute die Struktur der wirklich aktiven Spezies nicht bekannt. Unser System wurde deshalb der Reaktion mit Methylalumoxan (MAO) unterzogen und dabei NMR-spektroskopisch verfolgt (Abb.6), was im folgenden diskutiert werden soll.

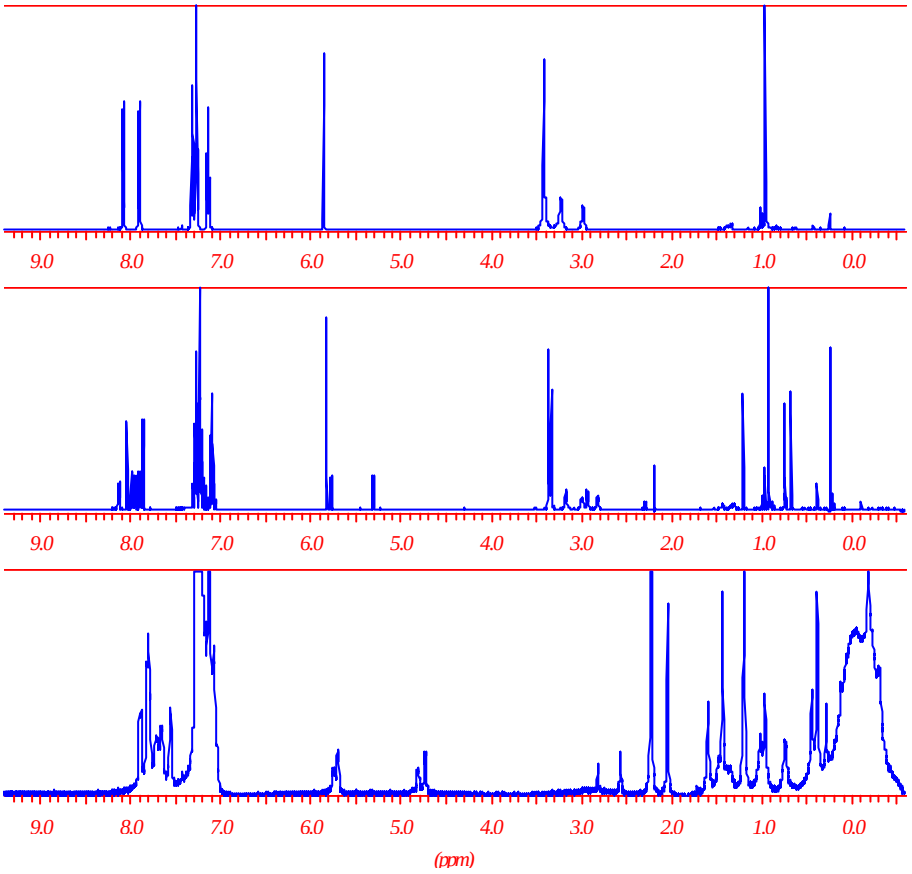
In einem ^{1}H-NMR-Experiment wurde Komplex **68** in C_6D_6 gelöst und ^{1}H-NMR-spektroskopisch analysiert. Darauffolgend wurden 5 Äquivalente MAO (als Feststoff isoliert) zu dieser Lösung gegeben, welche nach 12 h Reaktionszeit bei RT wiederum ^{1}H-NMR-spektroskopisch untersucht wurde. Nach wie vor sind die Signale des Komplexes **68** stark dominierend, bei genauerer Betrachtung sind jedoch einige neue Signale schwacher Intensität erkennbar. Zusätzlich zum Signal der enantiotopen Protonen bei 5.82 ppm findet man jetzt bei 5.31 und 5.77 ppm zwei Dupletts im Verhältnis 1.0 : 0.9 (Singulett: Dubletts gesamt), welche auf das Vorliegen zweier diastereo- oder regioisotopen Protonen hindeutet.

Ursache dafür kann zum einen der Austausch eines Chloro-Liganden durch eine Methylgruppe, zum anderen die Umwandlung einer Imido-Funktion zur Amido- oder freien Aminofunktion durch die Lewis-Säure sein. In beiden Fällen resultiert eine NMR-spektroskopische Unterscheidung dieser beiden diastereotopen Protonen. Die Kopplungskonstante von 7.6 Hz deutet auf erstgenannte Ursache hin.

Weiterhin fallen die bedeutend schärferen Signale des DME-Liganden auf. Da jegliches freie DME von der starken Lewissäure MAO abgefangen wird, sollte nun kein Tauschpartner mehr zur Verfügung stehen, was einen diskreten Signalsatz für das koordinierte DME zur Folge hat. Die Integration der DME-Signale ergab exakt 1.9 Äquivalente DME, welche aus dem Orginalsatz und einem zweiten Signalsatz für den methylsubstituierten Komplex bestehen.

Nach Zugabe von 20 Äquivalenten MAO ist nochmal eine deutliche Veränderung des Signalsatzes zu beobachten. Das CH-Singulettsignal des ursprünglichen Komplexes ist vollkommen verschwunden. Jetzt liegen neben den zwei beschriebenen Dubletts, welche aufgrund des DME-Verlustes eine

weitere Verschiebung (4.73 bzw. 5.70 ppm) erfahren haben, zwei breite Singuletts bei 4.81 bzw. 5.75 ppm vor, die jedoch nicht zugeordnet werden können.



a) Komplex **68** in C_6D_6

b) Komplex **68** in C_6D_6 nach Zugabe von 5 eq MAO

c) Komplex **68** in C_6D_6 nach Zugabe von 20 eq MAO

Abb. 6: ^{1}H-NMR-Experiment: Zugabe von MAO zu Komplex **68**

Leider wurden keine röntgenfähigen Kristalle des methylierten Diimido-Komplexes erhalten, und auch die fraktionierte Kristallisation zur Isolation dessen gelang nicht.

Die Reaktion des Komplexes **68** mit Me_3Al ergab analoge Ergebnisse, jedoch war auch hier eine Isolation des Produktes nicht möglich.

Trotz der noch nicht vollständig geklärten Struktur des Komplexes, welcher bei der Reaktion von Mo(TADDAMINat)Cl_2(DME) **68** mit MAO entsteht, sind die erhaltenen Ergebnisse ein weiterer Schritt zur Aufklärung des Aktivierungsmechanismus beim Einsatz von MAO oder Me_3Al als Cokatalysatoren für die Imidokomplex-katalysierte Polymerisation.

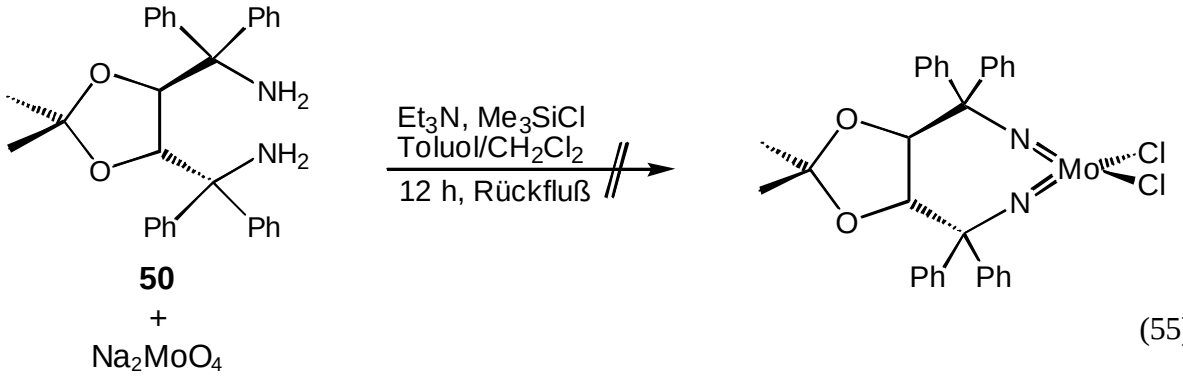
5.4.6 Synthese des DME-freien Komplexes Mo(TADDAMINat)Cl_2

Die Synthese des DME-freien Komplexes war von großem Interesse, da die freie Lewis-Säure eine erheblich höhere Aktivität in den beabsichtigten Katalysereaktionen besitzen sollte. Als Synthesestrategien boten sich zwei Alternativen an:

1. Verwendung eines nichtkoordinierenden Lösungsmittels
2. Verwendung eines schwach koordinierenden Lösungsmittels, welches sich nach Komplexbildung entfernen läßt

Route 1

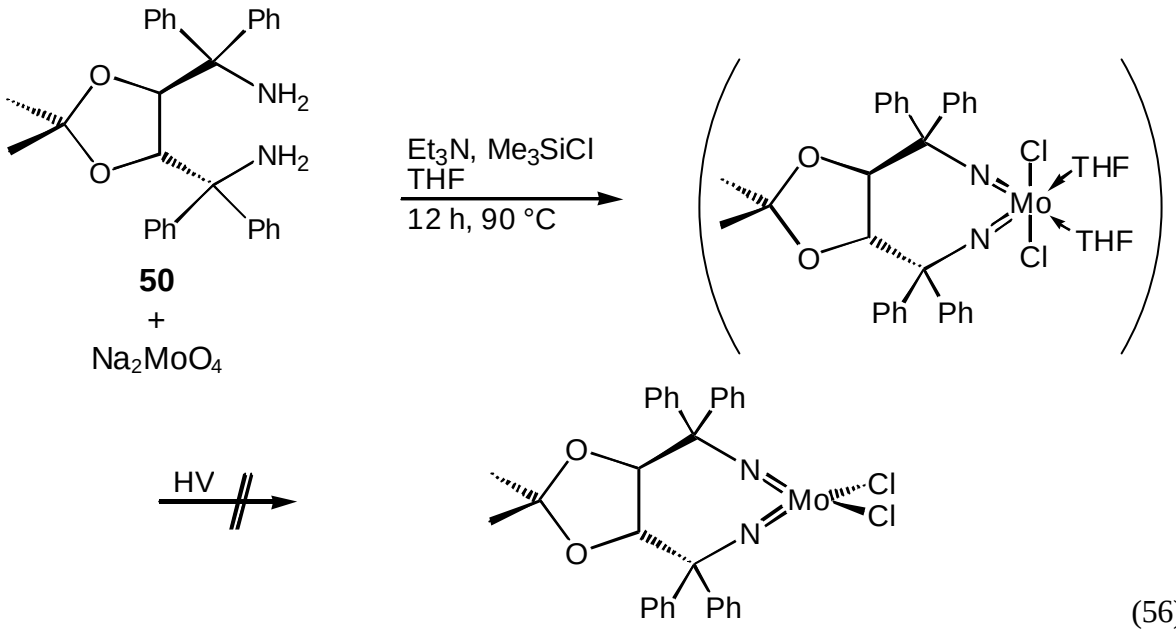
Als nichtkoordinierende Lösungsmittel wurden Toluol und Dichlormethan für die Reaktion verwendet. Leider konnte das gewünschte Produkt nicht erhalten werden (Gl.55). Daraus folgt, daß für eine erfolgreiche Diimido-Komplexsynthese, ausgehend von Na_2MoO_4, ein koordinierender und damit unterstützender Ligand unbedingt notwendig ist.



(55)

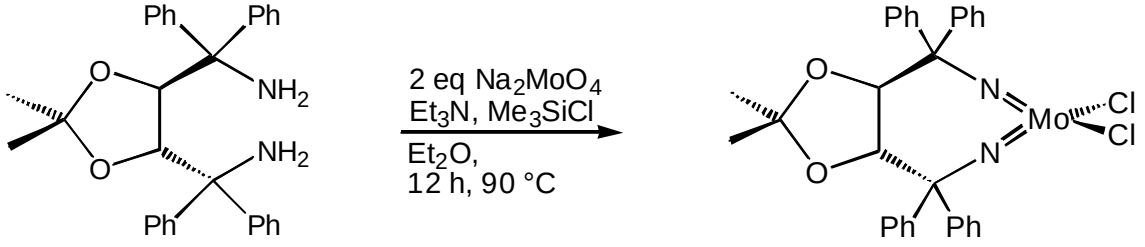
Route 2

Von den koordinierenden, aprotischen Lösungsmitteln wurden THF und Ether, welche nicht chelatartig binden, ausgewählt. Die Reaktion in THF gelang, es wurde jedoch ein Produktgemisch erhalten, welches sich nicht vollständig charakterisieren ließ. Der Versuch, das THF zu entfernen und damit eventuell zu einem charakterisierbaren (THF-freien) Komplex zu gelangen mißlang auch bei hohem Vakuum (10^{-5} mmbar). Die Erhöhung der Temperatur auf 100 °C resultierte in einer Zersetzung (Gl.56).



(56)

Im folgenden wurde Diethylether verwendet. Bei Verwendung der stöchiometrischen Menge an Na_2MoO_4 war hier jedoch nur unvollständige Umsetzung zu beobachten. Der dabei erhaltene ^{1}H-NMR-Satz enthielt sowohl die Eduktsignale als auch einen Signalsatz einer C_1-symmetrischen Verbindung. Dies deutet auf eine unvollständige bzw. asymmetrische Koordination hin. Deshalb wurde die Reaktion mit zwei Äquivalenten Na_2MoO_4 durchgeführt. Hierbei erhielt man eine vollständige Umsetzung (Gl.57). Die Ursache für dieses Phänomen ist bislang ungeklärt. Der dabei entstandene Komplex enthielt schon nach Entfernung des Lösungsmittels im leichten Vakuum (10^{-2} mbar) keinen Et_2O-Liganden mehr.



50 **71**, 69 % (57)

Leider gelang es im Rahmen dieser Arbeit nicht, röntgenfähige Kristalle von Komplex **71** zu erhalten. Das massenspektroskopisch erhaltene Isotopenmuster (APCI neg., CH_3CN) des Molpeaks stimmt jedoch relativ gut mit dem kalkulierten überein (Abb.7).

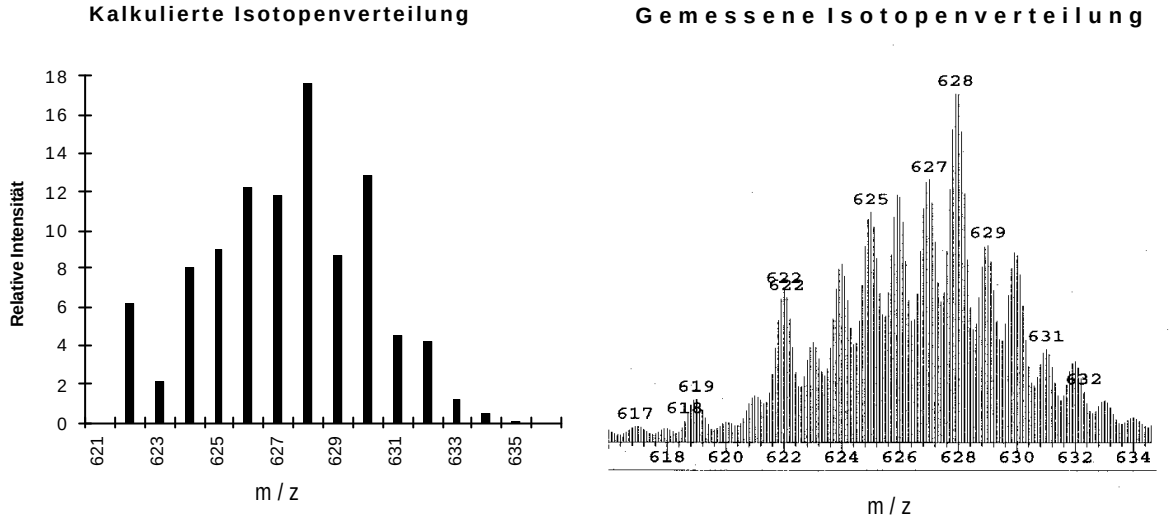
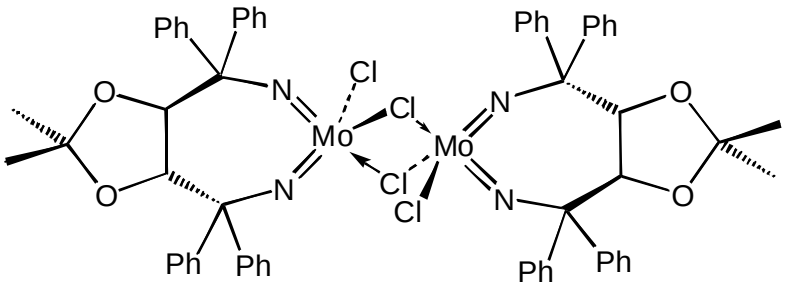


Abb. 7: Vergleich des kalkulierten mit dem gemessenen MS-Isotopenmuster (APCI neg., CH_3CN) für Komplex **71**

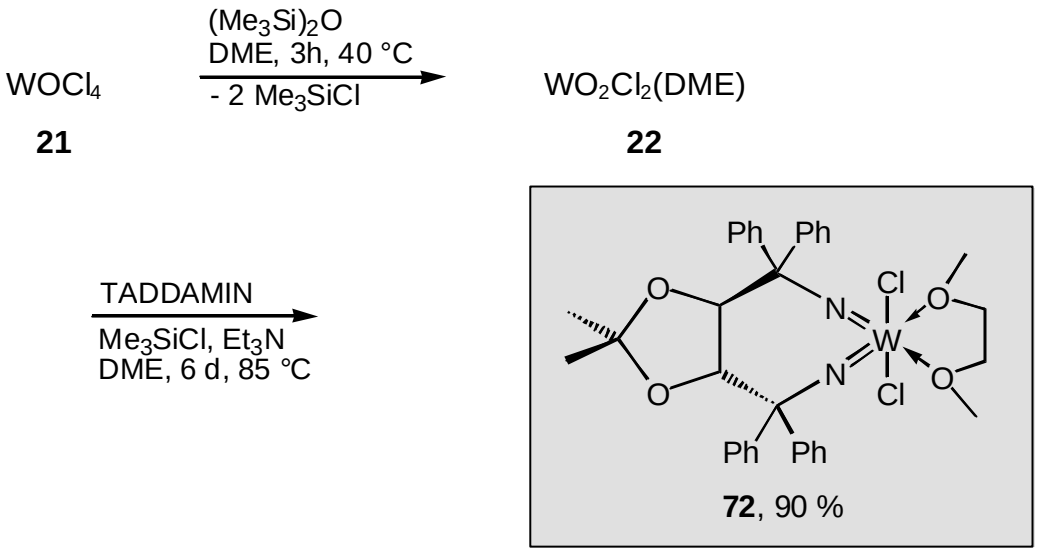
Im folgenden wurde untersucht, ob der Komplex **71** in der Lage ist, Basen zu koordinieren, wie man es für einen monomeren, vierfach koordinierten d^0-Molybdänkomplex erwarten würde. Überraschenderweise konnte bei Einsatz von DME, Bipyridin, 4-Picolin, Aceton und Acetonitril **keine Koordination** beobachtet werden. Die Ergebnisse in Testläufen zur Katalyse der Ringöffnung von Styroloxid waren negativ, der Komplex **71** war nicht aktiv.

Insgesamt muß deshalb eine oligomere Struktur postuliert werden, deren monomere Einheiten in Verbindung mit den Nachbareinheiten aufgrund der Symmetrie des ^{1}H-NMR-Spektrums C_2-symmetrisch sind. Vorstellbar wäre eine dimere Struktur:



5.4.7 Synthese von W(TADDAMINat)Cl_2(DME)

Für die Synthese des Wolfram-Analogons **72** wurde die bereits beschriebene Methode[53] (Gl.30,31) verwendet. Diese Reaktion führte mit hoher Ausbeute zum gewünschten C_2-symmetrischen Komplex (Gl.58).



(58)

Die NMR-Signalverschiebungen sind für den Molybdän- und den Wolframkomplex fast identisch. Jedoch wurde für den Wolframkomplex ein stöchiometrisches Verhältnis TADDAMINat^{4-}:DME gefunden. Das bedeutet, daß im Gegensatz zum Molybdänkomplex beim Trocknen im Vakuum (10^{-2} mbar) das überschüssige DME entfernt werden kann. Das ^{1}H-NMR-Experiment zum Austausch des komplexgebundenen DME gegen überschüssiges, freies DME in der $CDCl_3$-Lösung zeigte aber auch hier, daß dieser Austausch stattfindet.

Aus Toluol erhielt man Einkristalle, welche röntgenkristallographisch untersucht wurden. In der asymmetrischen Einheit wurde auch hier pro Molekül W(TADDAMINat)Cl_2(DME) ein Toluolmolekül gefunden wurde. In Abbildung 8 ist die Struktur entlang der N,N-Achse dargestellt. Man erkennt sehr schön die Distorsion der C2-C3-Achse gegenüber dieser Achse und die Verdrehung der zwei Phenylgruppenpaare gegeneinander. Beim Vergleich der Struktur des Wolframkomplexes **Y** mit der Struktur des Molybdänkomplexes **X** (Tab.8) zeigt sich, daß die Bindungslängen und -winkel fast identisch sind. Da sich die Atomradien von Molybdän (139 pm) und Wolfram (140 pm)[85] aufgrund der Lanthanoid-Kontraktion nicht unterscheiden, war dies zu erwarten. Demgegenüber stehen jedoch die stark unterschiedlichen Katalyseergebnisse (→Kapitel 6).

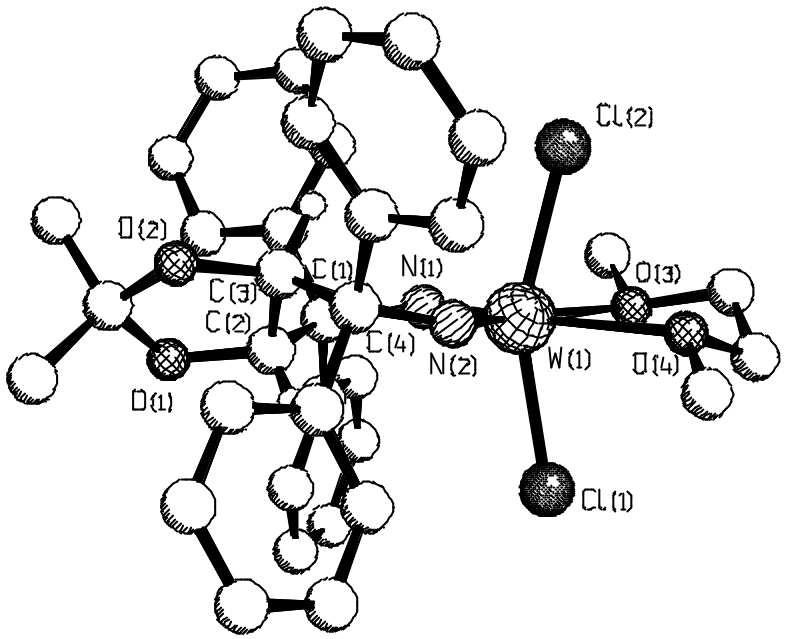


Abb. 8: Kristallstruktur von W(TADDAMINat)Cl_2(DME) **72** - Toluol ist wegen der Übersichtlichkeit weggelassen

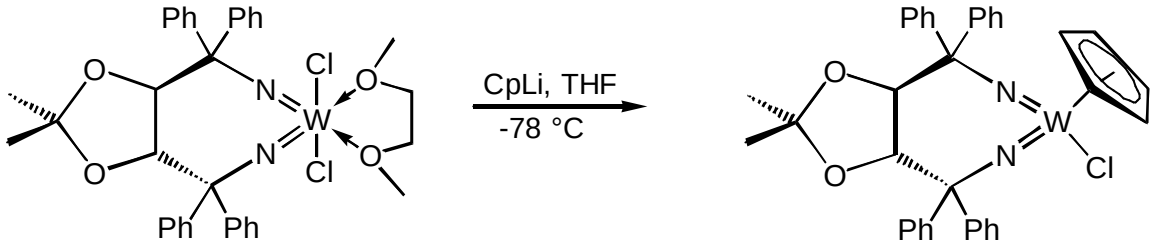
Tab. 7: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) für W(TADDAMINat)Cl_2(DME)

W(1)-N(1)	175.5(3)	N(2)-W(1)-Cl(2)	95.86(13)
W(1)-N(2)	174.9(4)	N(1)-W(1)-Cl(1)	96.8(2)
W(1)-O(3)	233.3(3)	N(2)-W(1)-Cl(1)	98.91(13)
W(1)-O(4)	236.9(3)	O(3)-W(1)-Cl(2)	79.59(9)
W(1)-Cl(1)	238.5(1)	O(4)-W(1)-Cl(2)	80.25(9)
W(1)-Cl(2)	238.3(1)	O(3)-W(1)-Cl(1)	82.01(9)
N(1)-C(1)	144.0(5)	O(4)-W(1)-Cl(1)	80.00(8)
N(2)-C(4)	143.6(6)	Cl(2)-W(1)-Cl(1)	156.75(4)
		C(1)-N(1)-W(1)	147.7(3)
N(1)-W(1)-N(2)	99.85(18)	C(4)-N(2)-W(1)	148.7(3)
O(3)-W(1)-O(4)	69.20(12)	N(1)-C(1)-C(2)	106.0(3)
N(1)-W(1)-Cl(2)	98.25(18)	N(2)-C(4)-C(3)	105.6(3)

Tab. 8: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für die Mo- und W-TADDAMINato-Komplexe **68** und **72** zum Vergleich

Mo(TADDAMINat)Cl_2(DME) 68	**W(TADDAMINat)Cl_2(DME) 72**
Mo-N 173.7(2) / 173.9(3) pm	W-N 175.5(3) / 174.9(4) pm
Mo-N-C 148.7(2) / 148.7(2) °	W-N-C 147.7(3) / 148.7(3) °
N-Mo-N 99.52(13) °	N-W-N 99.85(18) °

Die Umsetzung von Komplex **72** mit CpLi ergab auch hier den Halbsandwich-Komplex (Gl.59).



72 **73**, 75 % (59)

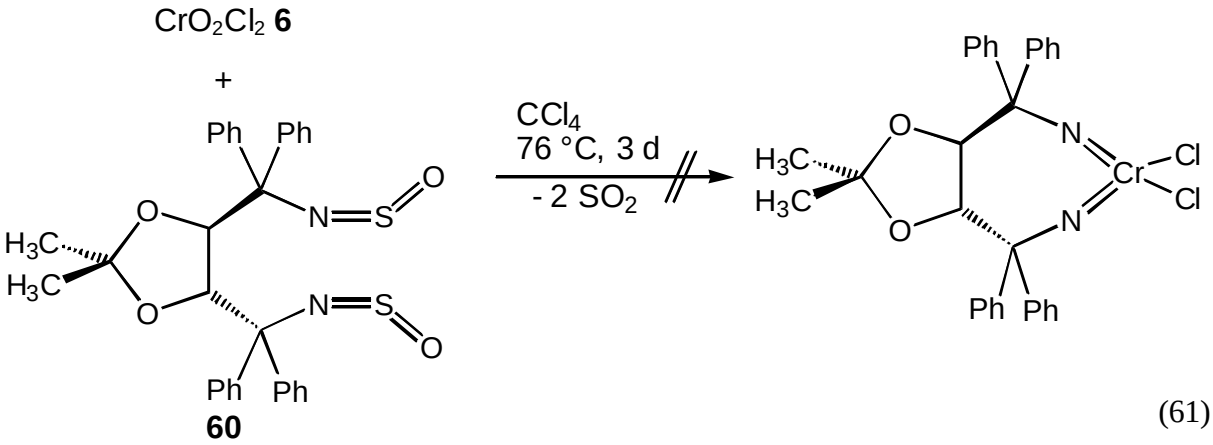
5.4.8 Synthese von Cr-TADDAMINat-Komplexen

Die Synthese des entsprechenden Cr-Komplexes bot einige Komplikationen. Die einfache Kondensation des TADDAMIN **50** mit Chrom(VI)-oxo-Verbindungen ist aufgrund des Redoxpotentials dieser d^0-Komplexe nicht möglich. Die Reaktion von Na_2CrO_4 mit TADDAMIN **50** in Gegenwart von Me_3SiCl/Et_3N resultierte in einer Zerstörung des Ligandgerüstes und zur Bildung eines Produktgemisches mit paramagnetischem Anteil (Gl.60).

$$Na_2CrO_4 + \text{TADDAMIN } \mathbf{50} \longrightarrow \text{Oxidationsprodukte} \quad (60)$$

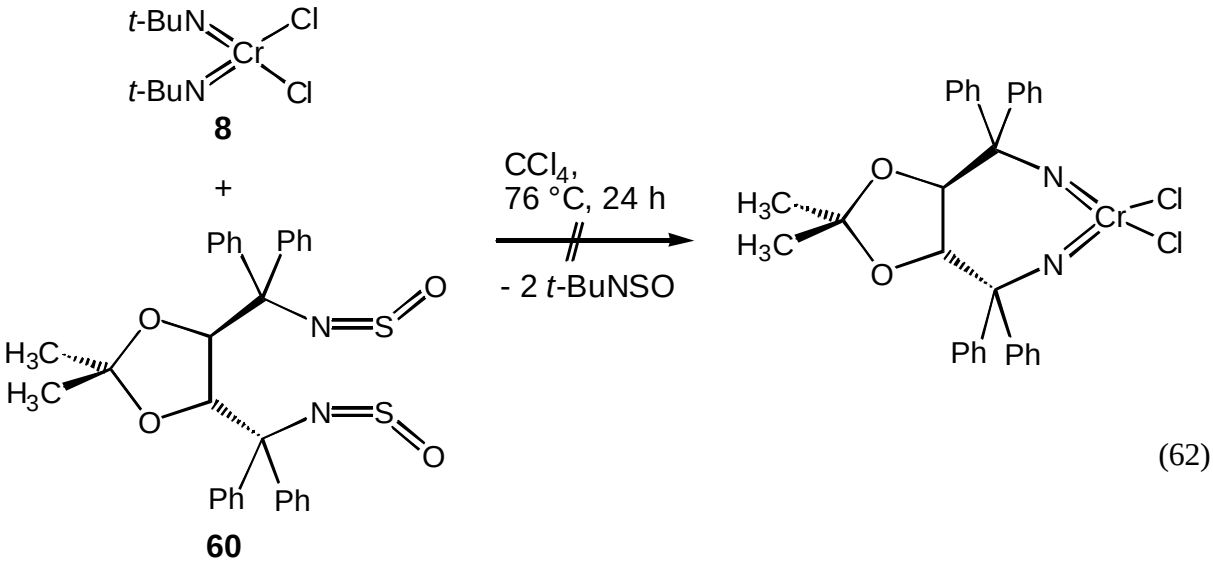
Deshalb wurde nach alternativen Reaktionswegen gesucht. Eine mögliche Syntheseroute stellt die Reaktion von CrO_2Cl_2 mit *N*-silylierten Aminen dar. Diese wurde bereits für *tert*-Butylimido- und Adamantylimido-Derivate[40,86] erwähnt. Und wie bereits beschrieben, gelang kürzlich *Siemeling et al*. die Synthese des ersten Diimido-Chrom-Chelatkomplexes **15** auf diese Weise.[24] Das *N*-silylierte TADDAMIN konnte jedoch nicht erhalten werden (Kap.5.2.4).

Eine weitere mögliche Syntheseroute bietet die Metathesereaktion von Sulfinylaminen mit CrO_2Cl_2.[45] Die metathetische Umsetzung des Sulfinylamins **60** mit CrO_2Cl_2 schlug jedoch fehl. Auch nach längerer Reaktionsdauer (3 d) konnte nur ein nicht zu identifizierendes Produktgemisch erhalten werden (Gl.61).



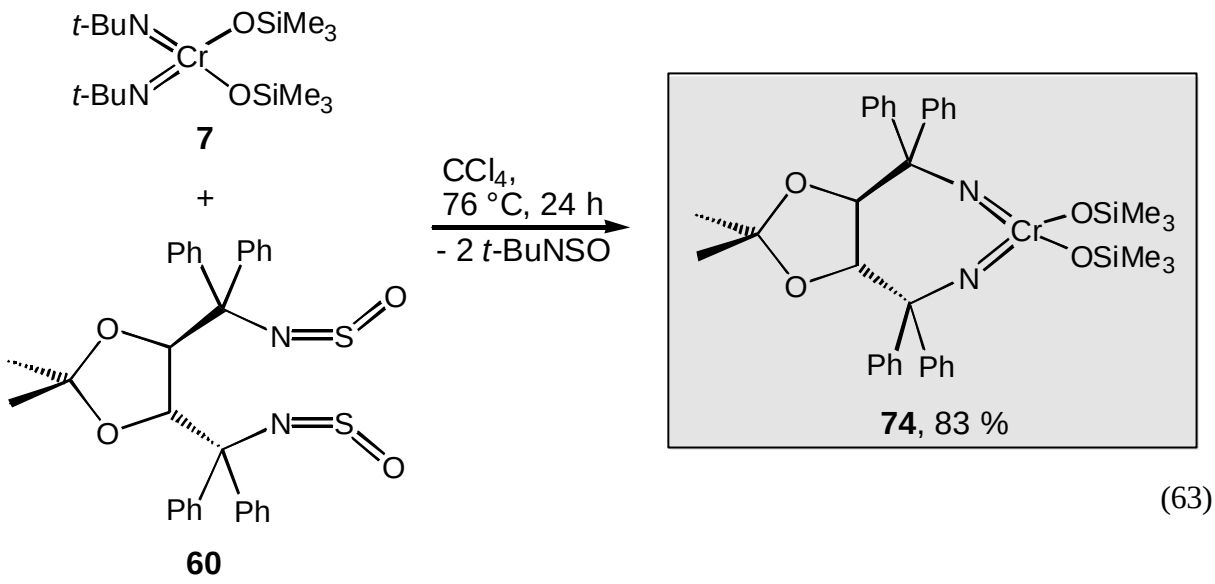
(61)

Deshalb wurde nun die metathetische Umsetzung von Cr(*t*-BuN)$_2$Cl$_2$ **8** mit dem Sulfinylamin **60** untersucht. Die Metathesereaktion von Imido-Komplexen mit Sulfinylaminen stellt eine neue Synthesemethode für Imido-Komplexe dar. Leider wurde hier keine Umsetzung beobachtet (Gl.62).



(62)

Auf der Suche nach einem geeigneten Metathesepartner fiel Cr(*t*-BuN)$_2$(OSiMe$_3$)$_2$ **7** auf, welches Ausgangsprodukt für die entsprechende Dichloroverbindung ist. Überraschenderweise war die Umsetzung mit diesem, eigentlich weniger Lewis-aciden Komplex erfolgreich (Gl.63).



(63)

Der erhaltene Komplex **74** konnte massenspektroskopisch nachgewiesen werden. Abbildung 9 zeigt sowohl das kalkulierte als auch das gemessene Isotopenmuster, welche gut übereinstimmen und die erfolgreiche Synthese bestätigen.

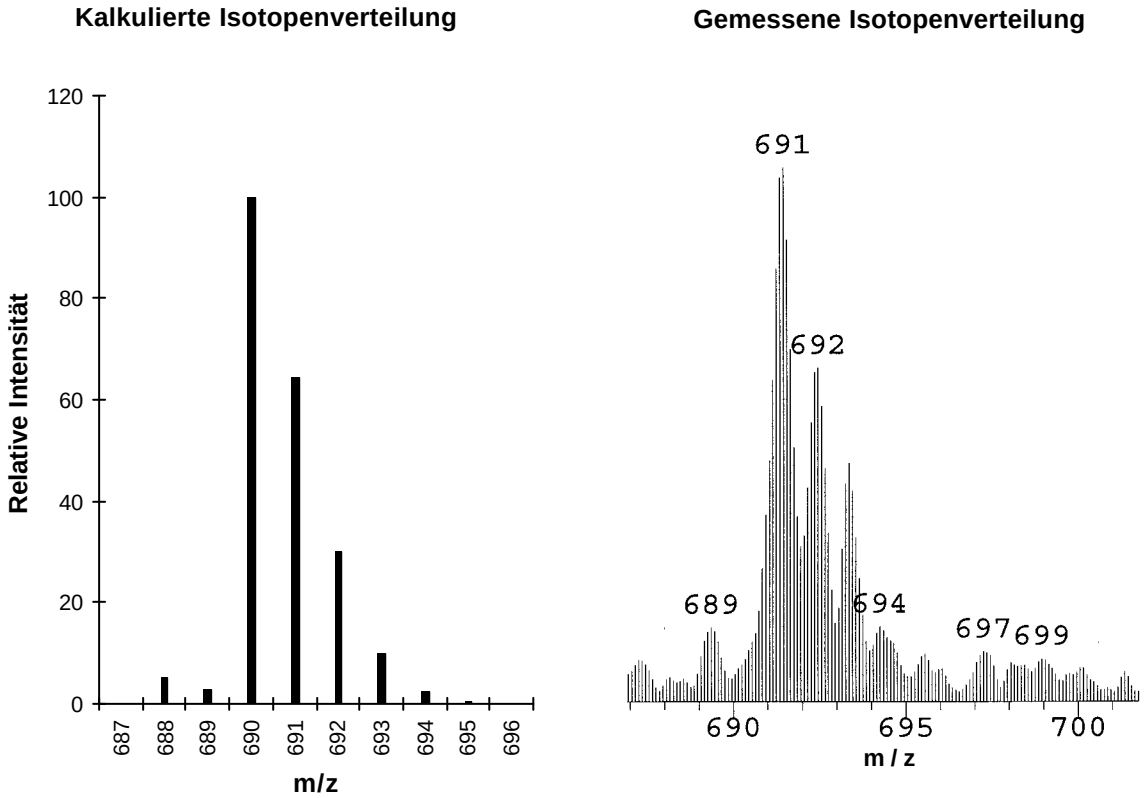
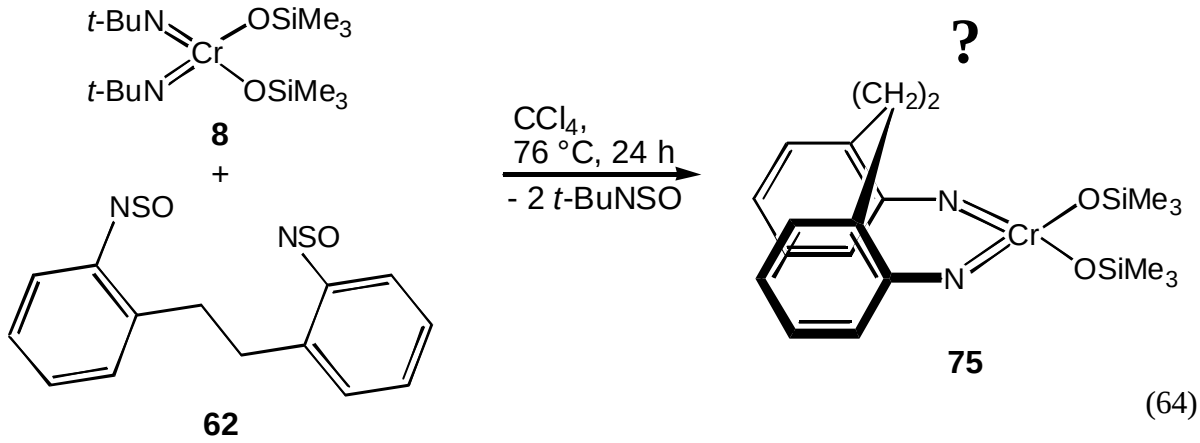


Abb. 9: Kalkuliertes und gemessenes Isotopenmuster (APCI pos., CH_3CN) für Cr(TADDAMIN)$(OSiMe_3)_2$ **74**

Die Wiederholung dieser Reaktion im gleichen Maßstab (0.36 mmol) führte zum gleichen Produkt. Versuche, die Ansatzgröße zu erhöhen, schlugen jedoch fehl. Insgesamt muß diese Reaktion deshalb als schlecht reproduzierbar eingestuft werden und bedarf einer weiteren Untersuchung.

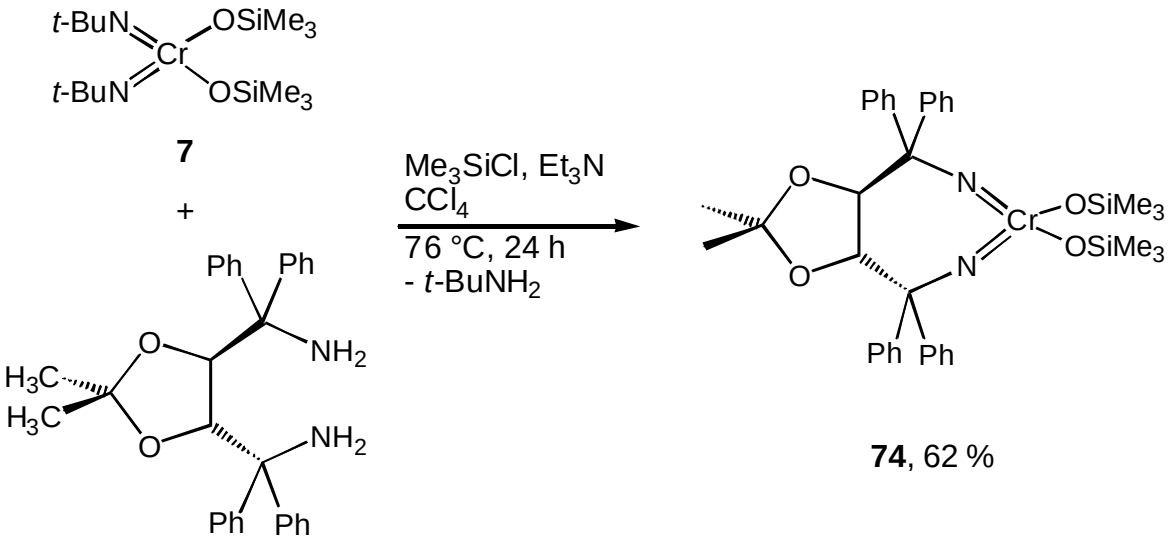
Da die Synthese des Bibenzyl-2,2'-yl-diimido-Chromkomplexes **75** für einen strukturellen Vergleich interessant erschien und, um die allgemeine Anwendbarkeit der Metathesereaktion für die Synthese von Diimido-Chelatkomplexen zu testen, wurde auch Bibenzyl-2,2'-yl-disulfinylamin **62** mit Cr(*t*-BuN)$_2$(OSiMe$_3$)$_2$ **7** umgesetzt (Gl.64).



(64)

Das hierbei erhaltene Produkt, ein hellbrauner Feststoff, konnte wie folgt analysiert werden. Das ^{1}H-NMR-Spektrum (C_6D_6) wird folgendermaßen zugeordnet: ein Singulettsignal (18H) für OSiMe$_3$ bei 1.09 ppm, welches außerordentlich tieffeldverschoben ist, ein Singulettsignal (4H) für CH_2 bei 2.85 ppm und zwei Multiplettsignale (8H) für die aromatischen Protonen bei 6.78-6.83 bzw. 8.43-8.40 ppm. Das Massenspektrum (APCI pos., CH_3CN) zeigte nicht den erwarteten Molpeak bei m/z = 440, sondern einen Peak bei m/z = 512. Damit bleibt die Identität der erhaltenen Verbindung unklar.

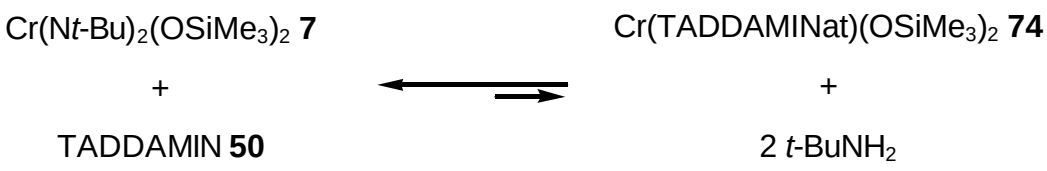
Da die beschriebenen Metathesereaktionen nicht von dem erwarteten Erfolg gekennzeichnet waren, wurde nun die Transaminierungsreaktion von Cr(*t*-BuN)$_2$(OSiMe$_3$)$_2$ **7** mit TADDAMIN **50** getestet (Gl.65). Da Chromdiimido-Verbindungen aufgrund der starken π-Donor-Eigenschaften der Imidoliganden formal d^1...d^2-Charakter tragen und damit weniger zur Reduktion neigen, sollte diese Reaktion ohne eine Oxidation der Aminofunktion des Liganden vonstatten gehen. Tatsächlich konnte auf diesem Weg der gewünschte Komplex erhalten werden. Allerdings war für diese Reaktion Zugabe von Me_3SiCl/Et_3N essentiell.



(65)

Wie in Kapitel 4.2.1 bereits beschrieben, gelang *Gibson et al*. durch Transaminierung die Substitution von *tert*-Butylimidogruppen durch Diisopropylphenylimidogruppen am Chromzentrum.[44] Triebkraft dieser Reaktion war die Bildung von einem Äquivalent „HCl“, welches das stärker basische *tert*-Butylamin abfängt. Der zweite *tert*-Butylamin-Substituent verblieb als *tert*-Butylamido-Gruppe am Komplex und wurde durch Zugabe von BCl_3 als „Cl_2B-NH*t*-Bu“ aus dem Gleichgewicht entzogen (Gl.66).

Der Erfolg der hier beschriebenen Transaminierung wird auf folgende Tatsachen zurückgeführt. In einem Experiment, in dem TADDAMIN **50** mit Me_3SiCl und Et_3N zusammengegeben wurde, konnte keine Silylierung dieses Amins beobachtet werden. *tert*-Butylamin hingegen wird als stark basisches Amin durch Me_3SiCl silyliert.[87] Wird die Transaminierungsreaktion ohne Anwesenheit von Me_3SiCl und Et_3N durchgeführt, so findet keine Umsetzung statt. Das Gleichgewicht liegt stark auf der Seite des *tert*-Butylimido-substituierten Chromkomplexes **7** (Gl. 66).



(66)

Dieses Gleichgewicht wird jedoch durch die alleinige Silylierung des *tert*-Butylamins auf die rechte Seite der Gleichung verschoben. Zusätzlich wird dieser Effekt durch den Entropieerhöhung während der Chelatbildung ergänzt, welcher allein für den Erfolg der Synthese jedoch nicht ausreicht.

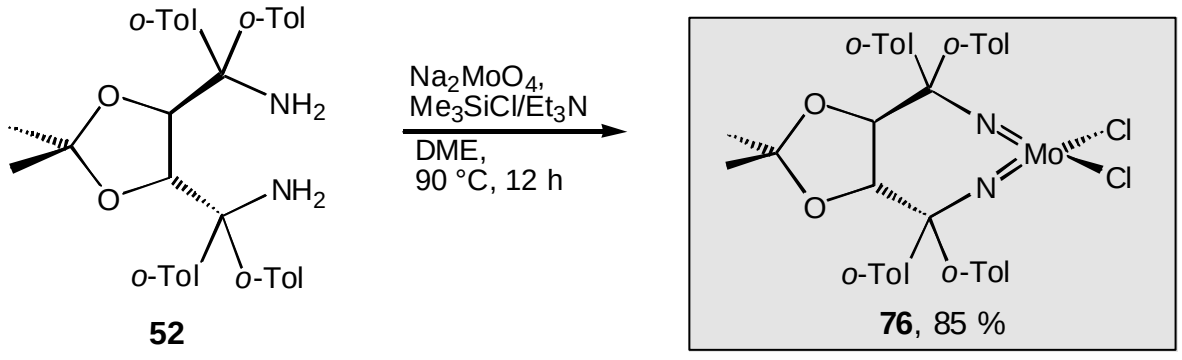
Mit dieser Variante der Transaminierungsreaktion konnte eine weitere, neue Synthesemethode für die Darstellung von Chrom(VI)-Diimidokomplexen vorgestellt werden.

Diese Methode zeichnete sich in der Darstellung von Cr(TADDAMINat)$(OSiMe_3)_2$ **74** gegenüber der bereits erfolgreich eingesetzten Sulfinylamin-Metathese (s.o.) durch leichtere Zugänglichkeit des Liganden (Amin *vs*. Sulfinylamin) und eine bessere Reproduzierbarkeit aus.

5.5 Komplexbildung von TADDAMIN-Derivaten

5.5.1 Synthese von Mo(TTDDAMINat)Cl_2(DME)

Analog zur Synthese des Mo(TADDAMINat)Cl_2(DME) **68** wurde der *ortho*-tolylsubstituierte Komplex Mo(TTDDAMINat)Cl_2(DME) **76** (TTDDAMIN = *a*,*a*,*a'*,*a'*-Tetra(*o*-tolyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanamin **52**) synthetisiert (Gl.67).



52 **76**, 85 %

(67)

Aufgrund des sterischen Anspruchs der *o*-Tolylgruppen **besitzt dieser Komplex kein DME.** Die ^{1}H-NMR-Signale dieses Komplexes sind bedeutend komplizierter als die des Phenylderivates **68**. Im Gegensatz zu diesem besitzen die verhältnismäßig scharfen Signale der „Sonden-CH-Protonen" bei 333 K und bei RT eine Multiplettstruktur, was darauf hindeutet, daß kein C_2-Charakter mehr

vorliegt, oder daß der Komplex in mehr als einer Konformation existiert. Bei 213 K tritt Koaleszenz ein, man findet ein Singulettsignal. Abbildung 10 zeigt das die ^{1}H-NMR-Signale von Komplex **68** und Komplex **76** zum Vergleich.

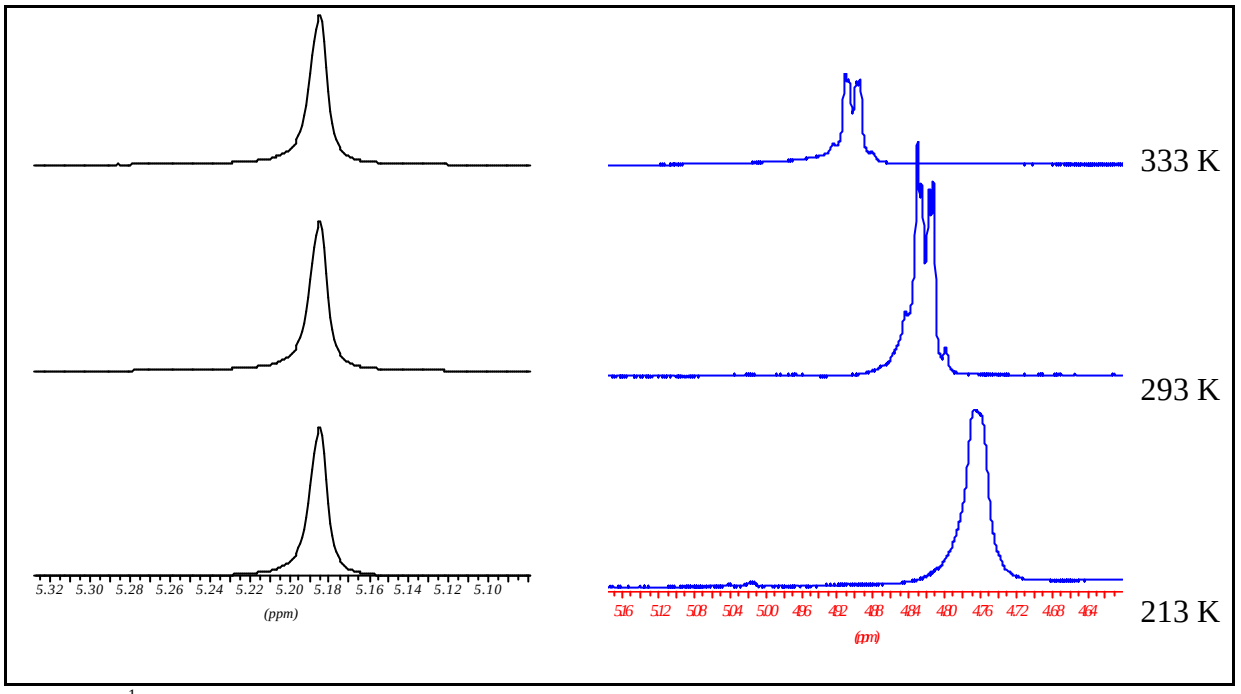
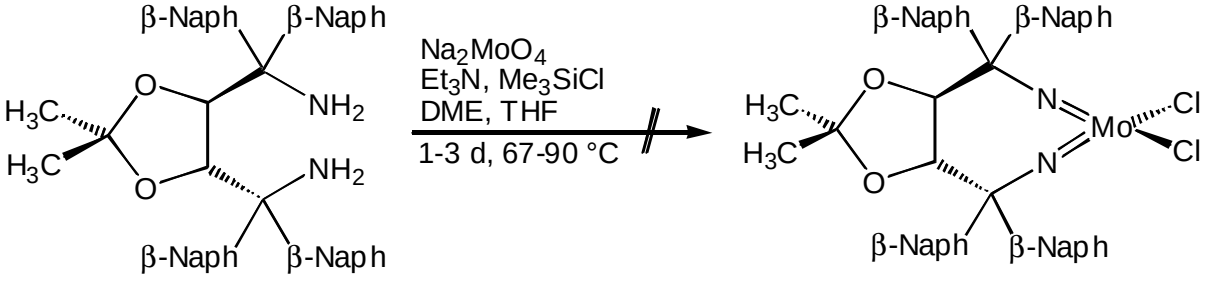


Abb. 10: ^{1}H-NMR-Signale der CH-Protonen von Mo(TADDAMINat)Cl_2(DME) **68** (links) und Mo(TTDD-AMINat)Cl_2(DME) **76** (rechts) bei verschiedenen Temperaturen im Bereich 4.6-5.3 ppm

5.5.2 Versuch der Komplexierung des b -Naphthyl-substituierten TADDAMIN-Liganden

Auch der β-Naphthyl-substituierte TADDAMIN-Ligand **59** wurde der Komplexierungsreaktion unterzogen (Gl.68). Leider konnte hier der gewünschte Komplex nicht erhalten werden. Auch die Variation des Lösungsmittels (DME → THF) und der Reaktionsdauer (1 d → 3 d) brachten keinen Erfolg. In allen Fällen wurden ein Produktgemisch erhalten, das weder im NMR- noch im Massenspektrum die erwarteten Signale aufwies.



59 (68)

5.6 Drehwert der Metallkomplexe

Natürlich war man bestrebt, für die neuen chiralen Diimido-Komplexe den Drehwert [α] zu bestimmen, schon allein, um die Chiralität zu manifestieren. Dabei zeigten sich jedoch große Schwierigkeiten, die im folgenden beschrieben werden.

Für die Messung befüllte man unter Schutzgas eine Küvette mit einer Lösung des Komplexes in abs. Lösungmittel (CH_2Cl_2 o. $CHCl_3$). Die Küvette wurde dicht verschlossen und in das Gerät eingebracht. Als Lichtquelle diente eine Natriumdampf-Lampe (254 nm). Normalerweise dauert die Messung des Drehwertes von organischen Substanzen max. 1 min. Hier aber wurde für längere Zeit (bis 30 s) kein Ausschlag angezeigt. Sehr langsam begann der Drehwert dann zu steigen, und hatte auch nach 10 min Meßzeit das Maximum nicht erreicht. Während des Anstieges pendelte der Meßwert bis zu 10 ° ober- und unterhalb des temporären Durchschnittswertes. In manchen Fällen konnte eine vorübergehende Stagnation beobachtet werden, die aber mit ebensolchen Schwankungen behaftet war. Nahm man die Probe aus dem Gerät, und legte sie nach kurzer Pause wieder ein, so wiederholte sich der Vorgang. Der Abfüll- und Transportprozeß wurde ebenfalls unter Auschluß von Tageslicht durchgeführt, um eine Lichtreaktion auszuschließen. Jedoch war auch hier keine Änderung des Phänomens zu beobachten. Eventuell beruht diese Drehwert-Dynamik auf einer Wechselwirkung zwischen Probe und Strahlung. Unklar ist jedoch, warum der Drehwert zum Anfang lange null bleibt, und dann steigt. Bei einer Lichtreaktion würde man den umgekehrten Prozeß erwarten. Die Vermessung der rein organischen Liganden unter gleichen Bedingungen führten im Gegensatz dazu zu stabilen und reproduzierbaren Werten, die, falls vorhanden, mit den Literaturwerten übereinstimmten. Damit kann ein Gerätefehler ausgeschlossen werden.

Damit können für die hier synthetisierten Metallkomplexe keine Drehwerte [α] angegeben werden.

Der Drehwert für Komplex **68** (-207 °) ist der beste (genaueste), welcher erhalten werden konnte, und soll allein zur Orientierung dienen.

6. Diskussion der Ergebnisse II - Katalyseexperimente

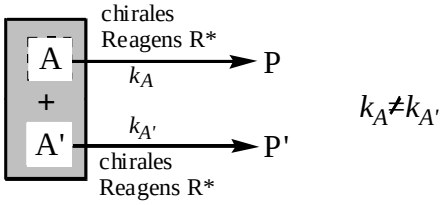
6.1 Selektive Ringöffnung von Epoxiden mit Silylaziden - „Kinetische Racematspaltung (?)“

Aufgrund des erfolgreichen Einsatzes von nichtchiralen Diimidokomplexen in der Ringöffnung von Styroloxid mit Me_3SiN_3[25, 26] wurde diese Reaktion auf Enantioselektivität bei Einsatz der chiralen Komplexe **68**, **72**, **74** und **76** getestet. Die stereoselektive Öffnung von racemischen, unsymmetrischen Oxiranen erfolgt bekanntermaßen durch kinetische Racematspaltung mit einem chiralen Katalysator. Bevor auf die hier erhaltenen Ergebnisse eingegangen wird, sollen die einzelnen Varianten der Racematspaltung kurz beschrieben werden.

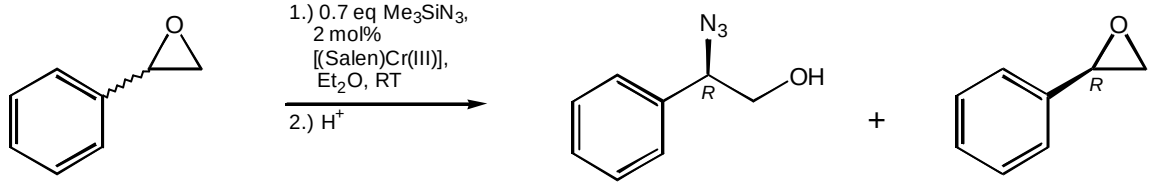
6.1.1 Exkurs: Kinetische Racematspaltung

1. Klassische kinetische Racematspaltung[88]

Die Trennung eines 50:50-Gemischs der Enantiomere A und A’ mit Hilfe eines chiralen Reagens R* unter Bildung eines enantiomerenreinen Produkts (P oder P’) findet statt, wenn die Reaktionsgeschwindigkeiten k_A und $k_{A'}$ ungleich sind ($k_A \neq k_{A'}$). Dies kann durch den energetischen Unterschied der zwei möglichen Übergangszustände AR* und A’R* bewirkt werden. Da die Produktbildungsgeschwindigkeit von der Konzentration des jeweiligen Substrates A bzw. A’ abhängt, wird mit abnehmender Konzentration des bevorzugten Enantiomers A zwangläufig verstärkt das diskriminierte Enantiomer A’ umgesetzt. Deshalb muß die Reaktion vorzeitig abgebrochen werden. Erst ab einem Selektivitätsfaktor *s* ($k_A/k_{A'}$) > 200 können am Ende der Reaktion 50 % P und 50 % A’ erhalten werden. Derartige Selektivitäten werden jedoch kaum erreicht.



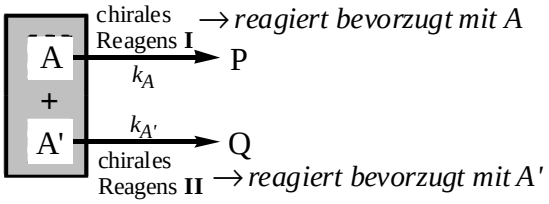
Beispiel:[89]



rac 76 % Umsatz 98 % ee

2. Parallele kinetische Enantiomerenspaltung[90]

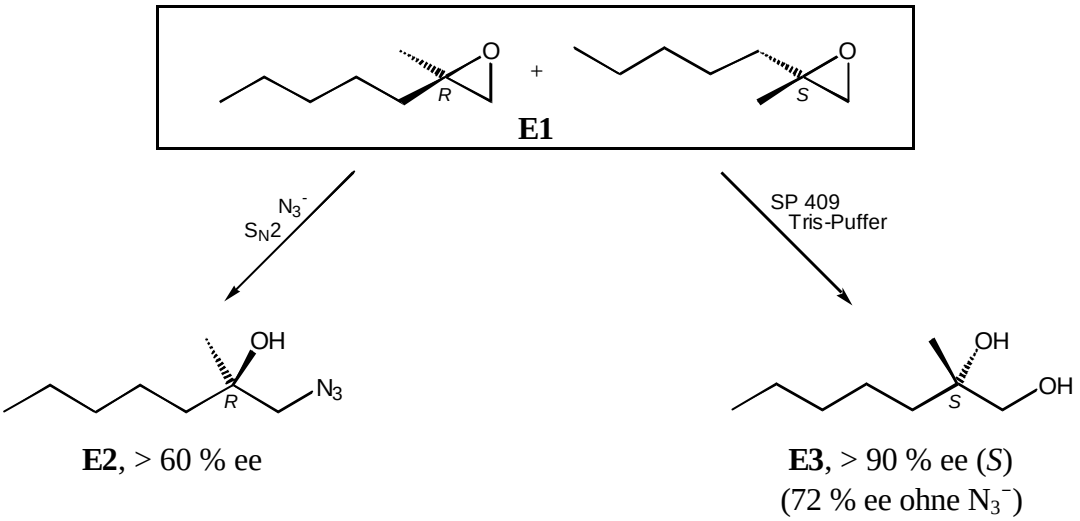
Eine Vermeidung des für die klassische kinetische Racematspaltung beschriebenen Konzentrationseffektes wurde durch die Einführung der parallelen kinetischen Enantiomerentrennung erreicht. Grundprinzip dabei ist die Umsetzung des diskriminierten Enantiomers A' in einer parallelen Reaktion mit ähnlicher Reaktionsgeschwindigkeit. Dabei dürfen sich die beiden chiralen Reaktionen nicht gegenseitig behindern, müssen stereokontrolliert zumindest ähnlich schnell ablaufen und sollten zu leicht trennbaren Produkten führen.



$k_A = k_{A'}$

Beispiel:

Das dazu aufgeführte Beispiel zeigt eine spezielle Variante der beschriebenen Enantiomerentrennung. *Mischitz* und *Faber*[91] erhielten das Diol **E3** in 40 % Ausbeute und mit 72 % ee durch basische Hydrolyse des racemischen Epoxids **E1** mit einem immobilisierten Enzym aus *Rhodococcus sp*. (SP 409). In Gegenwart von Azid-Ionen erhöhte sich der Enantiomerenüberschuss auf mehr als 90 %, was die Autoren auf eine mögliche Reaktion des weniger reaktiven Enantiomers in einer nicht katalysierten S_N2-Reaktion zum Diol **E2** zurückführten.

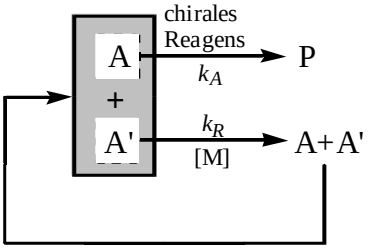


E2, > 60 % ee

E3, > 90 % ee (*S*)
(72 % ee ohne N_3^-)

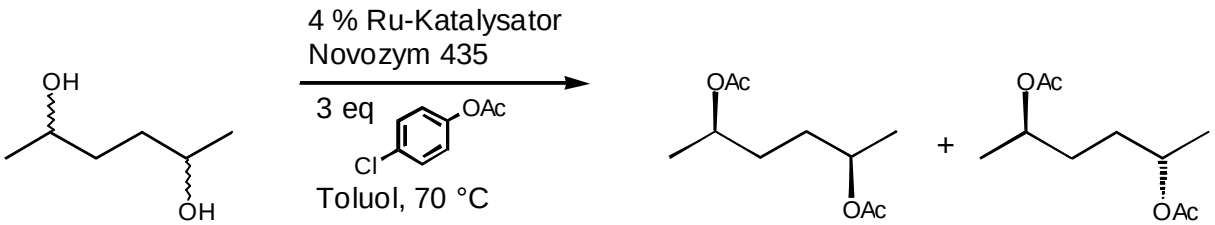
3. Dynamische kinetische Racematspaltung[92]

Eine andere Möglichkeit, den Konzentrationseffekt zu umgehen, stellt die dynamische kinetische Enantiomerentrennung dar. Hierbei wird das Enantiomerengemisch mit einem chiralen Reagens umgesetzt, wobei nur ein Enantiomer (A) verbraucht wird. Zusätzlich wird zur Reaktionslösung ein Katalysator [M] (z. B. Enzym, Metallkomplex) gegeben, welcher das somit „angereicherte" Gemisch (A+A') gleichzeitig racemisiert.



$k_A \leq k_R$

Beispiel:[93]

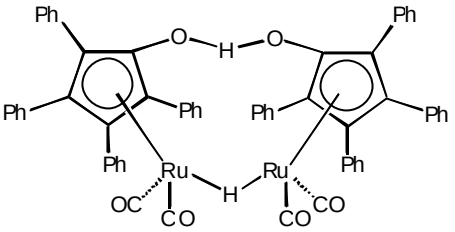


E4
dl / *meso* ~
50 / 50

E5
(*R*,*R*) : *meso*
86 : 14
99 % ee

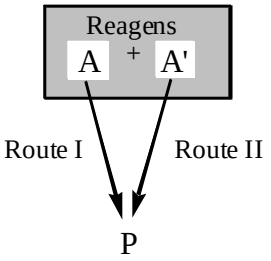
In dieser enzymatisch katalysierten Acylierungsreaktion des Diols **E4**, welches beide Diastereomere enthält, wird ein Ru-Katalysator eingesetzt, welcher die Substrate mit ungünstiger Konfiguration (*S,S*/*meso*) während der Reaktion derart in die Stereoisomere umwandelt, daß sie ständig im Verhältnis *d*:*l*:*meso* = 25:25:50 vorliegen. Das Novozym 435 (*Candida antarctica* lipase B) setzt bevorzugt das (*R,R*)-Enatiomer um. Bei einem theoretischen Anteil von 25 % (*R,R*)-Diol entsteht damit das (*R,R*)-Diacetat **E5** mit einer Ausbeute von 63 % und einem Enantiomerenüberschuß von 99 %.

Ru-Katalysator:

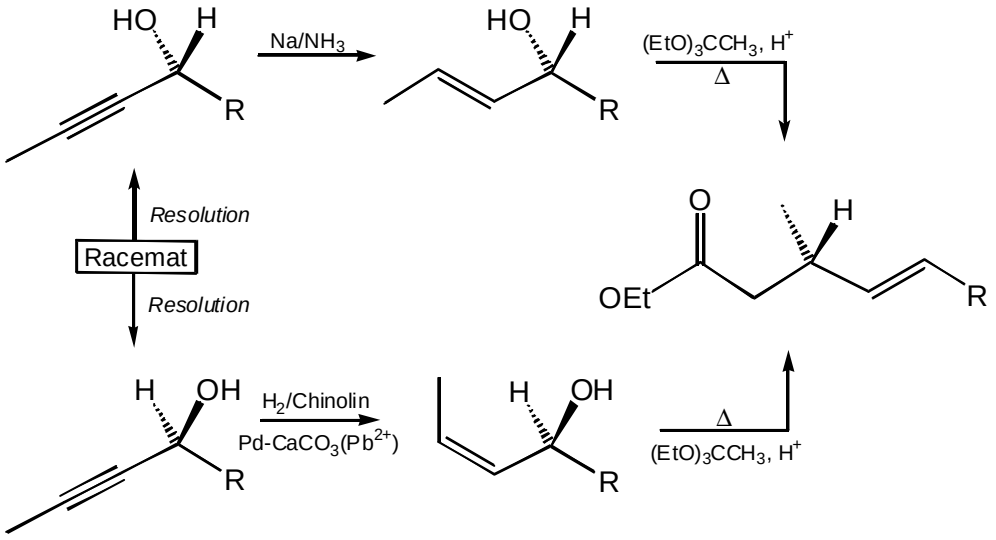


4. Enantiokonvergente Synthese

Wenn es darum geht, zwei Enantiomere eines Substrates zu einem Enantiomer des Produktes umzusetzen, dann bietet sich neben der dynamischen kinetischen Racematspaltung die enantiokonvergente Synthese an. Hierbei werden beide Enantiomere eines chiralen synthetischen Intermediates parallel, über verschiedene Routen, in ein enantiomerenreines Zielmolekül transformiert.[94]



Beispiel:[95]



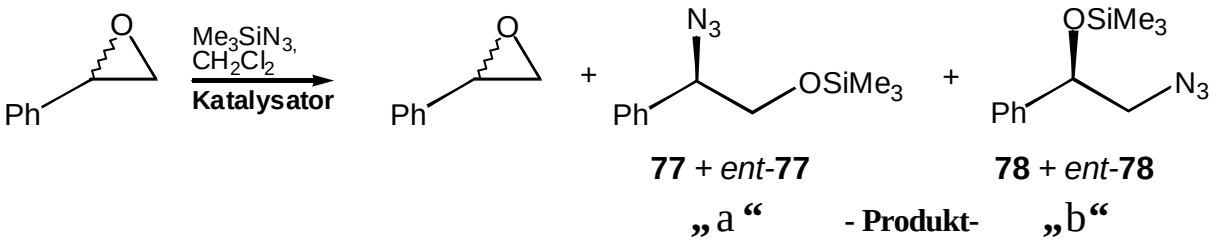
Eine Herausforderung ist nun, einen chiralen Katalysator zu finden, in dessen Gegenwart beide Substratisomere zu einem Enantiomer der Zielverbindung umsetzt werden. Dies konnte von der Gruppe *K. Faber* bereits bei Verwendung eines Enzyms beobachtet werden.[96]

6.1.2 Eigene Ergebnisse zur katalytischen Ringöffnung von Epoxiden mit Me_3SiN_3

Vorbetrachtung

Im Rahmen dieser Untersuchung wurden die Ergebnisse der Bildung der Azidosilylether **77** und **78**, auch a - bzw. b -Öffnungsprodukte bezeichnet (Gl.69), aber auch des nicht umgesetzten Styroloxids mit verschiedenen M(VI)-Diimido-Chelatkomplexen als Katalysatoren betrachtet.

(69)



Die Bestimmung der Regioisomeren- und Enantiomerenverhältnisse des Styroloxids sowie der Azidosilylether erfolgte mittels chiraler GC (Chirasil-Dex CB). Da sich die α- und β-substituierten Epoxid-Öffnungsprodukte sowohl säulenchromatographisch als auch destillativ nicht trennen lassen, andererseits die regioisomerenreinen Produkte nicht rein erhalten wurden, war die exakte quantitative Bestimmung über Eichgeraden unter Einsatz von Referenzsubstanzen nicht möglich. Die Identifizierung der Regioisomere erfolgte nach Hydrolyse mit den literaturbekannten ^{1}H-NMR-Daten.[97] Das NMR-spektroskopisch bestimmte Verhältnis der regioisomeren Azidosilylether (Abb.12) zeigte eine gute Übereinstimmung mit dem gaschromatographisch ermittelten, so daß im weiteren Verlauf letzteres betrachtet wurde. Styroloxid wurde gegen einen internen Standard (Decan) gemessen. Da sich chromatographisch als auch NMR-spektroskopisch keine Nebenprodukte zeigten, soll an dieser Stelle der Umsatz als Reaktivitäts- und Ausbeutekriterium gelten. Die Bestimmung der absoluten Konfiguration der Azido-Silylether wurde nicht vorgenommen. Zum Vergleich der Resultate wurden die Bezeichnungen I bzw. II für die jeweiligen Enantiomere verwendet (Abb.11).

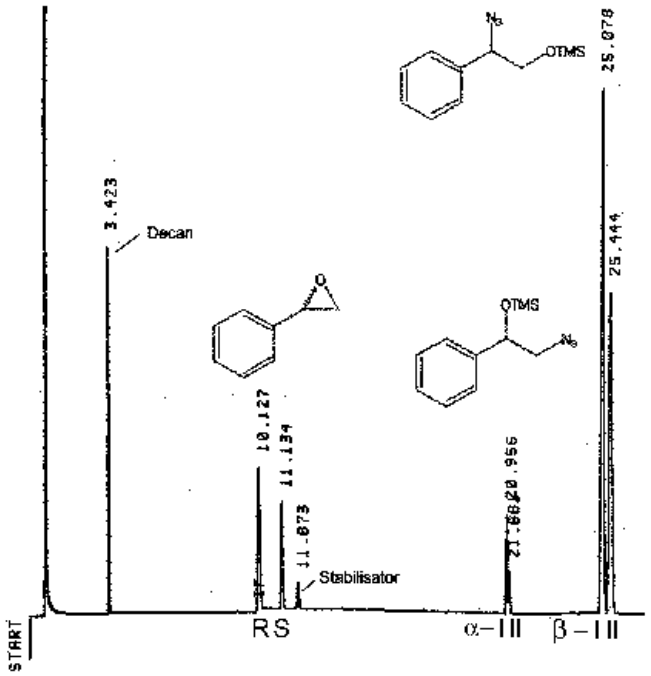


Abb. 11: GC-Plot der Ringöffnung von Styroloxid (Chirasil-Dex CB)

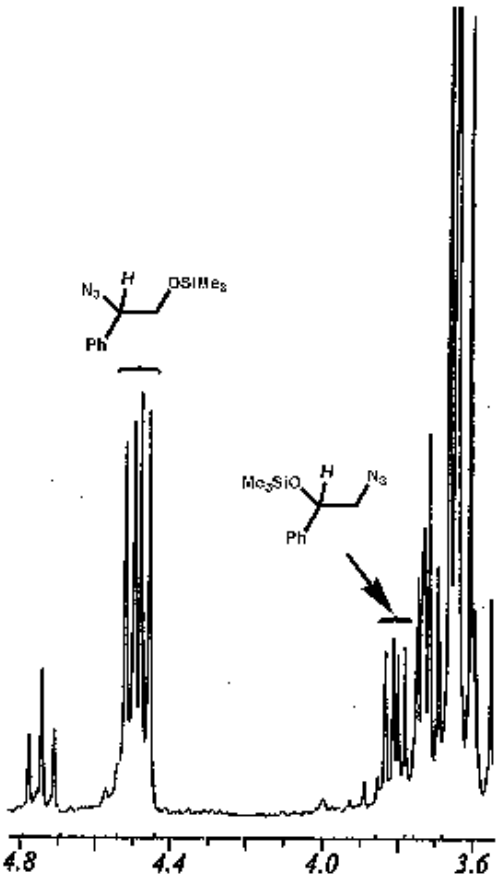
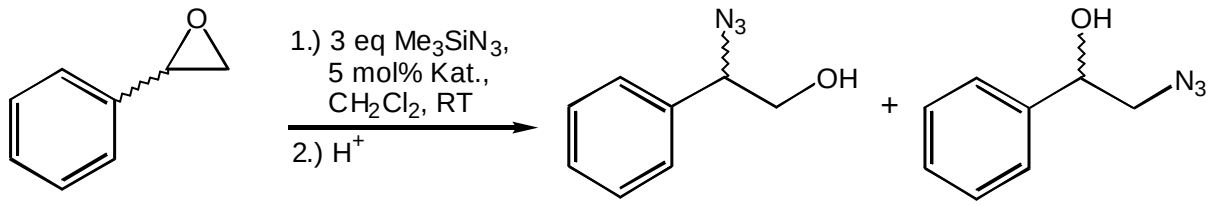


Abb. 12: Für die Regioisomerenbestimmung relevante ^{1}H-NMR-Signale. Die dd-Struktur der entsprechenden Protonen (als C-*H* markiert) ergibt sich aus zwei ^{3}J-Kopplungen mit den benachbarten diastereotopen Protonen.

6.1.2.1 Katalytische Ringöffnungsreaktion mit (*S*,*S*)/(*R*,*R*)-Mo(TADDAMINat)Cl_2(DME) **68** und *ent*-**68**

Begonnen wurde mit der Ringöffnung von *rac*-Styroloxid mit Me_3SiN_3 und (*S*,*S*)-Mo(TADDAMINat)Cl_2(DME) **68** als Katalysator. Dabei wurde zunächst eine Testreaktion mit 3 eq Me_3SiN_3 und 5 mol% Katalysator unternommen. Nach 3 d wurde eine vollständige Umsetzung erhalten (GC). Hydrolyse und säulenchromatographische Reinigung des Produktgemisches ergab eine Ausbeute von 78 % 2-Azido-2-phenylethanol **29** und 4 % 2-Azido-1-phenylethanol **30**, was einem Verhältnis von 20:1 entspricht und damit durchaus in die bisherigen Ergebnisse eingeordnet werden kann (Gl.70, Tab.9).



27 **28** (70)

Tab. 9: Ergebnis der Ringöffnung von *rac*-Styroloxid mit (*S*,*S*)-[Mo(TADDAMINat)Cl_2(DME)] im Vergleich[a]

Katalysator	**t (d)**	**Ausbeute (%)**	
		27	28
[Cr(N*t*-Bu)$_2$Cl$_2$][a]	0.5	90	0
[Mo(N*t*-Bu)$_2$Cl$_2$(dme)] [a]	2	45	0
(*S*,*S*)-[Mo(TADDAMINat)Cl_2(DME)] 68 [b]	**3**	**78**	**4**

a) Styroloxid:Me_3SiN_3:Kat. = 1:3:0.05, CH_2Cl_2, RT

Diese Reaktion, katalysiert durch Imido-Komplexe, wurde bisher jedoch nicht asymmetrisch durchgeführt. Die enantioselektive Ringöffnung von unsymmetrischen, d. h. chiralen Oxiranen erfolgt durch die bereits beschriebene kinetische Racematspaltung.[98] Dabei wird ein racemisch vorliegendes Epoxid mit 0.5 eq des Nucleophils versetzt. Unter Einfluß eines chiralen Katalysators mit Lewis-aciden Eigenschaften wird vornehmlich eines der beiden Enantiomere koordiniert und aktiviert, wobei das andere Enantiomer diskriminiert wird.

Im ersten Schritt wurde die Reaktion von Styroloxid mit verschiedenen Silylaziden (0.5 eq) untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, daß der sterische Anspruch erheblichen Einfluß auf die Reaktivität hat. Während die weniger anspruchsvollen Azide Me_3SiN_3 und *i*-Pr_3SiN_3 zu einem quantitativen Umsatz führen, kann für Ph_2MeSiN_3 und *t*-$BuMe_2SiN_3$ keinerlei Reaktion beobachtet werden. Die Enantioselektivität war für das bewährte Silylierungsreagenz Me_3SiN_3 mit **32 % ee** in dieser Testreaktion am höchsten (Tab.10). Im folgenden wurde deshalb dieses ausschließlich verwendet.

Tab. 10: Verwendung von verschiedenen Silylaziden für die Ringöffnung von *rac*-Styroloxid[a]

	Umsatz (%)	**Regioselektivität[a]**	**ee (%)[b]**		
	bezogen auf eingesetztes Me_3SiN_3	a : b	**Styroloxid (*R*)**	a (I)	b **(I)**
Me_3SiN_3	**100**	**85 : 15**	**8**	**32**	**19**
i-Pr_3SiN_3	100	95 : 5	5	10	n. b.
Ph_2MeSiN_3	—				
t-$BuMe_2SiN_3$	—				

a) Styroloxid:R_3SiN_3:Kat. = 1: 0.5:0.05, RT, 3 d, b) bestimmt durch GC (Chirasil-Dex CB).

Bemerkenswert bei der Analyse der Ergebnisse dieser Katalysereaktion von Styroloxid mit Me_3SiN_3 war, daß trotz einer gewissen asymmetrischen Induktion, welcher Art auch immer, **das unreagierte Styroloxid annähernd racemisch vorlag, während die Produkte Enantiomerenüberschuß vorwiesen**.

1. Temperaturabhängigkeit der Reaktivität und Selektivität

Für die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit wurde die Reaktion bei -15 °C, 20 °C und 40 °C durchgeführt. Tabelle 11 zeigt die dabei erhaltenen Resultate.

Tab. 11: Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit, Enantio- und Regioselektivität der *rac*-Styroloxidöffnung mit **68** als Katalysator[a]

T (°C)	Reaktions-zeit (d)	Umsatz (%) bezogen auf eingesetztes Me_3SiN_3	Regioselektivität[b] a : b	ee (%)[b]		
				Styroloxid (R)	a (I)	b (I)
-15	4	34	67 : 33	8	39	43
20	3	100	85 : 15	8	32	19
40	1	100	84 : 16	62	31	15

a) Styroloxid:R_3SiN_3:Kat. = 1: 0.5:0.05, 3 d, b) bestimmt durch GC (Chirasil-Dex CB).

Die erhaltenen Resultate zeigen, daß die *Reaktivität*, wie erwartet, *mit steigender Temperatur zunimmt*.

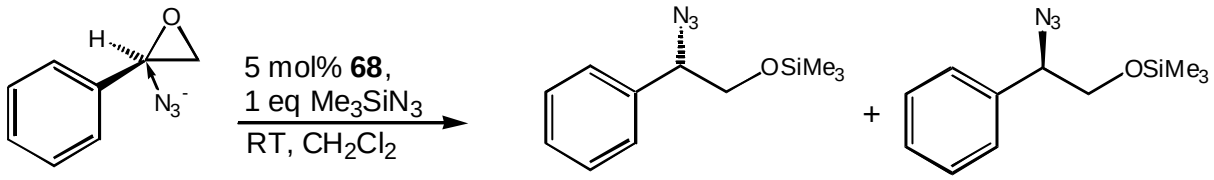
Der Sachverhalt bezüglich der Selektivität stellt sich als etwas komplizierter dar. Vergleicht man die Ergebnisse bei -15 °C mit denen bei 20 °C, so ist ein Anstieg der Enantioselektivität sowohl für das α- als auch für das β-substituierte Produkt mit Erniedrigung der Reaktionstemperatur ersichtlich. Die Regioselektivität nimmt mit sinkender Temperatur jedoch stark ab. Das unreagierte Styroloxid liegt nur in einem geringen Enantiomerenüberschuß (8 %) vor. Wird die Reaktionstemperatur erhöht (40 °C), so ändert sich die Regioselektivität kaum, während die Enantioselektivität deutliche Veränderungen zeigt. Jetzt wird das *S*-Styroloxid deutlich besser koordiniert und aktiviert. Der Enantiomerenüberschuß des unreagierten Styroloxids beträgt 62 %. Die Überschüsse der Produkte ändern sich jedoch nur geringfügig. Das bestätigt die Tatsache, daß die Enantiomerenverhältisse der Produkte nicht von der bevorzugten Koordination eines Enantiomers des Styroloxids abhängen, sondern aus einem späteren Schritt resultieren.

Um das Reaktionsverhalten der beiden Enantiomere des Styroloxids getrennt zu studieren, wurden die folgenden Experimente unternommen.

2. Einsatz von enantiomerenreinem *R*-Styroloxid

Als erstes wurde die Ringöffnung von enantiomerenreinem *R*-Styroloxid mit dem Katalysator **68** untersucht. Das Ergebnis war überraschend. Entgegen der Annahme, daß ein Enantiomer des Substrates zu den entsprechenden Produkten inverser (α-Substitution) bzw. gleicher (β-Substitution) Konfiguration reagiert, wurde ein racemisches Enantiomerengemisch für das α-substituierte Produkt und 10 % ee für β-II erhalten (Gl.71).

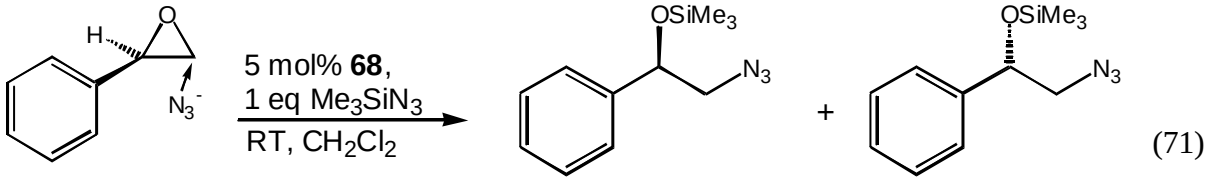
a -**Regioisomer:**



R-Styroloxid erwartet nicht erwartet

~ rac

b **-Regioisomer:**



(71)

R-Styroloxid erwartet nicht erwartet

10 % ee

Die Regioselektivität α:β war auch hier ~ 85:15. Daraus folgt, daß die *Richtung des nucleophilen Angriffs* des N_3^- *nicht von der Stereochemie des koordinierten Epoxids abhängt*. Die Tatsache, daß das unreagierte Epoxid weiterhin in enantiomerenreiner Form vorlag, spricht dafür, daß eine teilweise Racemisierung unmittelbar vor dem Angriff des Nucleophils N_3^- stattfindet.

3. Umsetzung von *R*-Styroloxid mit dem enantiomeren Komplex (*R*,*R*)-Mo(TADDAMINat)Cl_2(DME) *ent*-**68**

Interessant war nun, ob sich die Stereoselektivität bei Einsatz des enantiomerenreinen *S*-Styroloxids unter Einsatz von **68** als Katalysator von der Stereoselektivität bei Einsatz von enantiomerenreinem R-Styroloxid unterscheidet. Da *S*-Styroloxid nicht verfügbar war, wurde die Ringöffnung von *R*-Styroloxid mit Me_3SiN_3 unter Katalyse von (*R*,*R*)-Mo(TADDAMINat)Cl_2(DME) *ent*-**68** untersucht (a). Das Ergebnis dieses Experimentes sollte dem Ergebnis der Reaktion von *S*-Styroloxid unter Katalyse von (*S*,*S*)-Mo(TADDAMINat)Cl_2(DME) **68** entsprechen (b), wobei hier natürlich die enantiomeren Produkte entstehen würden. Tabelle 12 zeigt das Ergebnis des diesbezüglichen Experimentes (a) und dessen Übertragung (b) im Vergleich zu dem bereits vorgestellten Resultat der Umsetzung von *R*-Styroloxid mit **68** (c). Hier erhielt man 100 % Umsatz bezüglich des eingesetzten Me_3SiN_3. Diesmal jedoch betrug der Enantiomerenüberschuß 11 % bezüglich a **-I** und 50 % bezüglich b **-I**. Wiederum lag das unreagierte Epoxid nach der Reaktion in enantiomerenreinem Zustand

vor. Das Regioisomerenverhältnis unterschied sich nur sehr geringfügig. Tabelle 12 zeigt die Ergebnisse zum Vergleich.

Tab. 12: Vergleich der Selektivitäten von *ent*-**68** mit **68** bei der Umsetzung von *R*-Styroloxid[a]

	Konfiguration des Styroloxids	**Katalysator**	**Regioselektivität** a : b	**ee (%)[b]** **Styroloxid**	a	b
a	*R*	(*R*,*R*)-Mo(TADDAMINat)Cl_2(DME)]	86 : 14	99 (R)	11(I)	50 (I)
	entspricht:					
b	*S*	(*S*,*S*)-[Mo(TADDAMINat)Cl_2(DME)]	86 : 14	99 (S)	11 (II)	50 (II)
c	*R*	(*S*,*S*)-[Mo(TADDAMINat)Cl_2(DME)]	85 : 15	99 (R)	0	10 (I)

a) Styroloxid:R_3SiN_3:Kat. = 1: 0.5:0.05, RT, 3 d, CH_2Cl_2, b) bestimmt durch GC (Chirasil-Dex CB).

Dieses Ergebnis unterstützt den „matched-mismatched-Charakter", die Überlagerung verschiedener induktiver Effekte bei dieser Katalysereaktion.

An dieser Stelle sei erwähnt, daß bereits *Sinou et al.* eine Studie zur Konfigurationsänderung während der Epoxidöffnung publizierten.[58] Sie untersuchten das Verhalten von *R*-Styroloxid in der Ringöffnung durch Me_3SiN_3 unter Einsatz von Al(Oi-Pr)$_3$ und Ti(Oi-Pr)$_4$ als Katalysatoren und verschiedenen Lösungsmitteln. In Tabelle 13 sind die repräsentativen Ergebnisse wiedergegeben.

Tab. 13: Konfigurationserhalt und -inversion bei der Ringöffnung von R-Styroloxid mit Me_3SiN_3 und Al(O*i*-Pr)$_3$ bzw. Ti(O*i*-Pr)$_4$[a]

Katalysator	**Lösungsmittel**	**ee (%) (abs. Konfiguration)[b]** **1-Trimethylsilyloxy-2-azido-2-phenylethan**
Al(O*i*-Pr)$_3$	Hexan	76 (S)
Ti(O*i*-Pr)$_4$	Hexan	72 (S)
Al(O*i*-Pr)$_3$	THF	83 (S)
Ti(O*i*-Pr)$_4$	THF	83 (R)

a) allg. Bedingungen: Me_3SiN_3 (1.5 eq), Styroloxid (1 eq), Ti(Oi-Pr)$_4$ (0.04 eq), Al(Oi-Pr)$_3$, b) Bestimmung der ee's anhand des Drehwerts des Aminoalkohols; ($[\alpha]_D^{20}$ = -25.8 °, c = 6.6, MeOH, *R*-Enantiomer).[99]

Die Autoren postulierten den in Abbildung 13 dargestellten intramolekularen Azid-Transfer (Weg **B**) für die Konfigurationserhaltung bzw. den intermolekularen Weg **A** für die Inversion. Sie schlossen jedoch einen Carbeniumion-Übergangszustand (S_N1), welcher zu einer teilweisen Racemisierung

führt, nicht aus. Weg **B** und der Carbeniumion-Mechanismus sind in koordinierenden Lösungsmitteln wie THF bevorzugt.

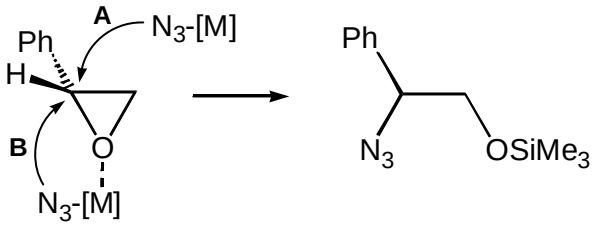
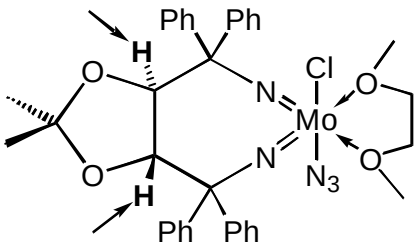


Abb. 13: Von *Sinou et al.*[58] vorgeschlagene Reaktionswege für den Azidangriff am Styroloxid

4. Cl/N_3-Austausch?

Um diese Frage zu beantworten, wurde in einem NMR-Experiment Komplex **68** mit einer äquimolaren Menge an Me_3SiN_3 versetzt. Nach 3 d wurde die ^{1}H-Verschiebung gemessen. Bei Substitution eines Chloro- gegen einen Azid-Liganden sollte sich das Singulett-"Sonden"-Signal der zwei enantiotopen Protonen der asymmetrisch substituierten Kohlenstoffatome (Schema 9) aufgrund der daraus resultierenden Diastereotopie in zwei Dubletts aufspalten. Dies konnte jedoch nicht beobachtet werden, was den Schluß zuläßt, daß bei diesem Molybdänkomplex kein Cl/N_3-Austausch stattfindet. Das Ergebnis, daß bei der Katalysereaktion kein Chlorhydrin erhalten wurde, bestätigt den Sachverhalt.



Schema 9: Sondenprotonen für die Bestimmung der Komplexsymmetrie

Dieses Ergebnis schließt die Aktivierung der Azid-Einheit durch das Metall und damit einen Mechanismus nach **A** oder **B** (Abb.13) aus. Folglich muß ein Carbeniumion-Übergangs-zustand in Betracht gezogen werden.

5. Vorgeschlagener Mechanismus

In Schema 10 ist ein möglicher Mechanismus dargestellt, welcher die erhaltenen Phänomene erklärt. Dieser begründet sich durch folgende Fakten:

1. **68** reagierte nicht mit Me_3SiN_3. Es wurde kein Cl-N_3-Austausch beobachtet, womit ein inter- oder intramolekularer Azid-Transfer ausgeschlossen werden kann.

2. *R*-Styroloxid wurde in Abwesenheit von Me_3SiN_3 nicht durch **68** racemisiert (keine Ringöffnung).

3. Es wird angenommen, daß die Koordination des Styroloxids erst durch die Protonierung eines Imido-Stickstoffatoms möglich wird. Verantwortlich dafür ist vermutlich HN_3, welches in einem vorgelagerten Gleichgewicht durch Reaktion von Me_3SiN_3 mit Spuren von H_2O entsteht:[100]

$$H_2O + Me_3SiN_3 \rightarrow Me_3SiOH + HN_3$$

4. *Sundermeyer et al.*[101] beobachteten, daß die Imido-Funktion von Molybdän- und Wolfram-Komplexen durch Säuren *reversibel* zur Amido-Funktion protoniert wird (Gl.72):

$$[Tp^*M(N\textit{t}\text{-Bu})_2Cl] + HBF_4 \rightarrow [Tp^*M(N\textit{t}\text{-Bu})(NH\textit{t}\text{-Bu})Cl]BF_4\,,\ M = Mo, W \qquad (72)$$

Deshalb kann hier die Protolyse der Imidobindung zur Amidobindung durch H^+ aus HN_3 angenommen werden. Durch diese Transformation wird die Lewis-Acidität des Metallzentrums deutlich erhöht.

5. Nach Zusammenbringen von enantiomerenreinem *R*-Styroloxid und (*R,R)*- bzw. (*S,S*)-Mo(TADDAMINat)Cl_2(DME) in Gegenwart von 0.5 eq Me_3SiN_3 änderte sich die Konfiguration des unreagierten Substrates auch nach längerer Reaktionszeit (3 d, RT, CH_2Cl_2) nicht. Damit scheint die Koordination des Styroloxids irreversibel zu sein. Die instabile Carbenium-ion-Zwischenstufe wird möglicherweise durch das Stickstoffatom der Imidobindung stabilisiert. Diese Anordnung führt zwangsläufig nur zum α-substituierten Produkt (A'). In Abwesenheit von Me_3SiN_3 wurde ebenfalls keine Beeinträchtigung der Enantiomerenreinheit des *R*-Styroloxids beobachtet.

6. Racemisches Styroloxid lag nach der Reaktion mit 0.5 eq Me_3SiN_3 annähernd racemisch vor, während die Produkte Enantiomerenüberschüsse aufwiesen. Die erhaltenen Azidosilylether bei Ein-

satz von enantiomerenreinem Styroloxid besaßen in Abhängigkeit von der Konfiguration des Substrates sowohl die *R*- als auch die *S*-Konfiguration in unterschiedlichen Verhältnissen, während das Styroloxid weiterhin in enantiomerenreiner Form vorlag.

Hieraus folgt, daß die asymmetrische Induktion in den der Epoxidkoordination folgenden Schritten stattfindet.

Da auch β-substituierte Azidosilylether entstehen, muss ebenfalls eine Anordnung mit koordiniertem Styroloxid mit sowohl *R*- wie auch *S*-Konfiguration existieren, wobei die diastereomeren Formen über den ringgeöffneten Zustand miteinander im Gleichgewicht stehen: $I \leftrightarrow II \leftrightarrow III$.

Vorstellbar ist die Bevorzugung eines dieser diastereomeren Zwischenprodukte II bzw. III hinsichtlich des Angriffs des Silylazids.

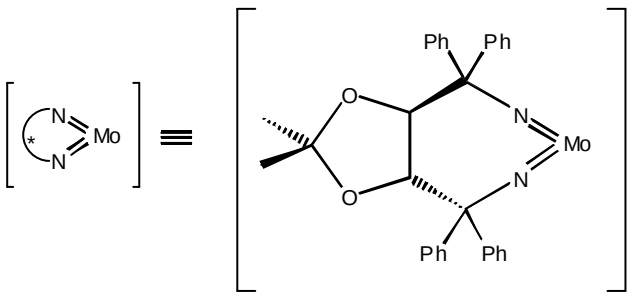
6. Es ist plausibel, daß der Alkoxy(amido)komplex in Gegenwart von DME den zum Produkt korrespondierenden Alkohol elimieren kann, insbesondere, wenn letzterer durch Reaktion mit Me_3SiN_3 aus dem Gleichgewicht entfernt wird. Auf diese Weise könnte HN_3 durch Solvolyse des Me_3SiN_3 nachgebildet werden, wobei der Silylether entsteht:

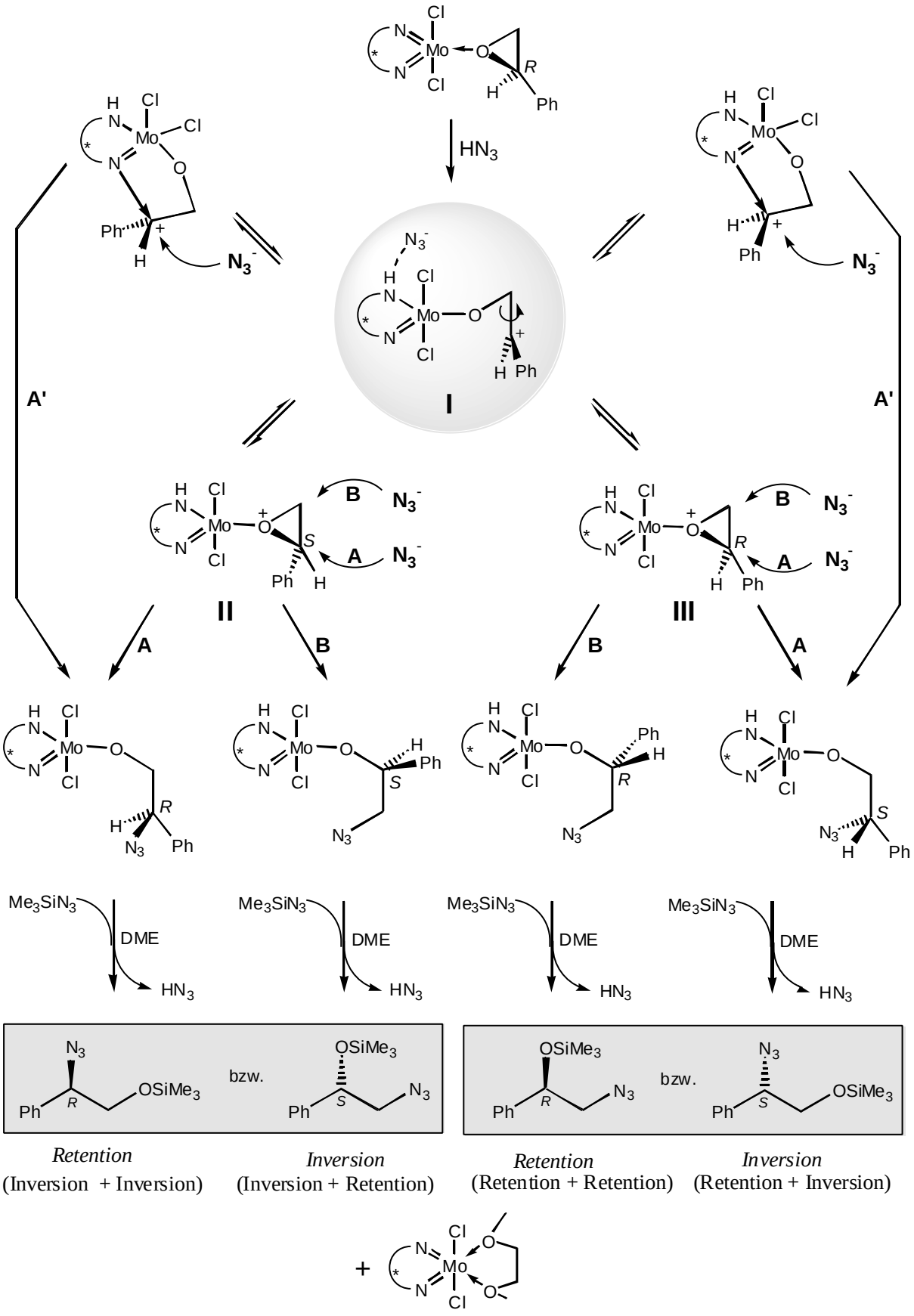
$$ROH + Me_3SiN_3 \rightarrow ROSiMe_3 + HN_3$$

Für die Bildung der Azidosilylether gibt es damit zwei Etappen, in denen *Retention* bzw. *Inversion* der Konfiguration des chiralen C-Atoms stattfindet:

- Gleichgewicht $I \leftrightarrow II \leftrightarrow III$
- Angriff des Azidions am α-C von der Rückseite (Inversion) bzw. am β-C unter Erhaltung der Konfiguration am α-C (Retention).

Der Übersichtlichkeit halber wurde folgende Abkürzung gewählt:





Schema 10: Vorgeschlagener Mechanismus für die Mo(TADDAMINat)Cl_2(DME)-katalysierte Ringöffnung von Styroloxid mit Me_3SiN_3

6. Bestimmung der Abhängigkeit der Selektivität von der Konzentration des Styroloxids

Um die Katalysebedingungen weiter zu optimieren, wurde auch der Einfluß der Konzentration des Styroloxids studiert. Dafür wurden verschiedene Epoxidkonzentrationen und (*S*,*S*)-Mo(TADDAMINat)Cl_2(DME) **68** als Katalysator eingesetzt. Die in Tabelle 14 wiedergegebenen Ergebnisse zeigen eine geringe Veränderung der Enantioselektivität, jedoch eine deutliche Abschwächung der Regioselektivität bei sinkender Epoxidkonzentration.

Tab. 14: Einfluß der *rac*-Styroloxidkonzentration auf die Selektivität der Ringöffnung mit **68** als Katalysator[a]

V(CH_2Cl_2) (ml)	**Umsatz (%)** **bezogen auf eingesetztes Me_3SiN_3**	**Regioselektivität** a **:** b	**ee (%)**		
			Styroloxid (R)	a (I)	b **(I)**
2	100	85 : 15	8	32	19
5	100	67 : 33	13	24	29
10	100	69 : 31	13	23	28

a) *rac*-Styroloxid:Me_3SiN_3:**68** = 1:0.5:0.05, CH_2Cl_2, RT, 3 d, b) bestimmt durch GC (Chirasil-Dex CB).

7. Bestimmung der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit und der Selektivität von der Konzentration des Katalysators

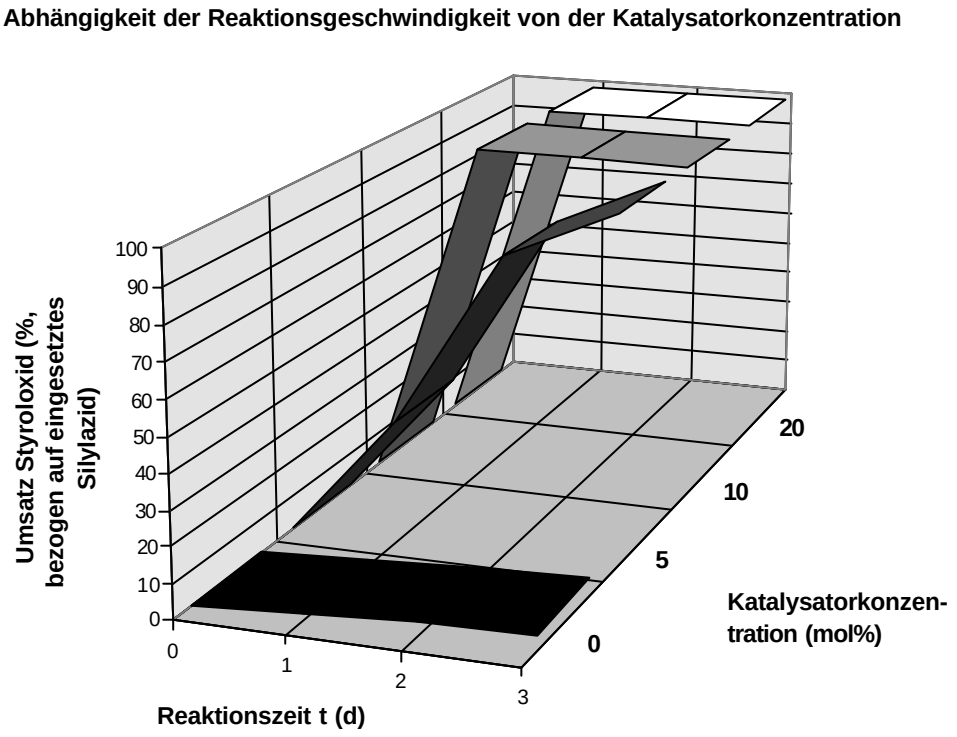
Für die Untersuchung, wie sich die Katalysatorkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit und die Enantio- bzw. Regioselektivität der Ringöffnung auswirkt, wurden die Konzentrationen 0, 5, 10 und 20 mol% (*S*,*S*)-Mo(TADDAMINat)Cl_2(DME) **68** unter sonst gleichen Bedingungen (T, V(LM), t, c(Substrate)) getestet. In Tabelle 15 und Graphik 1 sowie Tabelle 16 sind die erhalten Ergebnisse dargestellt. Die sehr geringe Umsetzung ohne Katalysator zeigt, daß die Reaktion nur mit Katalysator funktioniert, was einen katalysatorfreien Reaktionsweg praktisch ausschließt. Mit steigender Konzentration nimmt auch die Reaktionsgeschwindigkeit zu, ab einem Einsatz von 10 mol% **68** ist die Reaktion bereits nach 24 Uhr vollständig.

Bei Betrachtung der Regioselektivität zeigt sich eine drastische Änderung mit Zunahme der Katalysatorkonzentration. Während bei relativ niedriger Temperatur das α-Produkt überwiegt, domimiert bei hoher Konzentration das β-Produkt deutlich. Die Enantioselektivitäten steigen erwartungsgemäß mit der Katalysatorkonzentration. Hierbei konnte bis zu 50 % ee (α-) bzw. 44 % ee (β-Produkt) erreicht werden.

Tab. 15: *rac*-Styroloxid-Umsatz in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer t mit **68**[a]

t (d)	c_{kat} (mol%)			
	0	**5**	**10**	**20**
1	2 %	36 %	100 %	100 %
2	4 %	86 %		
3	5 %	100 %		

a) *rac*-Styroloxid: Me_3SiN_3 = 1: 0.5, RT, CH_2Cl_2, Umsatz bestimmt durch GC (Chirasil-Dex CB) gegen Decan als internen Standard.



Graphik 1: Abhängigkeit des *rac*-Styroloxidumsatzes von der Katalysatorkonzentration (*rac*-Styroloxid:Me_3SiN_3 = 1:0.5, CH_2Cl_2, RT)

Tab. 16: Enantiomerenüberschuß der *rac*-Styroloxid-Öffnungsprodukte in Abhängigkeit von der Katalysator-konzentration[a]

c (Kat.) mol% (bezogen auf Styroloxid)	Regioselektivität a : β	ee (%)[b]		
		Styroloxid (R)	a (I)	β **(I)**
5	85 : 15	8	32	19
10	54 : 46	13	33	37
20	29 : 71	13	50	44

a) *rac*-Styroloxid:Me_3SiN_3 = 1:0.5, CH_2Cl_2, RT, 3 d, b) bestimmt durch GC (Chirasil-Dex CB).

8. Umsetzung von *rac*-Styroloxid mit dem enantiomeren Komplex (*R,R*)-Mo(TADDAMIN-at)Cl_2(DME) *ent*-68

Im folgenden wurde *rac*-Styroloxid mit 0.5 eq Me_3SiN_3 und (*R,R*)-Mo(TADDAMIN-at)Cl_2(DME) ***ent*-68** als Katalysator umgesetzt. Tabelle 17 gibt die dabei erhaltenen Ergebnisse und zum Vergleich die Ergebnisse der Umsetzung mit (*S,S*)-Mo(TADDAMINat)Cl_2(DME) **68** wieder.

Tab. 17: Vergleich der Selektivität von **68** und ***ent*-68** in der Umsetzung von *rac*-Styroloxid[a]

Katalysator	**Umsatz (%)** **bezogen auf eingesetztes Me_3SiN_3**	**Regioselektivität** a : b	**ee (%)[b]**		
			Styroloxid (R)	a	b
(*R,R*)-Mo(TADDAMINat)-Cl_2(DME)	100	80 : 20	3	29 (II)	20 (II)
(*S,S*)-Mo(TADDAMINat)-Cl_2(DME)	100	85 : 15	8	32 (I)	19 (I)

a) *rac*-Styroloxid:Me_3SiN_3:**68** = 1:0.5:0.05, CH_2Cl_2, RT, 3 d, b) bestimmt durch GC (Chirasil-Dex CB).

Trotz leichter Selektivitätsverschiebungen sind die Ergebnisse erwartungsgemäß fast identisch.

6.1.2.2 Katalytische Ringöffnungsreaktion mit (*S,S*)-Mo(TTDDAMINat)Cl_2(DME) **76**

Um den Einfluß des sterischen Ligandenanspruchs auf die Selektivität der Epoxidöffnung zu testen, wurde in dieser Reaktion auch (*S,S*)-Mo(TTDDAMINat)Cl_2(DME) **76**, das *o*-tolyl-substituierte Analogon, als Katalysator eingesetzt. Dabei wurde wiederum die Reaktion von racemischem und von enantiomerenreinem *R*-Styroloxid untersucht. Tabelle 18 zeigt die dabei erhaltenen Ergebnisse.

Tab. 18: Umsetzung von *R*- und *rac*-Styroloxid mit **76**[a]

Substrat	**Umsatz (%)** **bezogen auf eingesetztes Me_3SiN_3**	**Regioselektivität** a : β	**ee (%)[b]**		
			Styroloxid	a (I)	β **(I)**
R-Styroloxid	54	79 : 21	> 99	5	2
rac-Styroloxid	67	87 : 13	13 (R)	44	95

a) Styroloxid:Me_3SiN_3:**76** = 1:0.5:0.05, CH_2Cl_2, RT, 3 d, b) bestimmt durch GC (Chirasil-Dex CB).

Diese Ergebnisse zeigen deutliche Tendenzen. Die Umsätze sind mit 54 % bzw. 67 % viel geringer als bei dem phenylsubstituierten Komplex **68**. Der Enantiomerenüberschuß des unreagierten Styro-

loxids bei Einsatz des *rac*-Styroloxids zeigt mit 13 % eine leicht bessere Substratselektion. Jetzt wird *S*-Styroloxid etwas besser koordiniert, was vermutlich die leichte Ausbeuteerhöhung beim Übergang vom *R*- zum *rac*-Styroloxid erklärt. Der Enantiomerenüberschuß des β-Produktes von 95 % ee stellt zwar ein herausragendes Ergebnis dar, allerdings ist dieses Resultat mit einem recht hohen Fehler behaftet. Das Signal für dieses b-Isomer war sehr schwach. Das eventuell vorhandene Signal des enantiomeren Produktes konnte nicht detektiert werden, was aber auch an einem Verschwinden im Grundrauschen bzw. im sichtbaren Signal des Hauptenantiomers liegen kann.

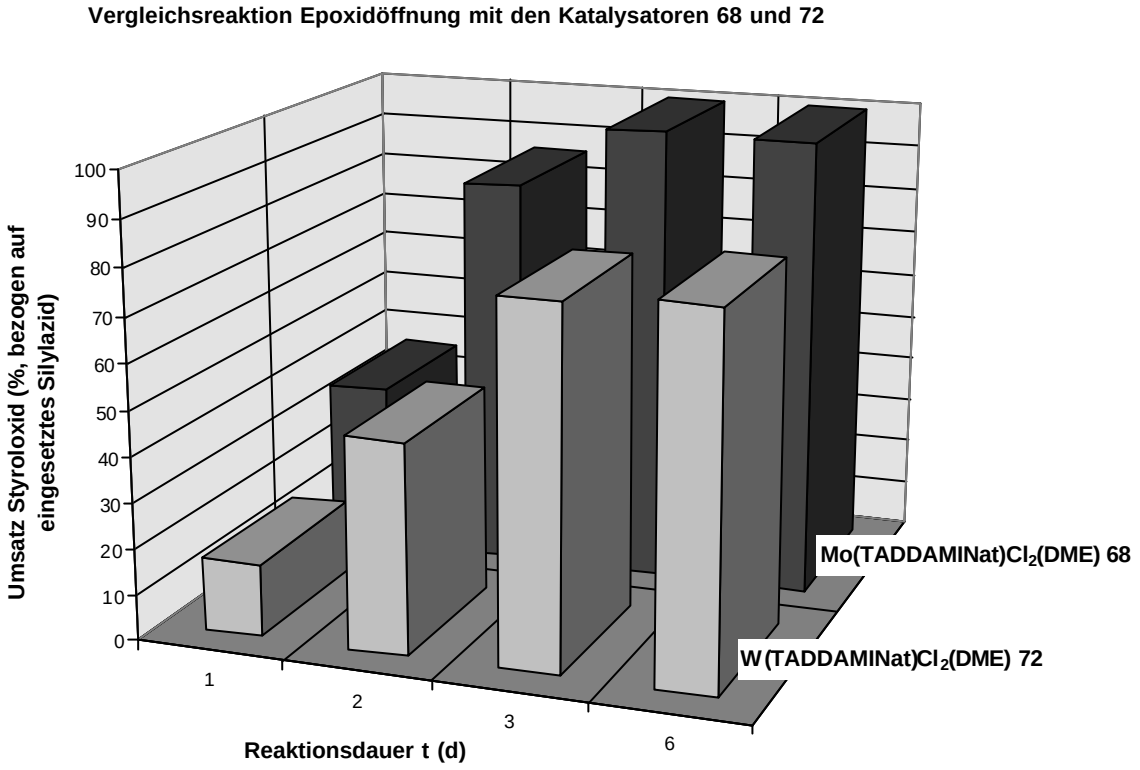
Insgesamt konnte damit gezeigt werden, daß sich der größere sterische Anspruch auf die Selektivität positiv, auf die Reaktivität jedoch negativ auswirkt.

6.1.2.3 Katalytische Ringöffnungsreaktion mit (*S*,*S*)-W(TADDAMINat)Cl_2(DME) **72**

Nach diesen interessanten Resultaten mit dem Molybdänkomplex **68** wurden die Untersuchungen auch mit dem analogen Wolframkomplex **72** durchgeführt. Wie bereits gezeigt, weist W(N*t*-Bu)$_2$(NH*t*-Bu)$_2$ eine geringere Aktivität auf als Mo(N*t*-Bu)$_2$$Cl_2$(DME) **16**, ein Vergleich von **16** mit W(N*t*-Bu)$_2$$Cl_2$(DME) existiert jedoch nicht.

1. Vergleich der Aktivitäten von **68** und **72** bei der Ringöffnung von Styroloxid mit Me_3SiN_3

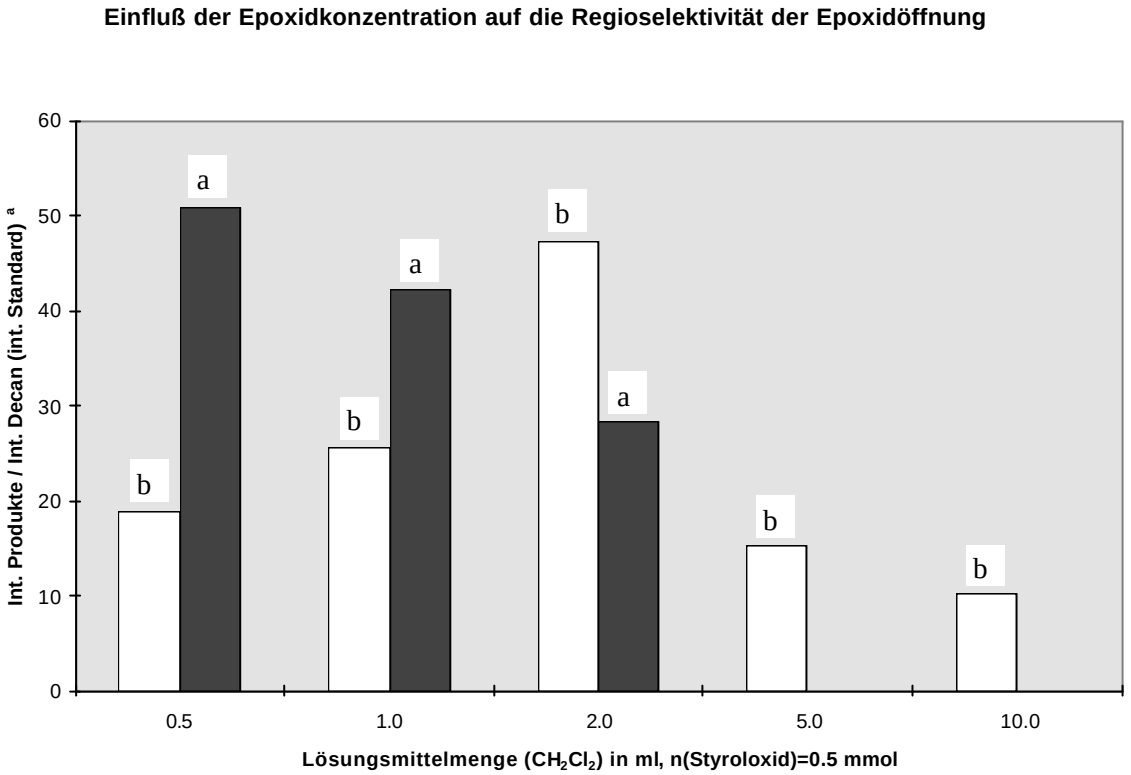
Die oben gezeigte Katalysereaktion (Gl.69) wurde in einem Vergleichsexperiment mit Mo(TADDAMINat)$_2$$Cl_2$(DME) **68** und W(TADDAMINat)$_2$$Cl_2$(DME) **72** unter Standardbedingungen durchgeführt. Dabei konnte **eine verminderte Aktivität des Wolframkomplexes** beobachtet werden (Graphik 2).



Graphik 2: Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Umsetzung von rac-Styroloxid mit Me_3SiN_3 und **68** bzw. **72** als Katalysatoren *(rac*-Styroloxid:Me_3SiN_3:Kat. = 1:0.5:0.05, CH_2Cl_2, RT)

2. Bestimmung der Regioselektivität der (*S*,*S*)-W(TADDAMINat)Cl_2(DME)-katalysierten Ringöffnung von *rac*-Styroloxid mit Me_3SiN_3

In Testexperimenten zur Ringöffnung von *rac*-Stryroloxid mit (*S*,*S*)-W(TADDAMINat)-Cl_2(DME) **72** wurde eine deutliche Abhängigkeit der Regioselektivität von der Gesamtkonzentration der Reaktionsteilnehmer gefunden. Diese Tendenz konnte bereits bei Verwendung von (*S*,*S*)-Mo(TADDAMINat)Cl_2(DME) **68** als Katalysator beobachtet werden. Deshalb wurde dieses Phänomen genauer untersucht. In Graphik 3 sind die Ergebnisse dieser Experimente wiedergegeben.



Graphik 3: Regioselektivität bei der Ringöffnung von *rac*-Styroloxid mit **72** in Abhängigkeit von der Gesamtkonzentration der Reaktanden (*rac*-Styroloxid:Me_3SiN_3:**72** = 1:0.5:0.05, CH_2Cl_2, RT)

Es ist ersichtlich, daß mit sinkender Konzentration die Aktivität deutlich abnimmt. Während bei hohen Konzentrationen das α-substituierte Produkte überwiegt, steigt der Anteil des β-substituierten mit abnehmender Konzentration. Bei 2 ml Lösungsmittel (c(Kat.) = 0.015 mol/l, Styroloxid: Me_3SiN_3:**72** = 0.5:10:5) ist das β-Produkt bereits im Überschuß vorhanden. Bei weiterer Abnahme der Konzentration wird dieses ausschließlich erhalten. Man könnte bei dieser hohen Verdünnung annehmen, daß der Einfluß des Katalysators auf die Reaktion abnimmt, was die stark verringerte Umsatzgeschwindigkeit bestätigt. Eine konkurrierende (und notwendigerweise schnellere) katalysatorfreie Umsetzung kann jedoch nahezu ausgeschlossen werden, da gezeigt wurde, daß die Umsetzung ohne Katalysator nur sehr langsam abläuft. Damit steuert zwangsläufig der Wolframkomplex diese Regioselektivität. Ob dies durch sterische oder elektronische Effekte bewirkt wird, und auf welche Art die Konzentration den Katalyseprozeß beeinflußt, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden.

Das Ergebnis ist überraschend, da eine derartige Selektivität nur bei Einsatz von NaN_3 erhalten wurde.[102,97] Die hier vorgestellte übergangsmetallkatalysierte Variante bietet jedoch trotz geringer Produktbildung die Möglichkeit, dieses β-substituierte Azidohydrin bei weiterer Optimierung enantiomerenangereichert darzustellen.

Damit kann **erstmals** eine übergangsmetallkatalysierte Ringöffnung von Styroloxid mit Me_3SiN_3 vorgestellt werden, bei der ausschließlich das b-**substituierte Öffnungsprodukt** erhalten wird.

Es bleibt zu untersuchen, inwiefern sich durch Optimierung der Reaktionstemperatur und der Konzentration des Epoxids eine bessere Reaktivität erreichen läßt.

3. Bestimmung der Enantioselektivität

Die Bestimmung der Enantiomerenverhältnisse ergab bei allen Wolframkomplex-kataly-sierten Reaktionen, welche bis hier beschrieben wurden (z.B. *rac*-Styroloxid:Me_3SiN_3:**72**= 1:0.5:0.05, CH_2Cl_2, RT, 3 d) keinen Enantiomerenüberschuß, in **allen Fällen** lagen sowohl das Produkt als auch das Edukt als ein **racemisches Gemisch** vor. Das ist überraschend, da die Festkörperstrukturen der Komplexe nahezu identisch sind.

6.1.2.4 Katalytische Ringöffnungsreaktion mit (*S*,*S*)-Cr(TADDAMINat)$(OSiMe_3)_2$ **74**

Die Ringöffnung von Styroloxid wurde ebenfalls mit dem Chrom-analogen Komplex **74** als Katalysator getestet. Dieser Komplex zeigte erwartungsgemäß eine **sehr hohe Reaktivität**. Bereits nach 3 h Reaktionszeit (*rac*-Styroloxid:Me_3SiN_3:**74**= 1:0.5:0.05, CH_2Cl_2, RT) war die Umsetzung abgeschlossen. Es lag ein Gemisch von etlichen Produkten vor, die nicht identifiziert werden konnten. Die Bestimmung der Regioselektivität war durch Überlagerungen im GC-Plot nicht möglich. Lediglich das α-substituierte Produkt konnte bestimmt werden und wies keinen deutlichen Enantiomerenüberschuß auf. Bei längerer Reaktionsdauer wurde auch das überschüssige Styroloxid (1 eq, bezogen auf eingesetztes Silylazid) umgesetzt, die Menge der Nebenprodukte wurde dabei größer. Es folgt, daß in Gegenwart von Katalysator 74 nicht nur die Ringöffnung von Styroloxid mit dem Silylazid, sondern jede Menge Nebenreaktionen stattfinden.

Resumé:

Mit der enantioselektiven Ringöffnung von Styroloxid wurde die erste, durch einen chiralen Diimido-Chelatkomplex katalysierte asymmetrische Reaktion vorgestellt. Dabei zeigte sich, daß nur der Mo-

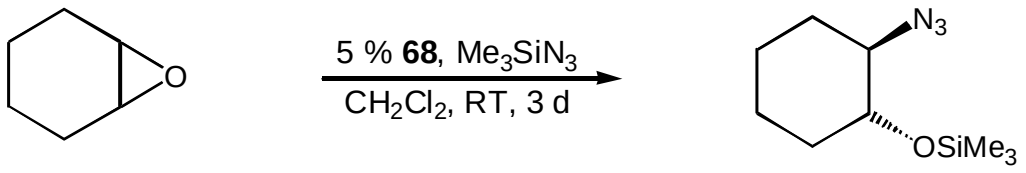
lybdän-Komplex eine asymmetrische Induktion bewirkt. Mit bis zu 50 % ee können die Ergebnisse als moderat eingestuft werden.

Aufgrund der erhaltenen Ergebnisse wird ein Mechanismus postuliert, der als **enantiokonvergente Synthese mit *einem* Katalysator** bezeichnet werden kann.

Obwohl die Enantioselektivitäten hier nur mäßig sind und die Regioselektivität nur unvollständig kontrolliert werden kann, stellt dieser Prozeß in seiner Idealform eine neue und wichtige Strategie zur Synthese enantiomerenreiner Verbindungen dar. Für den Wolframkomplex **72** und den Chromkomplex **74** wurden nur racemische Produkte gefunden. Bezüglich der Regioselektivität konnte gezeigt werden, daß sich mit Hilfe der Reaktandenkonzentration die Selektivität des Wolframkatalysators bis hin zur vollständigen Bevorzugung des β-Isomers steuern läßt.

6.2 Asymmetrische Ringöffnung von Cyclohexenoxid

Um das katalytische Potential der chiralen Diimido-Chelatkomplexe auch in der asymmetrischen Ringöffnung von *meso*-Epoxiden mit Me_3SiN_3 zu untersuchen, wurde eine Testreaktion mit Cyclohexenoxid und **68** als Katalysator unternommen (Gl.73). Leider konnte kein Enantiomerenüberschuß im entstandenen *trans*-2-(Trimethylsiloxy)-cyclohexylazid **79**/*ent*-**79** detektiert werden.



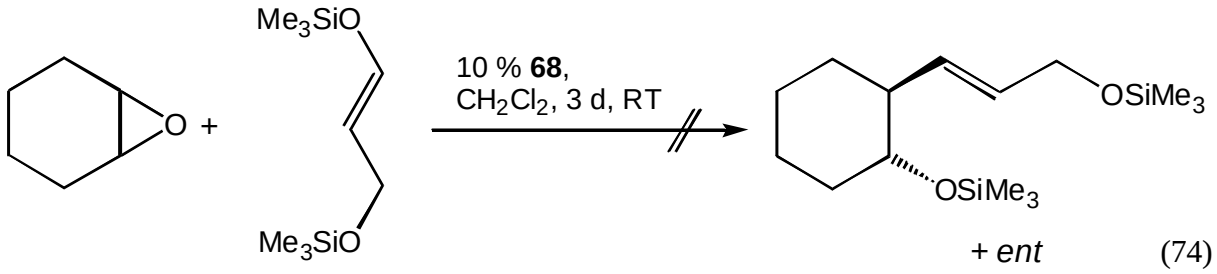
(73)

79 + *ent*-**79**

6.3 Addition von 1,3-Bis(trimethylsilyl)propen an Cyclohexenoxid

Die Addition von 1,3-Bis(trimethylsilyl)propen an Cyclohexenoxid stellt eine Reaktion dar, welche durch $TiCl_4$ als Lewis-Säure erfolgreich katalysiert wird.[103] Im folgenden wurde untersucht, ob auch

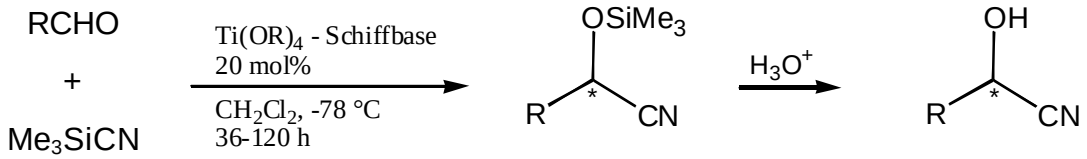
Mo(TADDAMINat)Cl_2(DME) **68** in dieser Reaktion als Lewis-Säure fungiert (Gl.74). Es konnte jedoch keine Aktivität beobachtet werden.



(74)

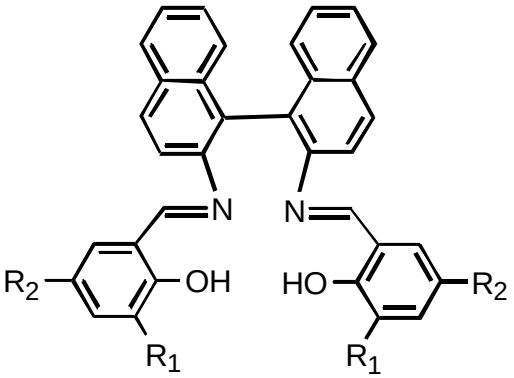
6.4 Asymmetrische Trimethylsilylcyanierung von Aldehyden

Die Synthese optisch aktiver Cyanhydrine, welche wichtige Bausteine für die Darstellung von Insektiziden und Arzneistoffen sind, gewinnt zunehmend an Interesse[104]. Dabei haben sich Schiffbase-Metallkomplexe als sehr erfolgreich bewiesen. An dieser Stelle werden die herausragende Ergebnisse der Gruppe von *C.-M. Che*[105] genannt, welche auf der Verwendung eines *in situ* hergestellten Titan-Schiffbase-Komplexes beruhen (Gl.75). Die besten Ergebnisse wurden dabei mit den sterisch anspruchsvollen Resten R_1 = R_2 = *t*-Bu für unterschiedlich substituierte Benzaldehyde erreicht (Tab.19).

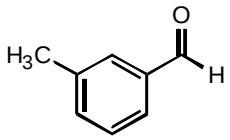
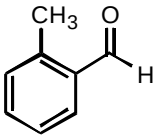
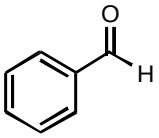


(75)

Schiffbase:

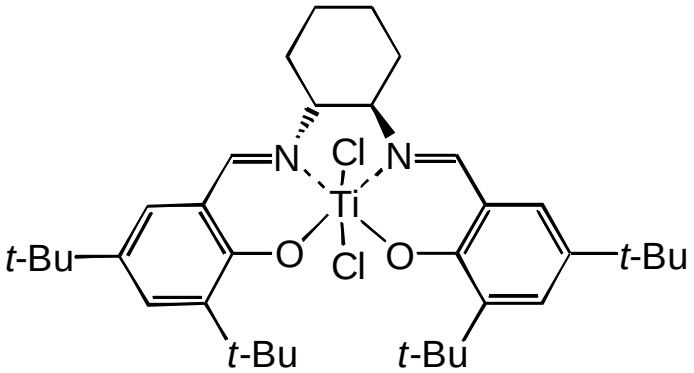


Tab. 19: Ergebnisse der asymmetrische Trimethylsilylcyanierung von verschiedenen aromatischen Aldehyden mit dem Titan-Schiffbase-Komplex als Katalysator[105]

Aldehyd	Ausbeute (%)	ee d. Cyanohydrine (%)
	75	96
	87	95
	94	93

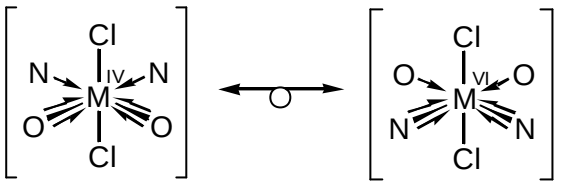
Obwohl die Umsetzung von aliphatischen Aldehyden und aromatischen Aldehyden mit elektronenziehenden Gruppen geringere Enantiomerenüberschüsse ergab, bietet der beschriebene Katalysator jedoch herrausragende Ergebnisse für methyl- und nichtsubstituierte Benzaldehyde.

Eine den Diimidokomplexen dieser Arbeit isolobale Titanverbindung wurde 1998 von der Gruppe *North/Belokon* vorgestellt[106] (Fig.1).



(Fig. 1)

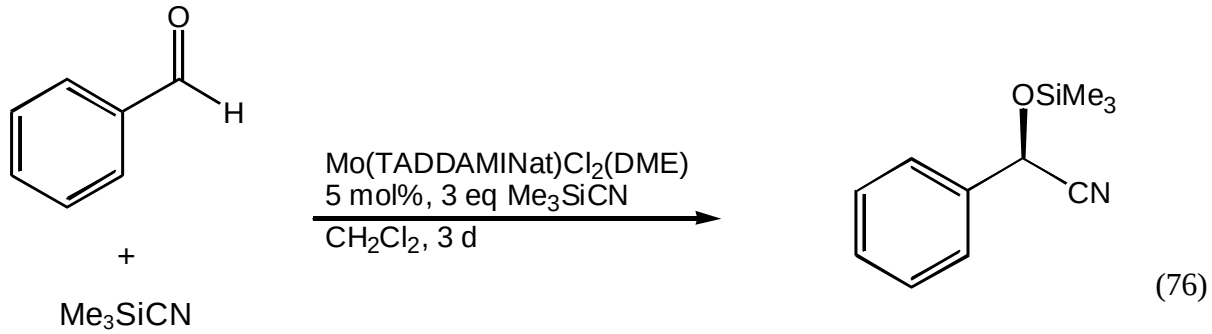
Nachdem *Ho et al.*[107] 1994 zum ersten Mal einen chiralen Ti(salen)-Komplex vorgestellt hatte, welcher eine pseudo-planare Konfiguration der Metall-Salen-Einheit besaß, konnte hier erstmalig ein Ti-Salen-Komplex strukturell charakterisiert werden, dessen Salen-Ligand ein planare Koordination aufwies. Dieser Komplex ist mit 16 Valenzelektronen am Metall ebenso isolobal zu den hier behandelten Diimido-M(VI)-Komplexen:



Der erhaltene Enantiomerenüberschuß für die Umsetzung von Benzaldehyd zu (*S*)-2-Phenyl-2-trimethylsilyloxyacetonitril betrug 86 %. Leider konnten bis jetzt keine Informationen zum Katalysemechanismus erhalten werden. Vermutlich agiert der Ti-Schiffbase-Komplex als Lewis-Säure, an die Benzaldehyd koordiniert und damit für den CN^--Angriff aktiviert wird. Unter dieser Voraussetzung spielt dieser Komplex für den angestrebten $[Ti(OR)_2Cl_2]$-$[Mo(NR)_2Cl_2]$-Vergleich eine wichtige Rolle.

Eigene Ergebnisse: Trimethylsilylcyanierung von Benzaldehyd mit (*S*,*S*)-Mo(TADDAMINat)Cl_2(DME) 68

Für die Cyanosilylierungsreaktion mit dem Katalysator (*S*,*S*)-Mo(TADDAMINat)Cl_2(DME) **68** wurde Benzaldehyd als Substrat gewählt (Gl.76).



(76)

80 + *ent*-**80**

0-19 % ee

In Tabelle 20 sind die erhaltenen Ergebnisse für verschiedene Temperaturen wiedergegeben. Bei 0 °C, -15 °C und -25 °C wurde ein quantitativer Umsatz beobachtet. Bei -78 °C jedoch war die Reaktion so langsam, daß nach 3 d nur ein Umsatz von 27 % erhalten wurde. Bezüglich der Enantioselektivität wurde bei -25 °C ein Maximum von 19 % erreicht. Ursache für das Abfallen der Selektivi-

tät und die geringe Aktivität bei -78 °C könnte die starke Bindung des DME an das Metallzentrum und damit verbunden eine nur schwache Koordination des Benzaldehyds sein.

Tab. 20: Cyanosilylierung von Benzaldehyd bei verschiedenen Temperaturen mit **68** als Katalysator

Katalysator	**T (°C)**	**Umsatz (%)**	**ee (80 + *ent*-80) (%)[b]**
Ti(salen)Cl_2[106]	RT	100	86
Mo(TADDAMIN)Cl_2(DME)[a]	0	100	0
	-15	100	12
	-25	**100**	**19**
	-78	27	8

a) 5 mol% **68**, 3 eq Me_3SiCN, CH_2Cl_2, 3 d, b) bestimmt durch chirales GC (Chirasil-Dex CB)

Die erhaltenen Ergebnisse belegen, daß der Mo-Diimido-Komplex **68** auch in der Cyanosilylierungsreaktion eine asymmetrische Induktion zeigt, die jedoch schwach und stark temperaturabhängig ist.

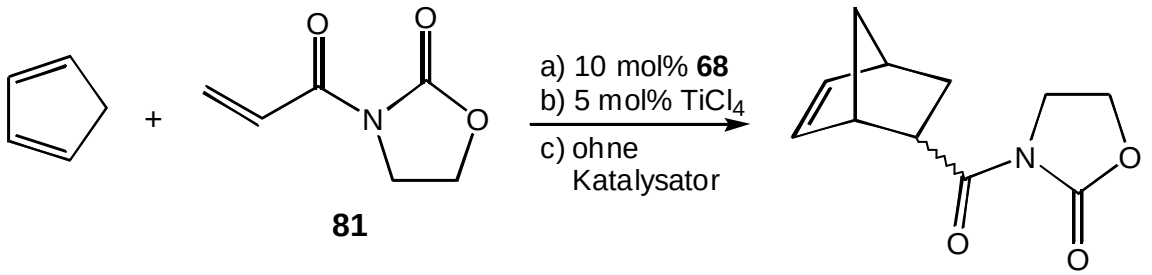
6.5 Cycloadditionsreaktionen

Diels-Alder-Reaktionen sind (2+4)-Cycloadditionen und bieten eine hervorragende Möglichkeit, Carbo- und Heterocyclen mit partieller Sättigung und einem oder mehreren asymmetrisch substituierten Kohlenstoffatomen zu synthetisieren. Dabei sind vor allem die Lewis-Säure-katalysierten Reaktionen in den Vordergrund getreten. Durch die Wahl geeigneter chiraler Liganden lassen sich heute bereits viele derartige Reaktionen in ihrer Enantio- und Diastereoselektivität steuern.[108] Da sich bereits einzelne Ti-TADDOLat-Komplexe in wenigen Diels-Alder-Reaktionen bewährt haben (nähere Beschreibung in den einzelnen Kapiteln), wurden auch die in dieser Arbeit synthetisierten isolobalen Mo- und W-TADDAMINat-Komplexe **68** und **72** hier getestet. Weiterhin wurde versucht, das Reaktionsspektrum zu erweitern. Die dabei vorgenommene Auswahl der Substrate richtete sich dabei vor allem nach den gegebenen Möglichkeiten, die Produkte zu analysieren.

6.5.1 Diels-Alder-Reaktionen mit *normalem* Elektronenbedarf - Reaktion von Cyclopentadien mit *a*,b-ungesättigten *N*-Acyloxazolidinonen

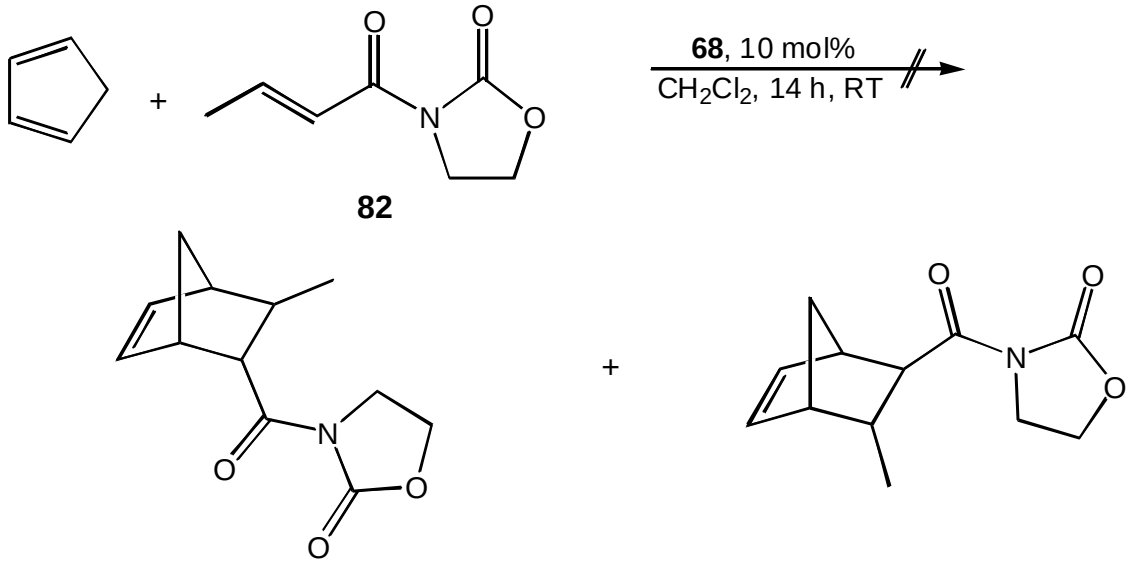
1986 und 1987 wurde durch zwei Gruppen gefunden, daß Ti(TADDOLat)-Komplexe die Reaktion von Cyclopentadien mit Acrylsäure-/Crotonsäurederivaten **81** und **82** stereoselektiv katalysieren.[109] Die bis dato erzielten Ergebnisse sind hierbei beachtlich.[110]

Beide Reaktionen wurden mit 10 mol% Mo(TADDAMINat)Cl_2(DME) **68** getestet (RT, 12 h, CH_2Cl_2). Bei der Reaktion von 3-Acryloyl-1,3-oxazolidin-2-on **81** erhielt man 100 % Umsatz und ein *endo*/*exo*-Verhältnis von 1:1 (Gl.77). Dieses Ergebnis wurde auch bei bei Einsatz von TCl_4 sowie ohne Katalysator gefunden. Damit war keine Aussage über die katalytische Aktivität des Komplexes **68** möglich.

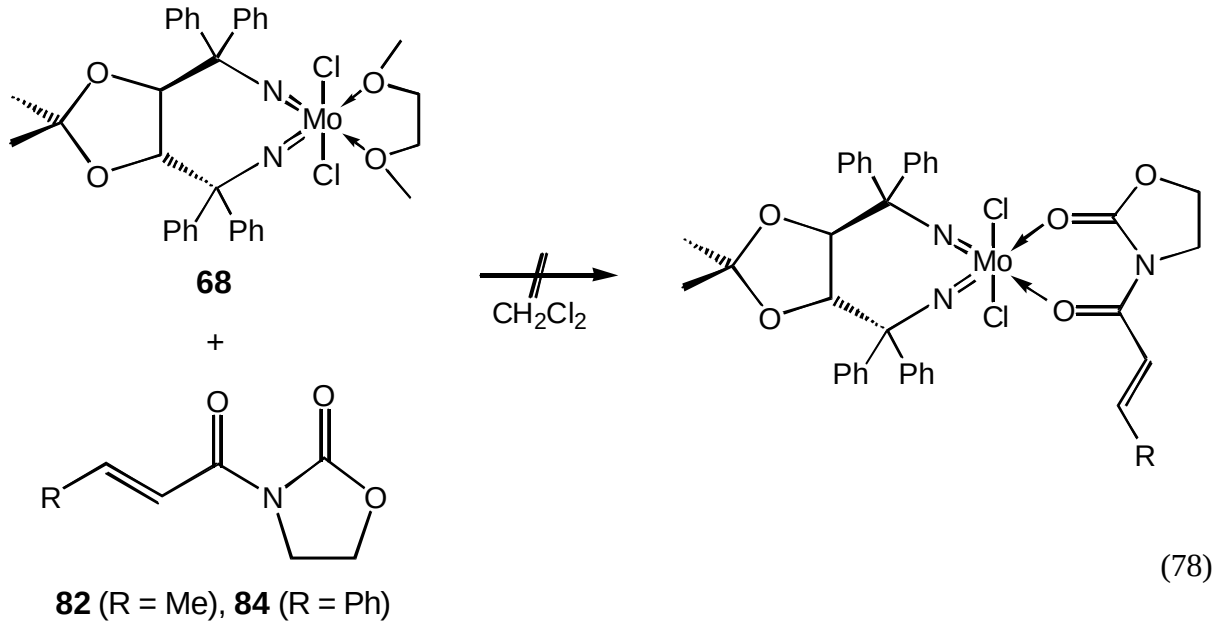


81 **83** (77)

Nachfolgend wurde die Reaktion von 3-((E)-2-Butenoyl)-1,3-oxazolidin-2-on **82** untersucht. Diese Reaktion findet bei Abwesenheit eines Katalysators nicht statt. *Seebach et al*. zeigten, daß bei Einsatz von 15 mol% des isoelektronischen Komplexes Ti(TADDOLat)Cl_2 eine Ausbeute von 25 % des Cycloaddukts mit 66 % de (*endo*) und 44 % ee für das *endo*-Addukt sowie 4 % ee für das *exo*-Addukt resultieren.[111] Im Gegensatz dazu konnte bei Verwendung von (*S,S*)-Mo(TADDAMINat)Cl_2(DME) **68 kein Umsatz** detektiert werden.

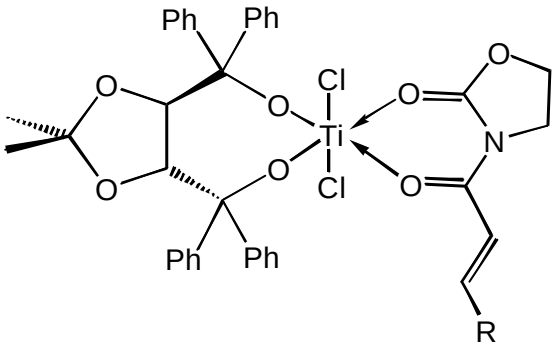


Um die Ursache der Inaktivität herauszufinden, wurden ^{1}H-NMR-Experimente unternommen, bei dem der Komplex **68** mit 3-Crotonoyloxazolidinon **82** bzw. 3-((*E*)-3-Cinnamoyl)-1,3-oxazolidin-2-on **84** in stöchiometrischem Verhältnis zusammengegeben wurde (Gl.78). Man erhielt bei beiden Reaktionsteilnehmern keine detektierbare Signalveränderung. Das Substrat scheint den DME-Liganden nicht zu verdrängen.



(78)

Für Ti(TADDOLat)Cl_2 wurde die Koordination von 3-((*E*)-3-Cinnamoyl)-1,3-oxazolidin-2-on **84** gefunden und kristallstrukturanalytisch nachgewiesen (Fig.2). [112]



(Fig. 2)

Im Gegensatz dazu findet jedoch an Komplex **68 keine Komplexierung und keine Aktivierung von *a*,β-ungesättigten *N*-Acyloxazolidinonen statt**.

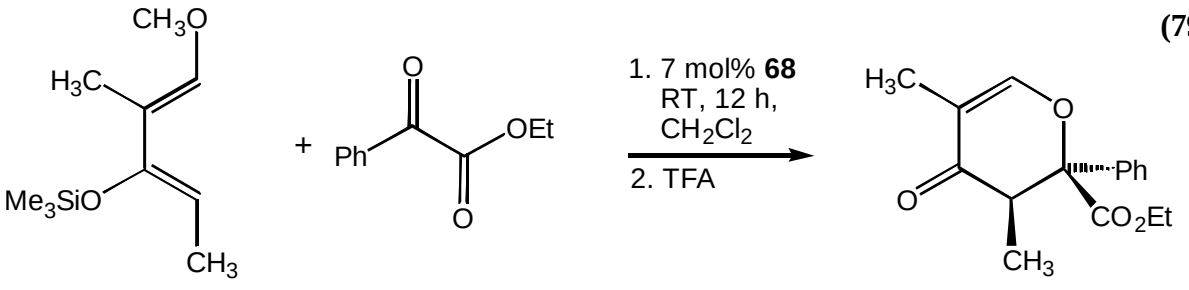
6.5.2 Hetero-Diels-Alder-Reaktion

Die Hetero-Diels-Alder(HDA)-Reaktion[113] ist eine bewährte Methode zur Synthese von partiell gesättigten sechsgliedrigen Heterocyclen. Diese stellen wichtige Bausteine für die Totalsynthese von Naturstoffen und für die Darstellung anderer hochfunktionalisierter Heterocyclen dar.[114] Es war nun interessant, ob die hier vorgestellten chiralen Diimido-Komplexe Potential als Katalysatoren für die asymmetrische Reaktionsführung besitzen.

6.5.2.1 HDA-Reaktionen mit *normalem* Elektronenbedarf

a) Oxo-Diels-Alder-Reaktion von Ketonen mit dem Danishefsky-Dien

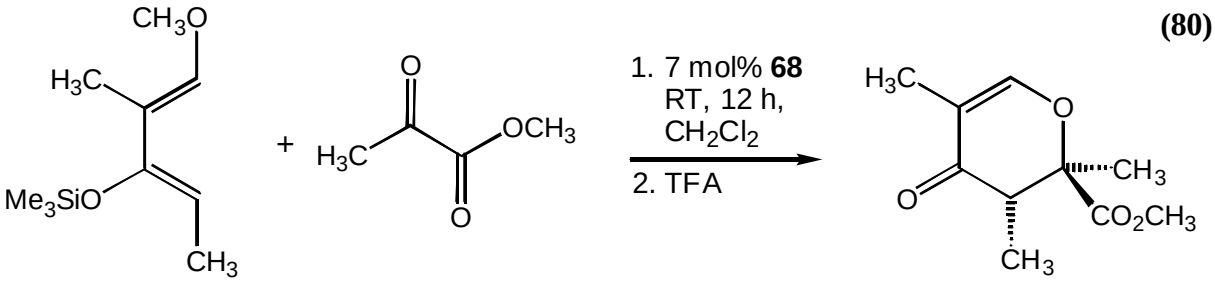
Für die Untersuchung dieser Reaktion setzte man die sterisch recht unterschiedlich gearteten Ketone Ethylbenzoylformat **85** und Methylpyruvat **86** ein. Als Dien diente das (*E,Z*)-1-Methoxy-2-methyl-3-trimethylsilyloxy-1,3-pentadien (Danishefski-Dien) **87**, dessen hohe Reaktivität auf der elektronenschiebenden Wirkung der Methoxy- bzw. Trimethylsilyloxy-Gruppen beruht. Das Diastereomerenverhältnis wurde anhand der ^{1}H-NMR-Spektren bestimmt. Mit 80 % Umsatz und 20 % ee bei > 95 % de für Reaktion (79) bzw. 100 % Umsatz und 32 % ee bei > 95 % de für Reaktion (80) konnten eine sehr gute Aktivität und Diastereoselektivität sowie eine mäßige Enantioselektivität erhalten werden. Dabei zeigte sich, daß das sterisch anspruchsvollere Substrat Ethylbenzoylformat **85** weniger stark aktiviert wird und damit auch einer geringeren asymmetrischen Direktion unterliegt. Überraschenderweise erhielt man bei der Umsetzung des Methylpyruvats **86** das ***exo*-Isomer**. Dieses Ergebnis stellt die erste katalytische Synthese dieses derartigen Isomers durch Hetero-Diels-Alder-Reaktion dar. Die Bildung dieses thermodynamisch bevorzugten Produktes ist wegen der verringerten elektronischen Wechselwirkungen im Übergangszustand kinetisch gehemmt. Das erhaltene Ergebnis zeigt jedoch, daß die Bildung des *exo*-Produktes hier bevorzugt ist. Vermutlich spielt das Gleichgewicht DA- *vs*. Retro-DA-Reaktion hier eine große Rolle.



(79)

87 **85**

endo-**88** + *ent*
80 % Umsatz,
>95 % de (*endo*),
20 % ee für *endo*



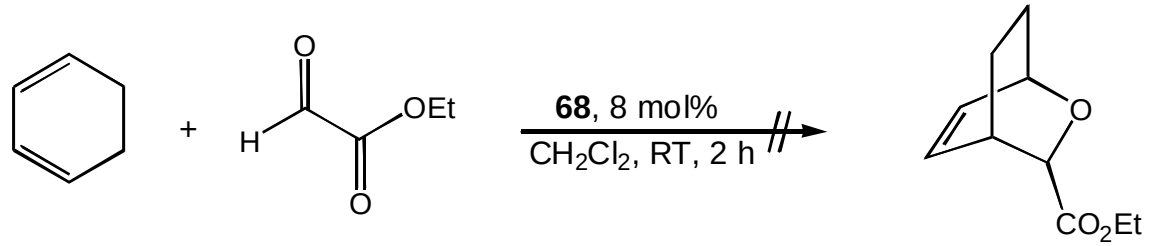
(80)

87 **86**

exo-**89** + *ent*
100 % Umsatz,
>95 % de (***exo***),
32 % ee für *exo*

b) Oxo-Diels-Alder-Reaktion von aktivierten Aldehyden mit Cyclohexadienen

Für diese Reaktion wurde als Dienophil Ethylglyoxylat **90**, ein aktivierter Aldehyd, verwendet (Gl.81). Dieses Substrat stellt eine sehr reaktive Verbindung dar, welche ohne Stabilisator leicht polymerisiert. Sie wurde vom Stabilisator destillativ abgetrennt und sofort, innerhalb weniger Minuten, zur Katalyselösung gegeben. In verdünnter CH_2Cl_2-Lösung ist die Polymerisationgeschwindigkeit ohne weitere Zusätze verhältnismäßig gering. Der Einsatz des Molybdänkatalysators **68** führte jedoch zu einer raschen Bildung von nicht definierbaren Produkten (Oligomeren?), jedoch nicht zum gewünschten Diels-Alder-Produkt mit Cyclohexadien. Daraus folgt, daß der hier beschriebene Komplex für diese Art der Katalysereaktion ungeeignet ist.



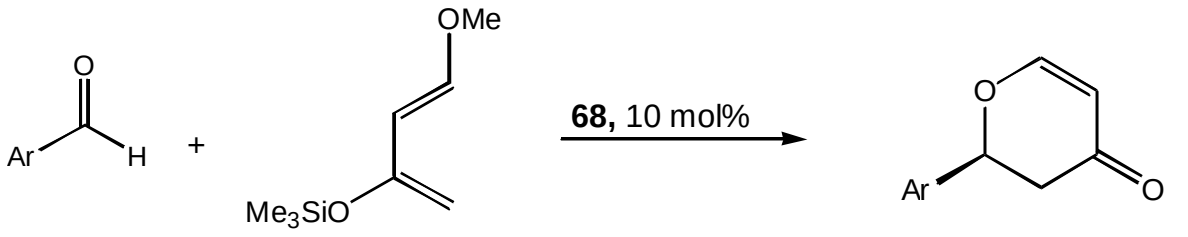
90

+ *ent* (81)

c) Oxo-Diels-Alder-Reaktion von aromatischen Aldehyden mit dem Danishefsky-Dien

Die metallkomplexkatalysierte, asymmetrische Diels-Alder-Reaktion von Aldehyden mit dem *trans*-1-Methoxy-3-(trimethylsilyloxy)-buta-1,3-dien **91** wird schon längere Zeit intensiv bearbeitet, erst kürzlich auch mit sehr guten Resultaten.[115] 1995 stellten *Keck et al*. BINOL/Ti(O-*i*-Pr)$_4$ als erfolg-

reichen Katalysator für die Umsetzug von Benzaldehyd vor. Bei 83 % Umsatz erreichten sie 75 % ee.[116] Dem Ziel dieser Arbeit folgend, wurde (*S,S*)-Mo(TADDAMINat)Cl_2(DME) **68** in dieser Reaktion getestet (Gl. 82).



(82)

Tabelle 21 zeigt die dabei erhaltenen Ergebnisse. Bei hoher Aktivität für Benzaldehyd und mäßiger Aktivität für β-Naphthylaldehyd, hier jedoch nur in CH_2Cl_2 als Lösungsmittel, waren **keine Enantiomerenüberschüsse** detektierbar.

Tab. 21: Ergebnisse der Oxo-Diels-Alder-Reaktion von Arylaldehyden mit dem Danishefski-Dien[a]

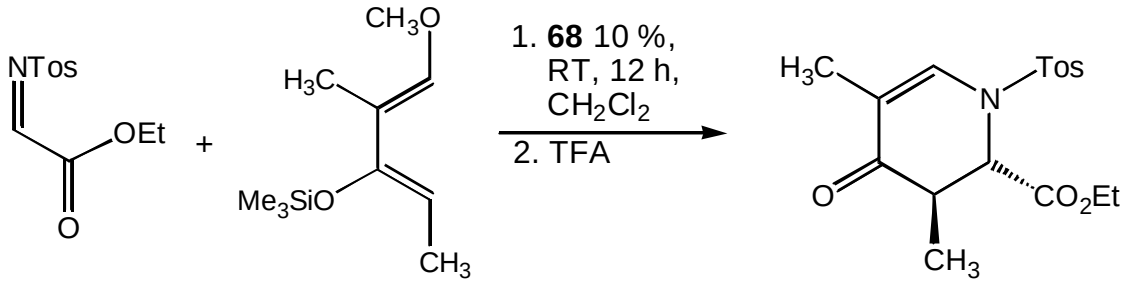
Aldehyd Ar =	**Produkt**	**Lösungsmittel**	**T [°C]**	**Umsatz (%)**	**ee (92/93)[b] (%)**
Ph	**92**	CH_2Cl_2	RT	100	< 5
Ph	**92**	MeOt-Bu	RT	100	< 5
β-Naphthyl	**93**	CH_2Cl_2	RT	62	< 5
β-Naphthyl	**93**	MeOt-Bu	RT	0	—

a) 1. Aldehyd:**68**:**91** = 1:0.1:1.3, RT, 16 h, 2. H^+, b) bestimmt durch chirale HPLC (Chiralpak OD-H, Chiralpak OD)

d) Aza-Diels-Alder-Reaktion von Aldiminen mit dem Danishefsky-Dien

Weiterhin wurde die Aza-Diels-Alder-Reaktion von Ethyl-*N*-(*p*-toluenesulfonyl)iminoacetat **94** mit (*E,Z*)-1-Methoxy-2-methyl-3-trimethylsilyloxy-1,3-pentadien **87** getestet. Diese Reaktion wurde von *Jørgensen et al*. bereits mit 70 % Ausbeute, 82 % de und 96 % ee bei Verwendung eines Cu(II)-BINAP-Katalysators vorgestellt.[117] Erneut resultierte die Verwendung von (*S,S*)-Mo(TADDAMINat)Cl_2(DME) **68** trotz eines quantitativen Umsatzes nur in einem geringen Enantiomerenüberschuß von 6 % für das Dihydropyridinon **95** (Gl. 83). Das Diasteremerenverhältnis

konnte nicht exakt bestimmt werden (^{1}H-NMR-Abschätzung), lag aber oberhalb von 80 % de (*trans*).



(83)

94 **87** **95** + *ent*-**95**

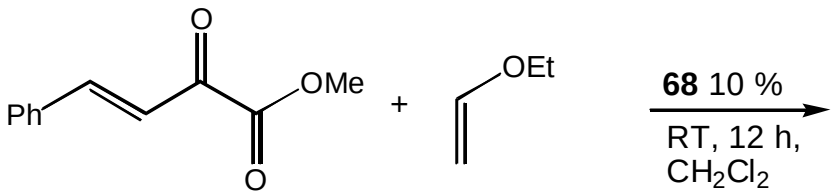
100 % Umsatz
> 80 % de (*trans*)
6 % ee (für *trans*)

6.5.2.2 Hetero-Diels-Alder-Reaktionen mit *inversem* Elektronenbedarf

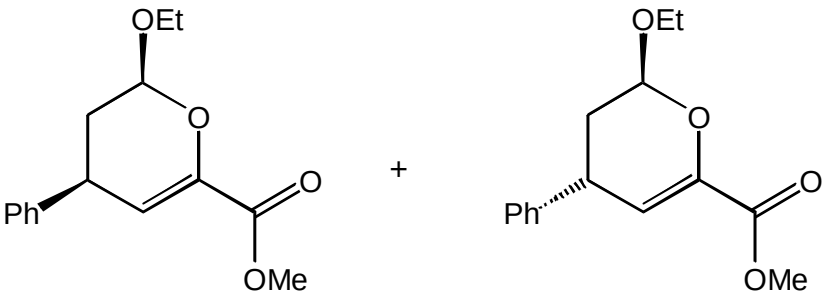
Kanemasa et al. berichteten bereits über den erfolgreichen Einsatz von $TiBr_2$-TADDOLat-Komplexen in der Addition von (*E*)-Oxophenylsulfonyl-3-alkenen an Enolether, wobei sie gute Ausbeuten (77-96 %) und 59-97 % ee für die Dihydropyran-Addukte erhielten.[118] Dem Ziel dieser Arbeit, einen Vergleich zwischen M(VI)-TADDAMINato- und Ti-TADDOLato-Komplexen herzustellen, folgend, wurden die folgenden Hetero-Diels-Alder-Reaktionen mit *inversem* Elektronenbedarf untersucht. Begonnen wurde mit der katalytischen Umsetzung von 2-Oxo-4-phenyl-but-3-encarbonsäuremethylester **96** mit dem elektronenreichen Dienophil Ethylvinylether **97** (Gl.84). Bei dieser Reaktion erreichten *Jørgensen et al*. bei Verwendung eines chiralen Cu(II)-bisoxazolin-Katalysators bereits 95.6 % ee bei 100 % Umsatz.[119]

Bei einem hohen Umsatz (100 %) wurde eine nur mäßige Diastereoselektivität von 60 % zugunsten von *endo*-**98** erhalten. Der Enantiomerenüberschuß war jedoch mit 47 % schon beachtlich. Die Trennung der Diastereomere per HPLC (Chiralpak OJ) war hier allerdings nicht möglich, so daß dieser Wert nur den Überschuß der summierten diastereomeren Produkte (*endo*-98-I + *exo*-98-I *vs*. *endo*-98-II + *exo*-98-II) wiedergibt.

Die W-TADDAMINato-Komplex-katalysierte Reaktion resultierte bei ebenfalls 100 % Umsatz in einer nur schwachen Diastereoselektivität von 10 % de zugunsten von *endo*-**98**. Der Enantiomerenüberschuß wurde hier nicht bestimmt.



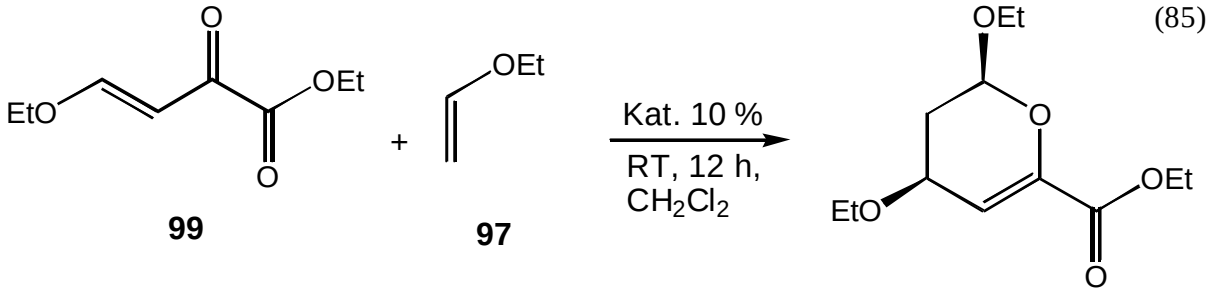
96 **97**



endo-**98** + *ent* *exo*-**98** + *ent* (84)

100 % Umsatz
(*S*,*S*)-Mo(TADDAMINat)Cl_2(DME): 60 % de (*endo*), **47 % ee**
(*S*,*S*)-W(TADDAMINat)Cl_2(DME): 10 % de (*endo*), ee nicht bestimmt

Die Reaktion des 4-Ethoxy-2-oxo-but-3-encarbonsäureethylester **99** mit dem Ethylvinylether **97** (Gl.85) resultierte bei 100 % Umsatz in einer Diastereoselektivität von >95 % de und einem Enantiomerenüberschuß von 52 % bei RT sowie **57 %** bei - 20 °C für den gebildeten 4,6-Diethoxy-5,6-dihydro-4H-pyran-2-carbonsäureethylester. Dies stellt das **beste Ergebnis der im Rahmen dieser Arbeit unternommen Katalysereaktionen** dar. Im Vergleich dazu konnten *Jørgensen et al*. diese Reaktion ebenfalls mit hoher Selektivität (93 % Ausbeute, 99.5 % ee (nur *endo*), Cu(II)-bisoxazolin-Katalysator) durchführen.[119]

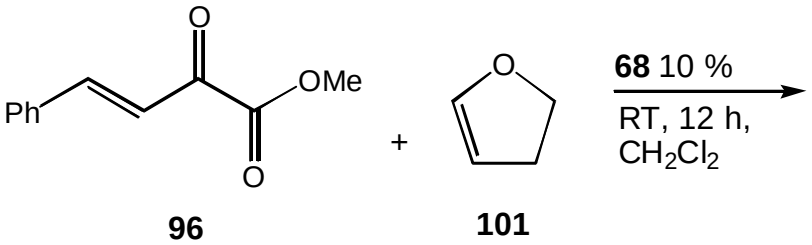


99 **97** (85)

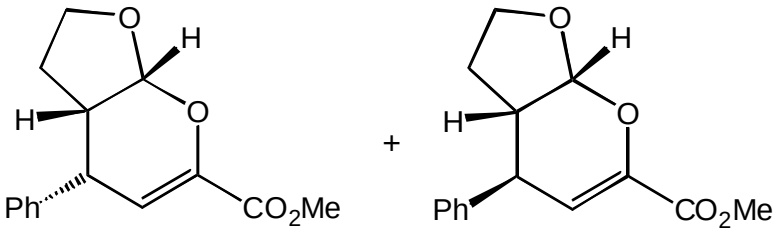
100 + *ent*-**100**

100 % Umsatz, > 95 % de (*endo*)
20 °C: **52 % ee** (für *endo*)
- 20 °C: **57 % ee** (für *endo*)

Im folgenden wurde auch die katalytische Reaktion von 2-Oxo-4-phenyl-but-3-ensäuremethylester **97** mit 2,3-Dihydrofuran **101** unter Bildung des bicyclischen 4-Phenyl-2,3,3a,7a-tetrahydro-4H-furo[2,3-b]pyran-6-carbonsäuremethylester **102** untersucht (Gl.86). *Jørgensen et al*. erhielten hier bei Verwendung des Cu(II)-bisoxazolin-Katalysators das *endo*-Addukt mit 96 % Ausbeute und 99.5 % ee.[119] Der Einsatz von (*S*,*S*)-Mo(TADDAMINat)Cl_2(DME) **68** resultierte bei 100 % Umsatz in einer mäßigen Diastereoselektivität von 30 % de (*endo*) und 16 % ee für das Addukt *endo*-**102** erhalten.



96 **101** (86)

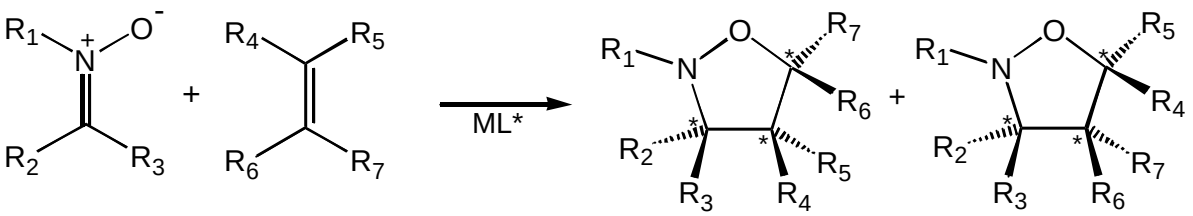


endo-**102** + *ent* *exo*-**102** + *ent*

100 % Umsatz
30 % de (*endo*), 17 % ee (für *endo*)

6.5.3 1,3-Dipolare Cycloaddition von 3-Crotonyloxazolidinon mit Benzylidenphenylamin-*N*-oxid

Die 1,3-dipolare Cycloaddition zwischen einem Nitron und einem Alken, welche zu Isoxazolidinen führt, stellt eine wichtige organische Reaktion dar,[120] da diese Isoxazolidine leicht in die verschiedensten „building blocks“, wie z. B. 3-Aminoalkohole, überführt werden können. Die 1,3-dipolare Cycloaddition kann prinzipiell zu zwei verschiedenen Regioisomeren führen. Die Selektivität hängt dabei von den Substraten und den Reaktionsbedingungen ab.[121] Jedes Regioisomer besteht dabei wiederum aus zwei Diastereomeren, dem *exo*- und *endo*-Isomer. Die Diastereoselektivität wie auch die Enantioselektivität durch Lewis-Säuren oder Übergangsmetall-Komplexe zu steuern,[122] ist eine große Herausforderung, denn es gilt, die Bildung von drei stereogenen Zentren gleichzeitig zu steuern (Gl.87).



+ alle Stereoisomere (87)

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Reaktion von 3-Crotonyloxazolidinon mit Benzylidenphenylamin-*N*-oxid, eine Reaktion, die erstmals von *Jørgensen et al*. stereoselektiv durchgeführt wurde,[123] untersucht (Gl.88).

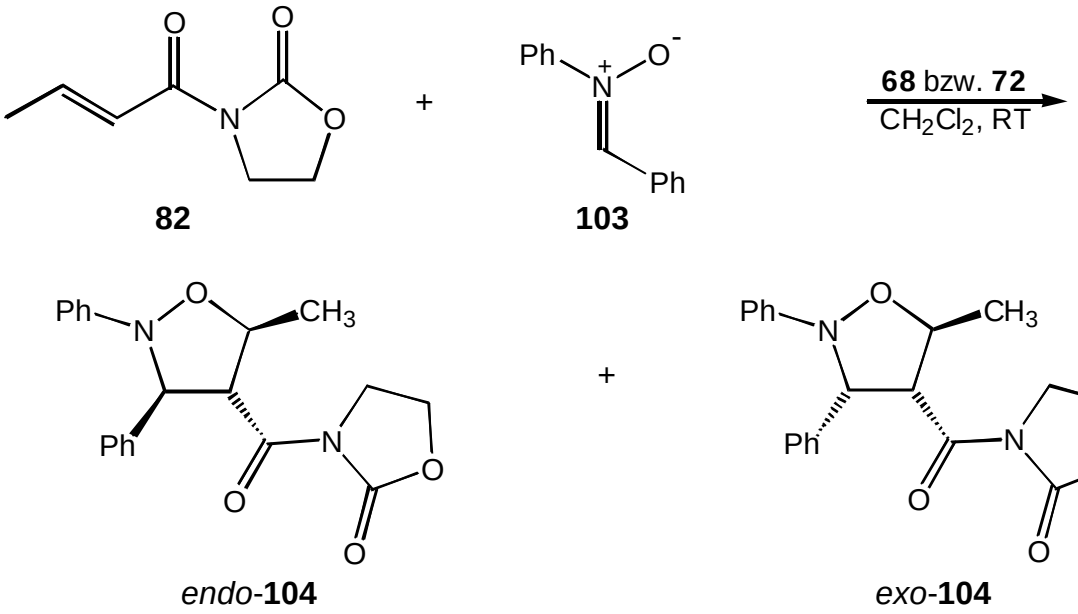


Tabelle 22 zeigt die erhaltenen Ergebnisse bei Einsatz der Komplexe **68** und **72** unter verschiedenen Reaktionsbedingungen. Die Aktivität von Mo(TADDAMIN)Cl_2(DME) **68** ist mit einem Umsatz von 38 % nach 16 h und 47 % nach 2 d bzw. 4 d recht schwach. Die Diastereoselektivität von 63-70 % de für das *exo*-Isoxazolidin **104** kann als mäßig betrachtet werden. Die erhaltenen Enantiomerenüberschüsse sind mit 10-14 % ee als schlecht einzuordnen.

W(TADDAMINat)Cl_2(DME) **72** zeigte eine sehr geringe Aktivität. Die Reaktionsgeschwindigkeit fällt in den Bereich der katalysatorfreien Umsetzung (→ Blindexperiment[124]). Der Diastereomerenüberschuß von 13 % de ist so gering, daß insgesamt eine Beteiligung des Komplexes am Katalyseprozeß ausgeschlossen werden kann.

Tab. 22: Katalytische 1,3-dipolare Cycloaddition von 3-Crotonyloxazolidinon **82** mit Benzylidenphenylamin-*N*-oxid **103**

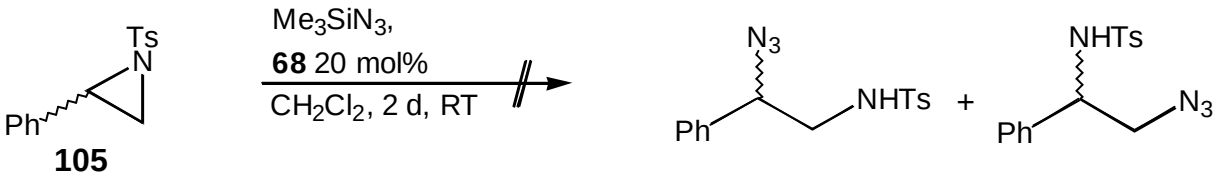
Katalysator	**Katalysator-konzentration (mol %)**	**Reaktions-zeit t (d)**	**82 : *exo*-104 : *endo*-104[c] (Umsatz, %)**	**ee (für *endo*)[d] (%)**
Mo(TADDAMINat)Cl_2(dme)[a]	10	0.7	62 : 31: 7 (38)	14
Mo(TADDAMINat)Cl_2(dme)[a]	20	2	53 : 40 : 7 (47)	10
Mo(TADDAMINat)Cl_2(dme)[a]	20	4	53 : 40 : 7 (47)	11
W(TADDAMINat)Cl_2(dme)[a]	10	2	84 : 9 : 7 (16)	n. b.
Ti(TADDOLat)Cl_2[b,123]	10	2	2 : 89 : 9 (98)	*exo*: 60 *endo*: 62

a) 0.1 mmol [Ti], 1.0 mmol 3-Crotonyloxazolidinon, 1.1 mmol Nitron, Toluol, 0 °C, b) 13.6 µmol bzw. 27.2 µmol **68** bzw. **72**, 136 µmol **82**, 163 µmol **103**, CH_2Cl_2, RT, c) ermittelt durch ^{1}H-NMR, d) bestimmt durch ^{1}H-NMR-Verschiebungsexperimente mit Eu(hfc)$_3$

Die Ergebnisse, welche mit dem isoelektronischen Komplex Ti(TADDOLat)Cl_2 erhalten wurden (Tab.22),[123] zeigen auch hier, daß der Titankomplex eine unvergleichbar höhere Effektivität besitzt.
In Kap. 6.5.1 wurde bereits gezeigt, daß der Molybdänkomplex nicht in der Lage ist, 3-Crotonoyloxazolidinon **82** zu koordinieren. Dieses ^{1}H-NMR-Experiment wurde auch mit Benzylidenphenylamin-*N*-oxid **103** durchgeführt. Auch hier konnte keine detektierbare Koordination beobachtet werden. Der Grund für die sehr schwache Aktivität der Molybdän- und Wolfram-TADDAMINat-Komplexe ist daher die außerordentlich schwache Koordination von α,β-ungesättigten Acyloxazolidinon-Derivaten.

6.6 Ringöffnung von Aziridinen

Wie bereits beschrieben, war die Ringöffnung von Phenyl-*N*-tosylaziridin **105** mit Me_3SiN_3 und Cr(N*t*-Bu)$_2$$Cl_2$ als Katalysator erfolgreich.[27] Es sollte nun untersucht werden, ob sich das racemisch vorliegende Substrat durch kinetische Racematspaltung mit (*S*,*S*)-Mo(TADD-AMINat)Cl_2(DME) **68** als Katalysator in enantiomerenangereichertes Produkt überführen läßt. In einer ersten Testreaktion mit stöchiometrischer Menge des Azids stellte sich jedoch heraus, daß diese Reaktion durch Komplex **68 nicht katalysiert** wird. Vermutlich ist das verwendete Tosylaziridin nicht basisch genug, um mit dem Coligand DME um die Bindungsstelle am Molybdän-Zentrum zu konkurrieren.



(89)

6.7 Polymerisation

6.7.1 Polymerisation von Ethen

Wie bereits beschrieben, zeigen d^0-M(VI)- und d^1-M(V)-Diimido-Komplexe[22] gute Aktivität in der Ethylenpolymerisation. Um einen ersten Eindruck über die Einsatzfähigkeit der hier synthetisierten

chiralen M(VI)-Diimido-Komplexe zu bekommen, wurden auch sie in dieser Polymerisation getestet. Der Einsatz von Mo(TADDAMINat)Cl_2(DME) **68** und W(TADDAMINat)Cl_2(DME) **72** war jedoch nicht von Erfolg. Es wurde in Gegenwart von MAO kein Polyethylen erhalten. Der Einsatz des Cr-Komplexes **74** resultierte in einer dem *tert*-Butylimido-Derivat vergleichbaren Aktivität (Tab.23).

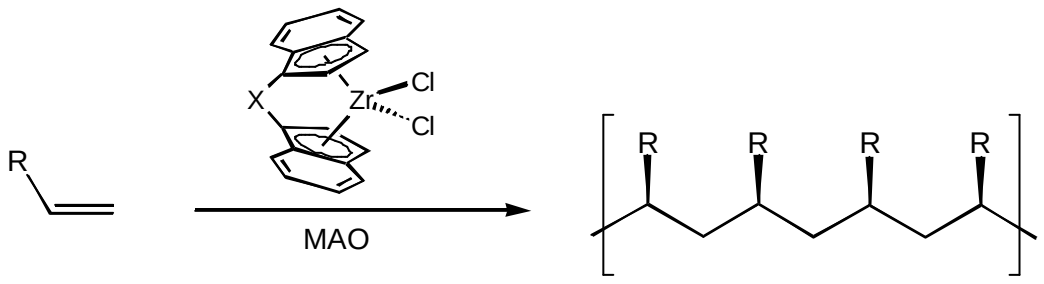
Tab. 23: Ergebnisse der Polymerisation von Ethen[a] mit verschiedenen Diimido-Komplexen sowie einem Zirkonocen-Komplex als Vergleich

Katalysator	Aktivator	PE (mg)	Aktivität [g/(mmol h bar)$^{-1}$]
Cr(TADDAMINat)$(OSiMe_3)_2$	**MAO**	**307**	**4.1**
Cr(TADDAMINat)$(OSiMe_3)_2$	DEAC	89	1.2
Mo(TADDAMINat)Cl_2(DME)	MAO	-	-
W(TADDAMINat)Cl_2(DME)	MAO	-	-
Cr(N*t*-Bu)$_2Cl_2$	MAO	322	4.3[a]
Cr(N*t*-Bu)$_2(OSiMe_3)_2$	MAO	528	7.0[a]
(*n*-BuCp)$_2ZrCl_2$	MAO	1137	15.2[b]

a) 0.05 mmol Katalysator, 100 eq MAO bzw. DEAC, 20 ml Toluol, 60 °C, 2 bar Ethen, b) Persönliche Mitteilung von Frau J. Kipke

6.7.2 Polymerisation von Propen

Ein industriell wichtiger Aspekt ist der Einsatz von ***C_2*-symmetrischen Komplexen in der stereoselektiven Polymerisation von *a*-Olefinen**. *Brinzinger* und *Kaminsky et al*. zeigten, daß derartige chirale Metallocenkomplexe diese Polymerisation hoch isotaktisch katalysieren (Gl.90).[125]



(90)

Die Aktivität der Katalysatoren als auch die Taktizität der Polymere hängen dabei stark vom Spacer X und dem damit festgelegten Winkel (Inden - M - Inden) ab.[29] Deshalb werden immer wieder neue Versuche unternommen, X zu variieren.

Ein großer Nachteil dieser Komplexverbindungen ist jedoch die aufwendige Trennung der *dl*- von den *meso*-Verbindungen. Da sich diese Metallocene nicht diastereomerenrein synthetisieren lassen, läßt sich dieser Schritt nicht umgehen. Der Einsatz der isolobalen Diimido-Komplexe mit einem stereorigiden, C_2-symmetrischen Ligandensystem stellt deshalb eine attraktive Alternative dar.
Bei der Untersuchung von $Cr(Nt\text{-}Bu)_2(OSiMe_3)_2$ **7** und $Cr(TADDAMINat)(OSiMe_3)_2$ **74** als Katalysatoren in der Propenpolymerisation stellte sich jedoch heraus, daß beide Komplexe **keine Aktivität** besitzen.

6.7.3 Polymerisation von Norbornen

Im weiteren Verlauf wurden der Molybdän- und der Wolframkomplex in der Norbornenpolymerisation getestet. Bei dieser Reaktion können prinzipiell zwei verschiedene Polymere gebildet werden (Abb.14).

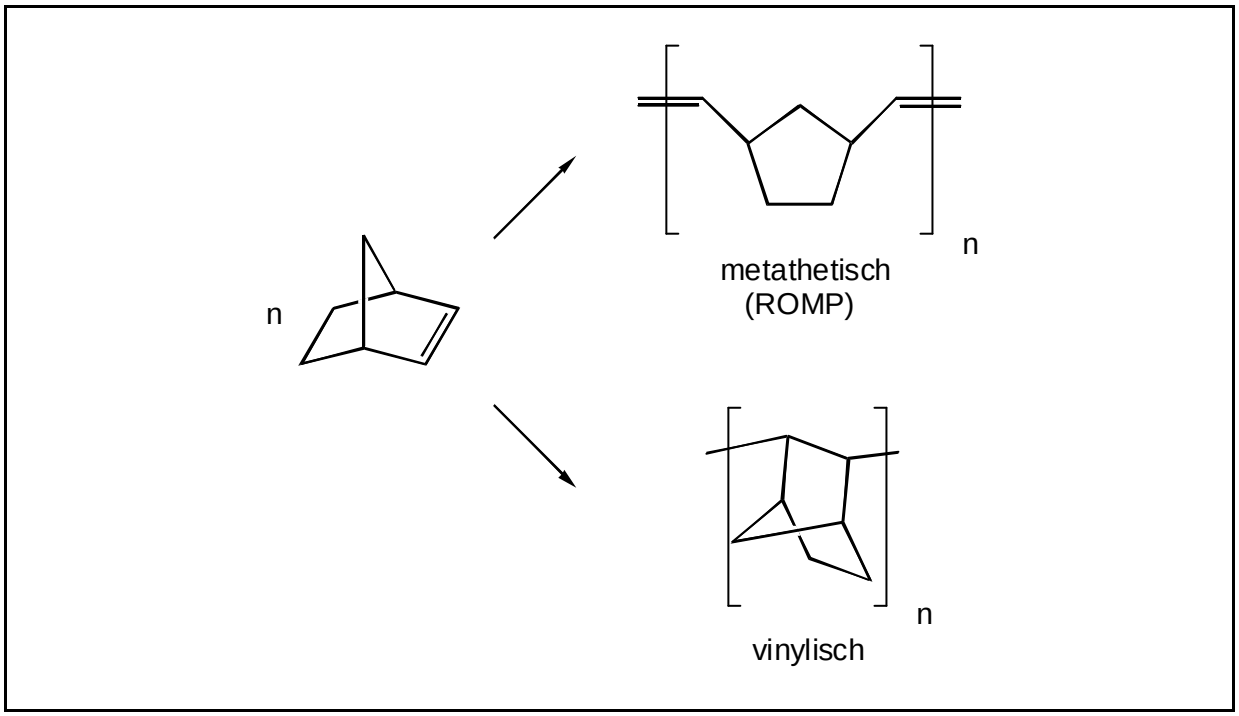


Abb.14: Metathetische und vinylische Norbornenpolymerisation

Erfolge mit achiralen Cr-Diimido-Komplexen wurden bereits erreicht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 24 wiedergegeben. Es war nun interessant, ob auch die hier synthetisierten chiralen Mo- und W-Diimidokomplexe **68** und **72** aktiv sind. Tatsächlich wurde in beiden Fällen wenig Polynorbornen erhalten, was jedoch laut ^{1}H-NMR-Analyse nur metathetisch war. Mit einer Aktivität von 1.00

g/mmol für **68** und 0.24 g/mmol für **72** sind die Ergebnisse im Vergleich zu den Chromkomplexen als sehr schlecht einzuordnen.

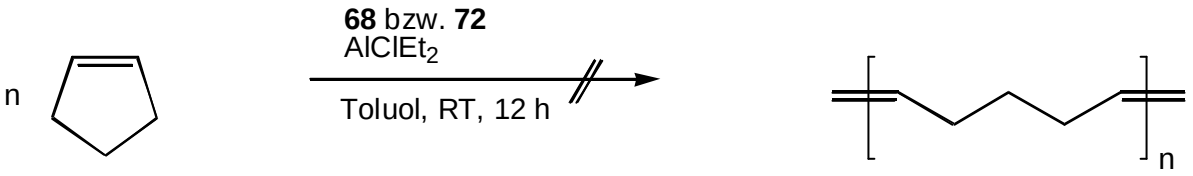
Tab. 24: Ergebnisse der Norbornenpolymerisation[a] von Komplex **68** und **72** im Vergleich zu Chrom-Diimido-Komplexen

Katalysator	**Aktivator**	**Reaktions-zeit (h)**	**m (Polynor-bornen)(mg)**	**Aktivität[b]**	**Art der Poly-merisation[c]**
Mo(TADDAMI-Nat)Cl_2(DME)	MAO	3	24	1.00	metathetisch
W(TADDAMIN-at)Cl_2(DME)	MAO	3	10	0.24	metathetisch
Cr(N*t*-Bu)$_2Cl_2$	MAO	0.5	100	10.00	> 42 % me-tathetisch
Cr(NC_6F_5)$_2Cl_2$	MAO	0.5	1780	178.00	50 % metathe-tisch

a) 2 g (21 mmol) Norbornen, 74 mg (0.1 mmol, 0.05 eq) **68**, MAO (5.1 mmol, 51 eq), Toluol, RT, b) Angabe in [g Norbornen/mmol Katalysator], dient nur dem Vergleich, c) ermittelt durch ^{1}H-NMR,

6.7.4 Metathetische Polymerisation von Cyclopenten

Die ringöffnende metathetische Olefinpolymerisation (ROMP) von Cyclopenten bei Einsatz des Molybdän- und des Wolframkomplexes war nicht erfolgreich. Auch nach längerer Reaktionsdauer (12 h) wurde kein Polymer erhalten.



(91)

7. Ausblick

In dieser Arbeit wurde die Synthese der ersten chiralen Dimido-Chelatkomplexe der Metalle Chrom, Molybdän und Wolfram vorgestellt. Es konnte gezeigt werden, daß sie Potential als Katalysatoren für verschiedene Lewis-Säure-katalysierte Reaktionen besitzen.

Dabei wurde jedoch das Spektrum der möglichen Einsatzgebiete nur angerissen. Obwohl die hier erhaltenen Aktivitäten und Enantiomerenüberschüsse mäßig waren, ist zu erwarten, daß auch diese Komplexe durch Variation des Ligandgerüstes zu hoher asymmetrischer Induktion fähig sind. Von Interesse ist deshalb nun die Untersuchung, inwiefern sterisch anspruchsvollere Diamin-Liganden für die Synthese dieser Komplexe geeignet sind. Weiterhin gibt es eine Vielzahl von Lewis-Säure-katalysierten Reaktionen, wie z.B. die asymmetrische Aldolreaktion, die sich für nächste Versuche eignen.

Besonders die Komplexe des Chroms sollten als relativ starke Lewis-Säuren eine Zukunft vor sich haben. Der Einsatz in der Olefinpolymerisation zeigte einen ersten Erfolg, es verbleiben jedoch zahlreiche weitere Polymerisationsreaktionen, wie z.B. die von Acrylnitril. Gerade dort, wo es gilt, funktionelle Gruppen zu tolerieren und Selektivität zu induzieren, sind diese C_2-symmetrischen Chrom-Diimido-Chelatkomplexe aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften Hoffnungsträger.

8. Experimenteller Teil

8.1 Allgemeine experimentelle Bedingungen

Schutzgas

Argon 99.998 % oder Stickstoff 99.996, getrocknet über Phosphorpentoxid.

Gaschromatographie (GC)

HP 5890 Series II Gaschromatograph mit Flammenionisationsdetektor, HP 3396 Series II, Integrator von *Hewlett-Packard*.

Trägergas: Helium

Chirale stationäre Phase: Chirasil-Dex CB.

Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)

Gynkotek GINA 50, Chirale stationäre Phasen: Chiraldex OD, OD-H, OJ, AD, die Laufmittelgemische sind in Volumenprozent angegeben.

FT-Infrarotspektroskopie (FT-IR)

FT-IR-Gerät: Nicolet IFS 88 FT, Bruker.

Nujol-Verreibung, KBr-Pressling oder CH_2Cl_2-Lösung (Küvette).

w = schwach, m = mittel, s = stark, vs = sehr stark, br = breites Signal.

Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Bruker ARX 200, AMX 300, AMX 400, DRX 500

Chemische Verschiebungen (δ) wurden, sofern nicht anderweitig angegeben, auf das Restprotonensignal des jeweiligen deuterierten Lösungsmittel bzw. TMS kalibriert. Kopplungen (J) in Hertz.

Feinstruktur der Signale: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett, b = breit. ^{13}C-NMR-Signale wurden breitbandentkoppelt aufgenommen.

Wenn nicht besonders angegeben, wurden ^{13}C-Singulett-Signale erhalten. Die Signalzuordnung erfolgte mit Hilfe von APT-, Gated Decoupled- bzw. DEPT-Experimenten. Die Auswertung und Interpretation der Spektren erfolgte mittels Literatur.[126]

Massenspektroskopie (MS):

Die massenspektroskopischen Untersuchungen wurden in der Zentralen Analytikabteilung der Philipps-Universität Marburg aufgenommen.

HP 5989B, ESI-, APCI-Quelle von Analytica of Branford, Inc.

GC-MS: Trio-2, VG Instruments.

EI: CH7A, Finnigan MAT.

FD: MAT 95S, Finnigan MAT.

ESI- und APCI-Substanzproben wurden in abs. Acetonitril gelöst (~ 1 mg/ml).

Die angegeben m/z-Werte bezeichnen die Signale, die sich aufgrund der größten natürlichen Häufigkeit der Isotope ergeben. Die Kalkulation der Isotopenverteilung erfolgte mit Hilfe des Simulationsprogramm PC 8086 von Finnigan.

Kristallstrukturanalysen:

Datensammlung: Enraf-Nonius CAD 4

Strukturlösung und Verfeinerung erfolgte durch Fr. Dipl.-Chem. J. Kipke und Fr. Gertraud Geiseler.

Drehwerte [a **]:**

Perkin Elmer 241 Polarimeter, Lichtquelle: Na-Dampf-Lampe (254 nm). Die Drehwertbestimmungen wurden in einer 1 ml Küvette, Länge 10 cm, bei 20 °C aufgenommen, Konzentrationen c wurden in [g/100 ml] angegeben.

Elementaranalysen

Die Verbrennungsanalysen wurden in der zentralen Abteilung für Routineanalytik des Fachbereiches Chemie der Philipps-Universität Marburg an einem CHN-Rapid-Elemtanalysator der Fa. Heraeus durchgeführt. Die Proben wurden, soweit nicht anders beschrieben, nach Umkristallisieren und Trocknen im Hochvakuum ($< 10^{-4}$ mbar) zur Analyse abgegeben. Luft- und feuchtigkeitsempfindliche Substanzen wurden in der Glove-Box in einem Zinn-Tiegel eingewogen und nach Verschließen zur Analyse gegeben.

Schmelz- oder Zersetzungspunkte wurden in Glaskapillaren (evtl. verschlossen) mit einem Schmelzpunktbestimmungsapparatur B-540 der Firma *Büchi* bestimmt und sind nicht korrigiert.

Alle Versuche wurden, wenn nicht anders angegeben, in ausgeheizten Apparaturen unter Argonatmosphäre ausgeführt.

Handelübliche Chemikalien wurden, wenn nicht anders angegeben, direkt eingesetzt. Die Lösungsmittel wurden, wenn erforderlich, nach den gebräuchlichen Methoden getrocknet.

Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert:

$WOCl_4$[54]
$Cr(N\textit{t}\text{-}Bu)_2(OSiMe_3)_2$[127]
$Cr(N\textit{t}\text{-}Bu)_2Cl_2$[41]
3-But-2-enoyl-oxazolidin-2-on[128]
3-Acryloyl-1,3-oxazolidin-2-on[129]
Benzylidenphenylamin-*N*-oxid[130]
Ethylglyoxylat[131]
2-Oxo-4-phenyl-but-3-en-carbonsäuremethylester[132]
4-Ethoxy-2-oxo-but-3-encarbonsäureethylester[133]
Ethyl-*N*-(*p*-toluenesulfonyl)iminoacetat[134]
(E,Z)-1-Methoxy-2-methyl-3-trimethylsilyloxy-1,3-pentadien[135]
1,3-Bis(trimethylsilyl)propen[136]

Bekannte Verbindungen, deren Synthese hier nochmals beschrieben ist, wurden durch Referenzangaben gekennzeichnet. Falls eine Modifikation vorgenommen wurde, ist dies durch ($MLV^{Ref.}$) kenntlich gemacht.

8.2 Ligandsynthesen

8.2.1 (*4R,5R*)-2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäuredimethylester 46[67]

Zu einer Lösung von 10 g (56 mmol) (*R,R*)-Weinsäuredimethylester **45** in 120 ml Aceton tropfte man bei RT innerhalb von 5 min 9.26 ml (35 mmol, 0.63 eq) $BF_3 \bullet Et_2O$ (leicht exotherm, evtl. mit H_2O kühlen). Nach 3 h Rühren wurde die Reaktionslösung vorsichtig zu 500 ml ges. $NaHCO_3$-Lösung gegeben. Man extrahierte dreimal mit je 100 ml AcOEt und wusch die vereinigten organischen Phasen zweimal mit je 100 ml H_2O. Nach Trocknen über $MgSO_4$ wurde die Lösung im Vakuum eingeengt und destilliert (0.67 mbar, 100 °C). Man erhielt 8.79 g (72 %, Lit. 72 %) des gewünschten Produktes.

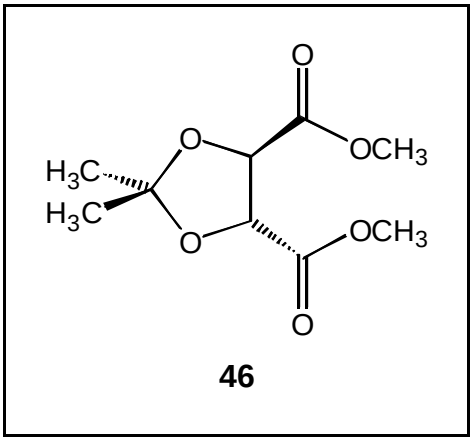
$C_9H_{14}O_6$ (218.21)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 200 MHz)**:**

δ = 1.47 (s, 6H, CH_3); 3.79 (s, 6H, OCH_3); 4.77 (s, 2H, CH) ppm.

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 75 MHz)**:**

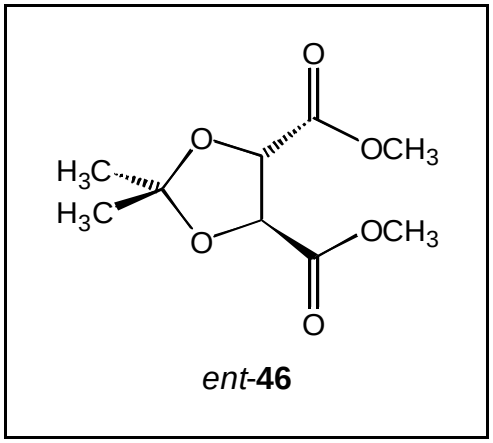
δ = 26.27 ($C(CH_3)_2$); 52.37 (OCH_3); 113.84 (CH); 170.02, 182.93 (CMe_2, C=O) ppm.



46

8.2.2 (*4S,5S*)-2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäuredimethylester *ent*-46

Synthese aus (*S,S*)-Weinsäuredimethylester *ent*-**45** und analytische Daten analog der enantiomeren Verbindung.



ent-**46**

8.2.3 (*4R,5R*)-2,2-Dimethyl-*a* ,*a* ,*a* ',*a* '-tetraphenyl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanol 47 [(*R,R*)-TADDOL][67]

In einem 500 ml-Dreihalskolben mit Schutzgasanschluß, Tropftrichter und Rückflußkühler bedeckte man 4.19 g (172 mmol, 4.4 eq) Mg-Späne mit abs. Diethylether. Man startete die Reaktion durch Zugabe von ca. 2 ml Brombenzol und Erwärmen der Lösung mit Hilfe des Föns. Das restliche Brombenzol (18.2 ml, 173 mmol, 4.4 eq total) wurde in 50 ml abs. Diethylether gelöst und so zugetropft, daß ein mäßiger Rückfluß bestehen blieb (ca. 1 h). Anschließend wurde noch 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurden zur braunen Grignard-Lösung 100 ml abs. Diethylether gegeben und 8.55 g (39 mmol) (*4R,5R*)-2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäuredimethylester **46**, gelöst in 50 ml abs. Diethylether, innerhalb von 90 min zugetropft. Man beobachtete eine heftige Reaktion, wobei sich gelber Niederschlag bildete. Anschließend erhitzte man die Reaktionsmischung 2 h unter Rückfluß und rührte dann noch 4 h bei RT. Unter Eiskühlung hydrolysierte man durch langsame Zugabe von 150 ml Brine. Die organische Phase wurde abgetrennt, die wäßrige noch viermal mit je 100 m Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wusch man zweimal mit je 100 ml ges. NaCl-Lösung, trocknete über $MgSO_4$ und entfernte das Lösungsmittel im Vakuum. Das Rohprodukt wurde in 50 ml Pentan suspendiert und für 1 h bei RT gerührt. Man filtrierte über einen

Büchner-Trichter und wusch den Festoff mit 50 ml Pentan nach. Wiederholung des Reinigungsvorganges ergab 11.2 g (61 %, Lit. 63 %) (*4R*,*5R*)-2,2-Dimethyl-*a*,*a*,*a*,*a*'-tetraphenyl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanol.

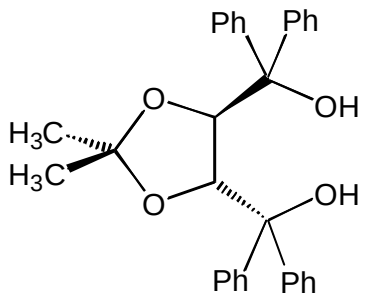
$C_{31}H_{30}O_4$ (466.58)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 200 MHz)**:**

δ = 0.87 (s, 6H, CH_3), 3.38 (s, 2H, OH), 5.38 (s, 2H, CH), 7.12-7.38 (m, 20H, aryl-H) ppm.

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 75 MHz)**:**

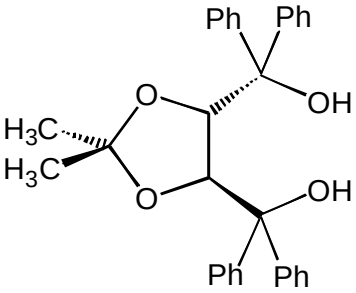
δ = 27.1 (CH_3), 78.1, 109.5 (*C*$(CH_3)_2$, *C*Ph_2), 127.2, 127.2, 127.5, 127.6, 128.1, 128.6 (ar-C), 142.6, 145.9 (ar-C_{ipso}) ppm.



47

8.2.4 (*4S*,*5S*)-2,2-Dimethyl-*a*,*a*,*a*',*a*'-tetraphenyl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanol *ent*-47 [(*S*,*S*)-TADDOL]

Synthese aus *ent*-**46** und analytische Daten analog der enantiomeren Verbindung.



ent-**47**

8.2.5 (*4R,5R*)-4,5-Bis[(chloro-diphenyl)methyl]-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan 48[69]

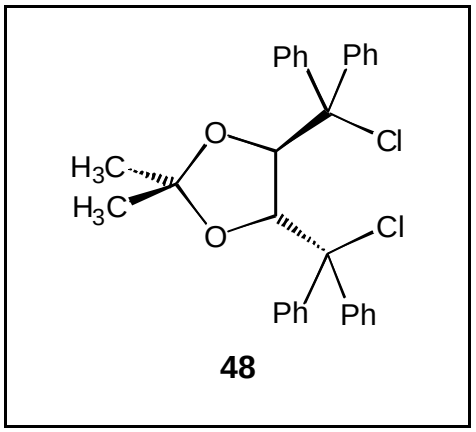
In einem 500 ml Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler tropfte man innerhalb von 3 h zu einer zum Rückfluß erhitzten Mischung von 11.2 g (24 mmol) (*4R,5R*)-2,2-Dimethyl-*a*,*a*,*a'*,*a'*-tetraphenyl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanol **47**, 5.26 ml (72 mmol, 3 eq) $SOCl_2$ und 100 ml CH_2Cl_2 eine Lösung von 17 ml (121 mmol, 5 eq) NEt_3 in 100 ml CH_2Cl_2. Nach weiteren 15 min wurde die braune Reaktionsmischung auf 10°C abgekühlt, zu 300 ml auf 10°C abgekühlter ges. $NaHCO_3$-Lösung gegeben und 4 h heftig gerührt. Die org. Phase wurde abgetrennt, über $MgSO_4$ getrocknet und i.V. eingeengt. Zur Reinigung wurde für 30 min mit 100 ml MeOH (**Achtung!** Nicht länger, da sonst Mono-u. Dimethylether entstehen!) verrieben (kräftig gerührt, auch kurzes Ultraschall-Bad ist nützlich), sofort abfiltriert und i.V. getrocknet. Man erhielt 8.07 g (67 %, Lit. 82 %) (*4R,5R*)-4,5-Bis[(chloro-diphenyl)methyl]-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan **48**.

$C_{31}H_{28}O_2Cl_2$ (503.47)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 200 MHz):

δ = 0.90 (s, 6H, CH_3), 5.38 (s, 2H, CH), 7.18-7.39 (m, 20H, aryl-H) ppm.

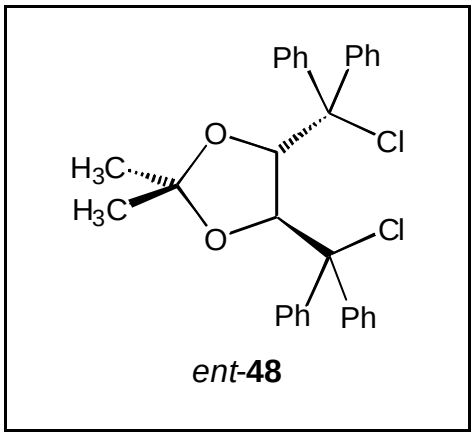
^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): 28.5 (CH_3), 83.8 (CH), 77.6, 113.0 (*C*Me_2, *C*Ph_2), 127.4, 127.5, 127.6, 127.8, 128.8, 130.2 (ar-C), 143.0, 144.3 (ar-C_{ipso}) ppm.



48

8.2.6 (*4S,5S*)-4,5-Bis[(chloro-diphenyl)methyl]-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan *ent*-48

Synthese aus *ent*-**47** und analytische Daten analog der enantiomeren Verbindung.



ent-**48**

8.2.7 (*4S,5S*)-2,2-Dimethyl-*a*,*a*,*a'*,*a'*-tetraphenyl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanamin 50[69] [(*S,S*)-TADDAMIN]

Zu einer Lösung von 8.07 g (16 mmol) (*4R,5R*)-4,5-Bis[(chloro-diphenyl)methyl]-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan **48** in 100 ml DMF tropfte man eine Lösung von 4.14 g (64 mmol, 4 eq) NaN_3 in 15 ml H_2O. Anschließend erhitzte man für 5 h auf 80 °C. Nach Abkühlen auf RT wurden 250 ml Ether und 150 ml H_2O zugefügt. Die organische Phase wurde abgetrennt, zweimal mit je 150 ml H_2O gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und innerhalb 1 h zu einer Suspension von 6 g (158 mmol) $LiAlH_4$ in 200 ml abs. Ether getropft. Man rührte über Nacht bei RT und zerstörte den Überschuß an $LiAlH_4$

durch langsames Zutropfen von ges. Na_2SO_4-Lösung, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war. Die org. Phase wurde abgetrennt und die wäßrige Suspension noch dreimal mit je 150 ml Ether extrahiert. Nach Trocknen über $MgSO_4$ wurden die vereinigten organischen Phasen i.V. eingeengt. Das Rohprodukt wurde durch Rückflußkochen in Hexan und anschließender Umkristallisation des abfiltrierten Feststoffes aus Acetonitril gereinigt. Man erhielt 3.87 g (52 %, Lit. 65 %) farblose Kristalle.

$C_{31}H_{32}N_2O_2$ (464.61)

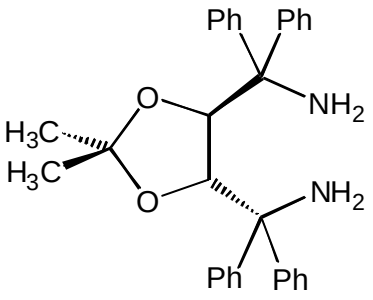
^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 200 MHz):

δ = 1.03 (s, 6H, CH_3); 2.22 (bs, 4H, NH_2); 4.17 (s, 2H, CH); 7.04-7.50 (m, 20H, aryl-H) ppm.

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 75 MHz):

δ = 26.5 (CH_3), 81.8 (CH), 62.6, 107.5 (*C*Me_2, *C*Ph_2), 126.6, 127.2, 127.5, 127.8, 128.2, 129.6 (ar-C), 144.4, 149.9 (ar-C*ipso*) ppm.

$[a]_D^{20}$ = - 43.8 ° ($CHCl_3$, c = 1.00), Lit.: -45.2 ° ($CHCl_3$, c = 1.00)

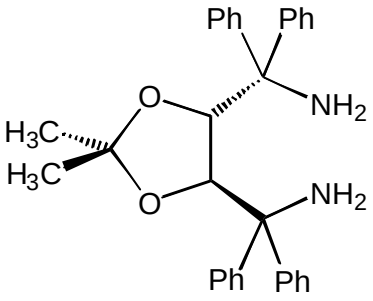


50

8.2.8 (*4R,5R*)-2,2-Dimethyl-*a*,*a*,*a'*,*a'*-tetraphenyl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanamin *ent*-50 [(*R,R*)-TADDAMIN)]

Synthese aus *ent*-**48** und analytische Daten analog der enantiomeren Verbindung.

$[a]_D^{20}$ = + 48.6 ° ($CHCl_3$, c = 1.00)



ent-**50**

8.2.9 (*4R,5R*)-[5-(Hydroxy-di-*o*-tolyl-methyl)-2,2-dimethyl-[1,3]dioxolan-4-yl]-di-*o*-tolyl-methanol 51a

In einem 1 l-Dreihalskolben mit Schutzgasanschluß, Tropftrichter und Rückflußkühler wurden 4.35 g (0.18 mol, 4.4 eq) Mg-Späne mit 100 ml abs. Diethylether bedeckt. Durch Zugabe von 2 ml 2-Bromtoluol und leichtes Erwärmen wurde die Reaktion gestartet. Dann wurde das restliche 2-Bromtoluol (19.58 ml, 0.18 mol gesamt, 4.4 eq), gelöst in 70 ml abs. Diethylether, so langsam zugetropft, daß ein mäßiger Rückfluß bestehen blieb (ca. 1 h). Das Reaktionsgemisch wurde für eine weitere Stunde am Rückfluß gehalten, wobei sich die grüne Grignard-Lösung schwach braun färbte. Nach Abkühlen auf RT wurde diese mit weiteren 200 ml abs. Diethylether verdünnt. Nun wurden innerhalb 1.5 h 8.89 g (40.7 mmol, 1 eq) (*4R,5R*)-2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäuredimethylester **46**, gelöst in 100 ml abs. Diethylether, zugegeben, wobei die Bildung eines gelben Feststoffes beobachtet wurde. Das Reaktionsgemisch wurde für weitere 2 h am Rückfluß gehalten und 12 h bei RT gerührt. Es folgte Hydrolyse mit 200 ml ges. NH_4Cl-Lösung, Abtrennung der organischen Phase und viermalige Extraktion der wässrigen Phase mit je 100 ml Diethylether. Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit je 100 ml Brine gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel i.V. entfernt. Der hochviskose gelb-orangene Rückstand wurde in Methanol suspendiert und 30 min unter Rückfluß erhitzt. Nach Abfiltrieren und Trocknen

des Feststoffes i.V. erhielt man 13.0 g (24.8 mmol, 61 %) des gewünschten Produktes als weißes Pulver.

$C_{35}H_{38}O_4$ (522.68)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400 MHz, 300 K)**:**

δ = 0.70 (bs, 6H, $C(CH_3)_2$); 1.95 (bs, 12H, ar-CH_3); 3.44 (s, 2H, OH); 5.25 (bs, 2H, CH); 6.82-7.01 (sb, 4H, ar-H); 7.16-7.25 (m, 8H, ar-H); 7.77 (sb, 4H, ar-H) ppm.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400 MHz, 353 K)**:**

δ = 0.93 (s, 6H, $C(CH_3)_2$); 1.91 (s, 6H, ar-CH_3); 1.94 (s, 6H, ar'-CH_3); 3.04 (bs, 2H, OH); 5.59 (s, 2H, CH); 6.82-7.14 (m, 12H, ar-H); 7.97-8.17 (m, 4H, ar-H) ppm.

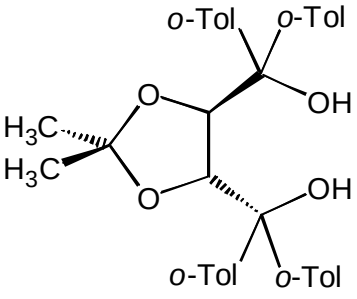
^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 75 MHz)**:**

δ = 25.3, 26.6, 35.2, 72.3, 125.9, 126.0, 126.1, 126.3, 127.4, 127.2, 127.8, 129.1, 129.4, 130.2, 130.7, 133.9, 134.1, 137.3 ppm (erwartet: 18 Signale).

Fp (MeOH): 154 °C (Lit. 160 - 162 °C)

$[a]_D^{20}$ = -38.2 ° (CH_2Cl_2, c = 1.00), Lit.: -47 ° ($CHCl_3$, c = 1.2)

Literaturdaten[70] beschränken sich auf Drehwert, Schmelzpunkt und Kristalldaten.



51a

8.2.10 (*4R,5R*)-2,2-Dimethyl-*a*,*a*,*a'*,*a'*-tetrakis(*ortho*-tolyl)-1,3-dioxolan-4,5-dichlor-

methan 51b

In einem 1 l-Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler wurden innerhalb von 3 h zu einer zum Rückfluß erhitzten Mischung von 13.0 g (24.8 mmol) (*4R,5R*)-[5-(Hydroxy-di-*o*-tolyl-methyl)-2,2-dimethyl-[1,3]dioxolan-4-yl]-di-*o*-tolyl-methanol und 11.7 ml (74.4 mmol, 3 eq) $SOCl_2$ eine Lösung von 19.6 ml (124 mmol, 5 eq) Triethylamin in 200 ml CH_2Cl_2 getropft. Die Reaktionslösung wurde weitere 15 min unter Rückfluß gehalten, dann auf 10 °C abgekühlt und zu 600 ml auf 10 °C abgekühlte ges. $NaHCO_3$-Lösung gegeben. Die Mischung rührte man 4 h heftig. Die organische Phase wurde abgetrennt, über $MgSO_4$ getrocknet und i.V. eingeengt. Nach Digerieren mit 50 ml MeOH für 15 min (nicht länger!) bei RT, Filtration und Trocknen i.V. und mehrmaliger Wiederholung dieser Reinigungsprozedur erhielt man 4.01 g (29 %) des gewünschten Produktes.

$C_{35}H_{36}Cl_2O_2$ (559.58)

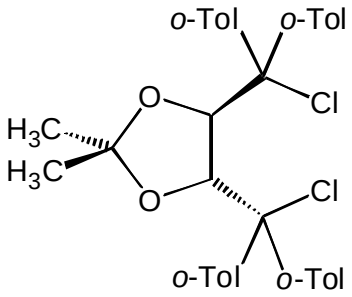
^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 200 MHz)**:**
δ = 0.41 (s, 6H, CH_3), 2.23 (s, 6H, ar-CH_3), 2.26 (s, 6H, ar-CH_3), 5.38 (s, 2H, CH), 6.85-7.78 (m, 16H, ar-H) ppm.

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 75 MHz):
δ = 20.1, 25.6, 35.8, 37.3, 125.7, 126.7, 126.7, 127.1, 127.4, 127.2, 127.7, 128.0, 129.4, 131.5, 132,7, 132.8, 134.1, 137.3 ppm (erwartet: 18 Signale).

Fp (MeOH)**:** 145 °C

EA:	ber.:	H 6.48	C 75.13
	gef.:	H 6.73	C 74.59

$[a]_D^{20}$ = -108.8 ° (CH_2Cl_2, c = 1.00)



51b

8.2.11 (*4S,5S*)-2,2-Dimethyl-*a*,*a*,*a'*,*a'*-tetra(*o*-tolyl)-1,3-dioxolan-4,5-dimethanamin 52

Zu einer Lösung von 2.00 g (3.6 mmol) (*4R,5R*)-2,2-Dimethyl-*a*,*a*,*a'*,*a'*-tetrakis(*ortho*-tolyl)-1,3-dioxolan-4,5-dichlormethan in 30 ml DMF tropfte man eine Lösung von 1 g (15.4 mmol, 4.3 eq) NaN_3 in 5 ml H_2O. Anschließend erhitzte man für 5 h auf 80°C. Nach Abkühlen auf RT wurden 100 ml Ether und 50 ml H_2O zugefügt. Die org. Phase wurde abgetrennt, zweimal mit je 100 ml H_2O gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und innerhalb 1 h zu einer Suspension von 1.37 g (36 mmol, 10 eq) $LiAlH_4$ in 50 ml abs. Ether getropft. Man rührte über Nacht bei RT und zerstörte den Überschuß an $LiAlH_4$ durch langsames Zutropfen von ges. Na_2SO_4-Lösung, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war. Die org. Phase wurde abgetrennt und die wäßrige Suspension noch dreimal mit je 50 ml Ether extrahiert. Nach Trocknen über $MgSO_4$ wurden die vereinigten organischen Phasen i.V. eingeengt. Das Rohprodukt wurde durch Rückflußkochen in Hexan und anschließender Umkristallisation aus Acetonitril gereinigt. Man erhielt 694 mg (37 %) farblose Kristalle.

$C_{35}H_{40}N_2O_2$ (520.71)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 200 MHz):

δ = 0.30 (s, 6H, CH_3), 2.01 (s, 6H, ar-CH_3), 2.20 (s, 6H, ar-CH_3), 2.54 (bs, 4H, NH_2), 5.04 (s, 2H, CH), 6.82-8.01 (m, 16H, ar-H) ppm.

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 75 MHz):

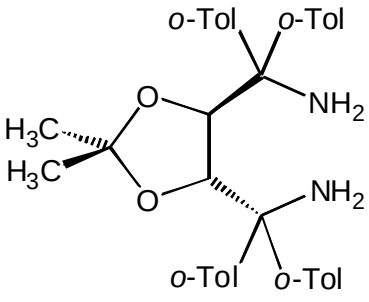
δ = 14.5, 23.4, 32.8, 33.6, 122.9, 123.6, 124.9, 126.3, 126.4, 126.5, 126.9, 127.0, 128.4, 130.1, 131,2, 131.8, 132.4, 137.4 ppm.

EA: ber.: H 7.74 C 80.73
gef.: H 7.07 C 80.41

Fp (Acetonitril): 251 °C.

IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ = 1287 m, 1321w, 1314 m, 1319 m, 1410 s, 1612 w, 2779 w, 2794 w, 2860 w.

$[a]_D^{20}$ = - 166.5 ° (CH_2Cl_2, c = 1.00).



52

8.2.12 (*R,R*)-2,3-Dimethoxybernsteinsäuredimethylester 55 (MLV[137])

5 g (28,1 mmol) (*R,R*)-Weinsäuredimethylester **45** wurden in 100 ml MeI gelöst und mit 5 g (21.6 mmol, 0.75 eq) frisch bereitetem, getrocknetem Ag_2O versetzt. Die Mischung rührte man 24 h bei 40 °C unter Rückfluß. Anschließend wurden weitere 5 g (21.6 mmol, 0.75 eq) Ag_2O zugegeben und 24 h unter Rückfluß gerührt. Nach einer wiederholten Zugabe von 5 g (21.6 mmol, 0.75 eq) Ag_2O rührte man 48 h bei dieser Temperatur. Nach Abkühlen auf RT wurde der braune Rückstand von der klaren Lösung abfiltriert und mit EtOH gewaschen. Die organischen Phasen wurden vereinigt und das Lösungsmittel i.V. entfernt. Nach Destillation i.V. erhielt man 5.23 g (90 %, Lit. 91 %) (*R,R*)-2,3-Dimethoxybernsteinsäuredimethylester.

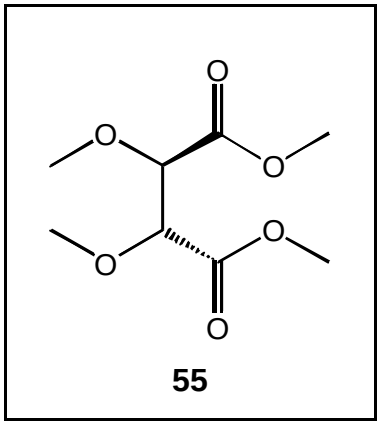
$C_8H_{14}O_6$ (206.19)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 300 MHz):

δ = 3.39 (s, 6H, OMe), 3.74 (s, 6H, MeOCO), 4.12 (s, 2H, CH) ppm.

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 75 MHz):

δ = 52.4 (O*C*H_3CO), 59.7 (OCH_3), 81.1 (CH), 169.7 (CO) ppm.



55

8.2.13 (4R,5R)-2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4,5-dicarboxamid 57[76]

Eine Mischung von 200 ml konz. NH_3 und 16.21 g (74.3 mmol) (4*R*,5*R*)-2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäuredimethylester **46** in 40 ml Methanol wurde drei Tage bei RT gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden unter Vakuum entfernt und der feste, gelbe Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Durch Umkristallisieren aus 50 ml Ethanol erhielt man 8.74 g (60 %, Lit. 66 %) (4*R*,5*R*)-2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4,5-dicarboxamid.

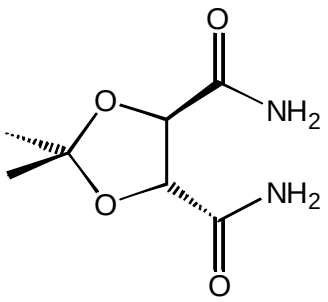
$C_7H_{14}O_4N_2$ (188.18)

^{1}H-NMR (D_2O-$SiMe_4$ als externer Standard, 300 MHz):

δ = 1.45 (s, 6H, CH_3), 4.58 (s, 2H, CH) ppm, NH_2 nicht detektierbar.

^{13}C-NMR (D_2O-$SiMe_4$ als externer Standard, 75 MHz):

δ = 22.8 (CH_3), 77.8 (CH), 114.4 (CMe_2), 174.9 (CO) ppm.



57

8.2.14 (4*R*,5*R*)-2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonitril 58[76]

In einem 250 ml-Kolben mit Schutzgasanschluß wurden bei 0 °C 40 ml (0.31 mol) Benzolsulfonylchlorid zu einer Lösung von 6.50 g (35 mmol) (4*R*,5*R*)-2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4,5-dicarboxamid **57** in 100 ml abs. Pyridin getropft. Nach 1 h wurde das Kältebad entfernt und die Reaktionslösung für 7 d bei RT gerührt. Die Mischung wurde auf Eis gegeben und weitere 2 h gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und aus Ethanol umkristallisiert. Man erhielt 4.04 g (76 %, Lit. 81 %) des gewünschten Produktes.

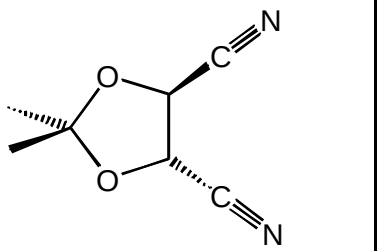
$C_7H_8O_2N_2$ (152.15)

^{1}H-NMR (d_6-DMSO, 300 MHz):

δ = 1.52 (s, 6H, CH_3), 5.78 (s, 2H, CH) ppm.

^{13}C-NMR (d_6-DMSO, 75 MHz):

δ = 26.2 (CH_3), 67.5 (HCOR), 115.6 (CMe_2), 177.8 (C≡N) ppm.



58

8.2.15 (*4S,5S*)-*a* ,*a* ,*a* ',*a* '-Tetra(naphth-2-yl)- 2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanamin 59

In einem 250 ml-Kolben mit Schutzgasanschluß wurden 19.93 g (62.4 mmol, 5 eq) 2-Bromnaphthalen in 100 abs. Diethylether gelöst. Nach Abkühlen der Lösung auf -78 °C wurden innerhalb 1 h 40 ml (1.6 M in Hexan, 64.0 mmol, 5.1 eq) *n*-Butyllithium-Lösung zugetropft. Nach 30minütigem Rühren wurde die Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur gebracht und nachfolgend 1.90 g (12.5 mmol, 1 eq) (4*R*,5*R*)-2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonitril **58**, gelöst in 20 ml abs. Diethylether zugetropft. Man ließ 16 h bei RT rühren und quenchte mit 100 ml ges. NH_4Cl-Lösung. Die organische Phase wurde abgetrennt, die wäßrige noch zweimal mit je 50 ml Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen zweimal mit je 100 ml Brine gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel i.V. entfernt. Der hellbraune Feststoff wurde in 100 ml Hexan 1 h zum Rückfluß erhitzt, vom Hexanextrakt durch Filtration abgetrennt und i.V. getrocknet. Nach Umkristallisation aus Acetonitril erhielt man 3.52 g (5.3 mmol, 42 %) des gewünschten Produktes als gelbes Pulver.

$C_{47}H_{40}N_2O_2$ (664.85)

^{1}H-NMR (d_6-DMSO, 300 MHz):

δ = 1.66 (s, 6H, CH_3), 2.09 (brs, 4H, NH_2), 4.78 (s, 2H, CH), 6.64-7.29 (m, 28H, ar-H) ppm.

^{13}C-NMR (d_6-DMSO, 75 MHz):

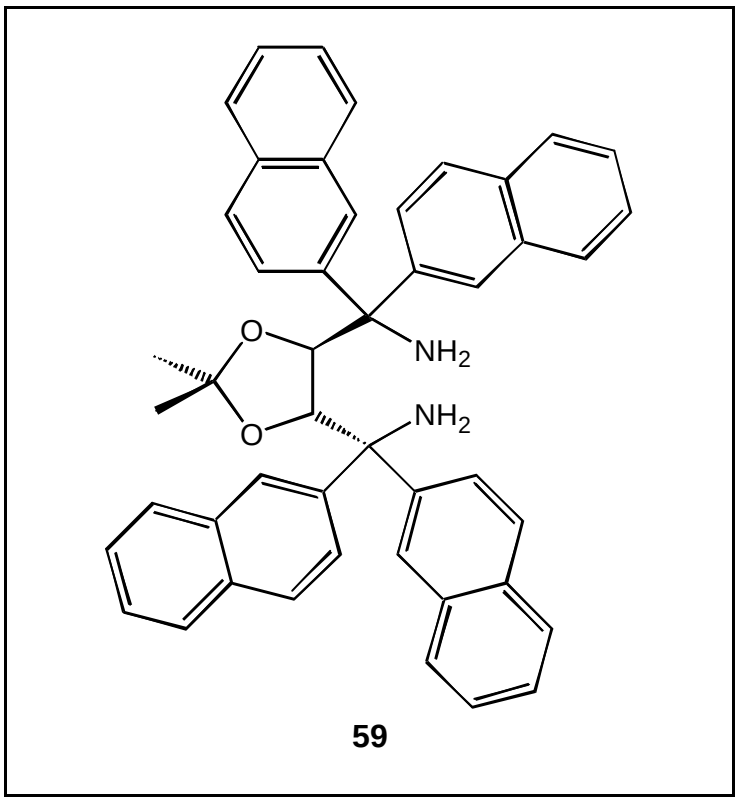
δ = 22.8 (CH_3), 51.0 (CH), 78.6, 91.6 (*C*Me_2, *C*Ph_2), 124.2, 124.4, 124.5, 126.1, 126.2, 127.2, 127.4, 127.5, 127.7, 127.9, 128.1. 128.2, 128.6, 129.1, 132.5, 132.8, 134.7, 138.6 (ar-C), 173.3, 177.8 (ar-C_{ipso}) ppm.

EA: ber.: H 6.06 C 84.91

gef.: H 7.79 C 91.79

Fp (CH_3CN)**:** 278 °C

MS (FD): m/z = 668 (M^++3, 100 %, Isotopenverteilung identisch mit kalkulierter), 638 (M^+-2 NH, 70 %)



59

8.2.16 (4*S*,5*S*)-*a*,*a*,*a'*,*a'*-Tetraphenyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4,5-dimethan-sulfinyl-amin 60

In einem 100 ml-Kolben mit Schutzgasanschluß wurden unter Schutzgas 200 mg (0.43 mmol) (*S*,*S*)-TADDAMIN **50** in 10 ml $SOCl_2$ gelöst und 12 h unter Rückfluß erhitzt. Dabei färbte sich die Lösung gelb. Das nicht umgesetzte $SOCl_2$ wurde im Vakuum entfernt und der entstandene gelbe Feststoff in Pentan suspendiert. Diese Suspension wurde unter Schutzgas durch eine Fritte filtriert und der Rückstand mit soviel Pentan nachgewaschen, bis das Lösungsmittel farblos blieb. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Trocknen i.V. erhielt man 175 mg (0.31 mmol, 72 %) leicht gelben Feststoff.

$C_{31}H_{28}N_2O_4S_2$ (556.70)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 200 MHz)**:**
δ = 0.98 (s, 6H, CH_3); 5.12 (s, 2H, CH); 7.17-7.37 (m, 20H, Ar-H) ppm.

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 75 MHz)**:**
δ = 27.8 (CH_3); 80.3, 109.53 (*C*(CH_3)$_2$ und *C*Ph_2); 127.6, 127.8, 128.0, 128.8, 129.6 (ar-C); 140.5, 144.5 (ar-C_{ipso}) ppm.

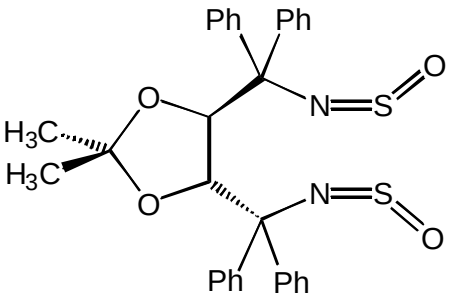
MS (APCI pos., CH_3CN): 557 (M^+)

EA:	ber.:	H 5.07	C 66.88	N 5.03	S 11.52
	gef.:	H 5.04	C 66.63	N 5.00	S 10.13

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 699 s, 720 w, 732 w, 759 m, 867 w, 1067 m, 1130 w, 1163 w, 1218 w, 1251 m, 1275 m, 1446 m, 1494 m, 2986 w, 3059 w cm^{-1}

Fp: Zersetzung oberhalb 132 °C.

$[a]_D^{20}$ = -51.1 ° (CH_2Cl_2, c = 0.85 g/100 ml)



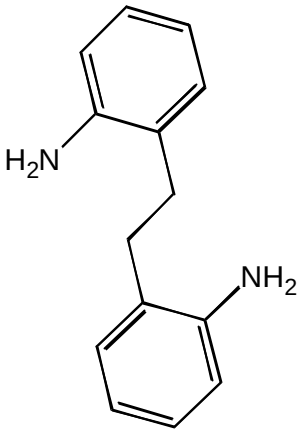
60

8.2.17 Bibenzyl-2,2'-diyl-disulfinylamin 62

1. Freisetzung des 2,2'-Ethylendianilins **61**

5 g (12.2 mmol) 2,2'-Ethylendianilin-Diphosphorsäure wurden in einer Mischung aus 100 ml ges. NaOH-Lösung und 120 ml CH_2Cl_2 suspendiert und die Mischung 4 d bei 50 °C unter Rückfluß gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wäßrige zweimal mit je 100 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Reinigung erfolgte durch Umkristallisation aus EtOH/H_2O (1:3). Hierbei kristallisierte zuerst ein brauner Feststoff aus. In der darüberstehenden Lösung bildeten sich etwas später feine weiße Nadeln des Produktes. Diese trennte man ab. Der Vorgang wurde solang wiederholt, bis kein Produkt mehr kristallisierte. Man erhielt 1.64 g (7.7 mmol, 63 %) analysenreines 2,2'-Ethylendianilin, welches laut ^{31}P-NMR kein H_3PO_4 mehr enthielt.

$C_{14}H_{16}N_2$ (212.29)



61

^{1}H-NMR (200 MHz, d_6-DMSO):

δ = 2.66 (s, 4H, CH_2), 4.84 (brs, 4H, NH_2), 6.50-6.65, 6.90-7.02 (m, 8H, ar-H) ppm.

^{13}C-NMR (50 MHz, d_6-DMSO):

δ = 30.0 (CH_2), 114.8, 116.5, 125.5, 126.6, 129.1 (ar-C), 146.3 (C-NH_2) ppm.

2. Sulfinylierung des 2,2'-Ethylendianilins **61**

In einem 100 ml-Kolben mit Schutzgasanschluß wurden unter Schutzgas 585 mg (2.76 mmol) 2,2'-Ethylendianilin **61** in 30 ml $SOCl_2$ gelöst, wobei sofort Gasentwicklung (HCl) zu beobachten war. Man erhitzte noch 12 h unter Rückfluß wobei sich die Lösung gelb färbte. Das nicht umgesetzte $SOCl_2$ wurde im Vakuum entfernt und der entstandene gelbe Feststoff in Pentan suspendiert. Diese Suspension wurde unter Schutzgas durch eine Fritte filtriert und der Rückstand mit soviel Pentan nachgewaschen, bis das Lösungsmittel farblos blieb. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Trocknen i.V. erhielt man 450 mg (1.48. mmol, 54 %) gelben Feststoff.

$C_{14}H_8N_2O_2S_2$ (304.38)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 300 MHz)**:**

δ = 3.07 (s, 4H, CH_2), 7.14-7.29 (m, 6H, ar-H), 8.33-8.35 (m, 2H, ar-H) ppm.

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 75 MHz)**:**

δ = 33.3 (CH_2), 127.1, 127.4, 128.1, 130.4 (ar-C), 138.0 (ar-*C*-CH_2-), 141.3 (C-NSO) ppm.

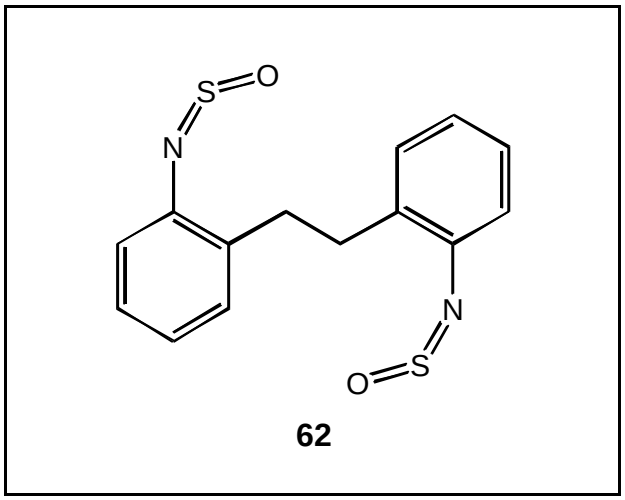
IR (KBr)**:**

$\tilde{\nu}$ = 763 s, 1025 w, 1041 w, 1153 s, 1166 m, 1201 w, 1294 m, 1454 w, 1472 w, 1586 w, 2862 w, 2937 w, 3021 w, 3061 w cm^{-1}.

MS (APCI pos., CH_3CN)**:** 305 (M^++1)

Fp: Zersetzung oberhalb 127 °C

EA:	ber.:	H 3.97	C 55.25	N 9.20	S 21.07
	gef.:	H 3.56	C 54.85	N 9.57	S 19.89



62

8.2.18 Versuche zur *N,N'*-Disilylierung von TADDAMIN 50

a) mit Hexamethyldisilazan

In einem 10 ml-Rundkolben mischte man 100 mg (0.22 mmol) TADDAMIN **50** und 3 ml (14.4 mmol, 65 eq) und erhitzte für 16 h zum Rückfluß (125 °C). Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile i.V. erhielt man einen weißen Feststoff, der als reines TADDAMIN **50** identifiziert wurde.

b) mit *N,O*-Bis-(trimethylsilyl)-acetamid

In einem Schlenkrohr wurden 1.00 g (1.36 mmol) TADDAMIN **50** und 1.70 g (2.07 ml, 8.36 mmol, 6.1 eq) *N*,*O*-Bis-(trimethylsilyl)-acetamid sowie einige Tropfen Me_3SiCl zusammengegeben. Die Reaktionsmischung wurde zum Rückfluß erhitzt (130 °C) und für 16 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach dem Abkühlen wurden alle flüchtigen Bestandteile i.V. entfernt. Es verblieb ein weißer Feststoff, der als reines TADDAMIN **50** identifiziert wurde.

8.3 Komplex-Synthesen

8.3.1 (*S*,*S*)-Mo(TADDAMINat)Cl_2(DME) 68

In einem 100 ml-Kolben mit Schutzgasanschluß wurden 444 mg (2.16 mmol, 1 eq) Na_2MoO_4 in 50 ml abs. DME suspendiert. Dazu gab man 4.00 ml (43 mmol, 20 eq) Trimethylchlorsilan sowie 4.70 ml (43 mmol, 20 eq) Triethylamin. Nach kurzem Rühren (ca. 10 min) wurde 1.00 g (2.16 mmol) (*S*,*S*)-*a*,*a*,*a'*,*a'*-Tetraphenyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-dimethanamin **50** zugefügt. Die Reaktionsmischung erhitzte man für 12 h unter Rückfluß. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde über eine mit ausgeheiztem Celite gefüllte Fritte abfiltriert und der Rückstand mit Diethylether nachgewaschen, bis das Lösungsmittel farblos schien. Das Filtrat wurde i. V. zur Trockne eingeengt und der Feststoff in 50 ml abs. Hexan suspendiert. Der Feststoff wurde über eine Fritte abgetrennt, zweimal mit je 20 ml eiskaltem Pentan gewaschen und im Hochvakuum (10^{-5} mbar) getrocknet. Dabei erhielt man 1.45 g (91 %) des analysenreinen Molybdänkomplexes, welcher 1.2 eq DME enthielt und für den Einsatz in der Katalyse entsprechend berechnet wurde.
Umkristallisation aus Toluol bei -30 °C gab farblose, quaderförmige Kristalle, welche pro Komplexmolekül ein Toluolmolekül enthielten.

$C_{35}H_{38}O_4N_2Cl_2Mo$ (717.54) • 0.2 DME (18.02) (735.56 gesamt)

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 298 K):

δ = 0.76 (s, 6H, C*H*$_3$), 3.72 und 3.89 (sb, 12H, C*H*$_3$, C*H*$_2$, 1.2 eq DME)*, 5.21 (s, 2H, C*H*),

7.20-7.54 (m, 20H, ar-/ar'-H) ppm.

* Kinetische Auflösung bei 213 K (400 MHz):

δ = 3.72 (d, 2H, CH_2), 3.81 (s, 6H, CH_3), 3.99 (d, 2H, CH_2) ppm.

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 75 MHz):

δ = 27.1 (*C*H_3), 62.6 (*C*H_3, DME), 71.0 (*C*H_2, DME), 80.0 (*C*H), 94.9, 107.7 (*C*Ph_2 und *C*Me_2), 127.4, 128.0, 128.2, 128.3,129.4, 130.7 (ar-/ar'-*C*), 141.7 (ar-C_{ipso}), 142.7 (ar-C'_{ipso}) ppm (8 ar-Signale für diastereotope Phenylgruppen erwartet).

MS (APCI pos., CH_3CN): 719 (M^+)

IR (Nujol): 570 s, 598 m, 610 s, 664 s, 621 s, 760 m, 894 m, 970 s, 969 s, 1130 m, 1249 m, 1567 m, 1592 m cm^{-1}.

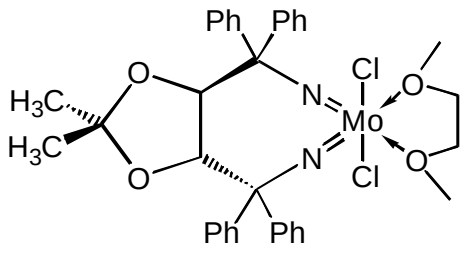
Fp: Zersetzung oberhalb 165 °C.

$[a]_D^{20}$ = -207.2 ° (CH_2Cl_2, c = 1g/100 ml).*

* muß unter Vorbehalt betrachtet werden, da DME enthalten ist, Anteil ^{1}H-NMR-spektroskopisch bestimmt

Kristallographische Daten für $C_{42}H_{46}Cl_2MoN_2O_4$:

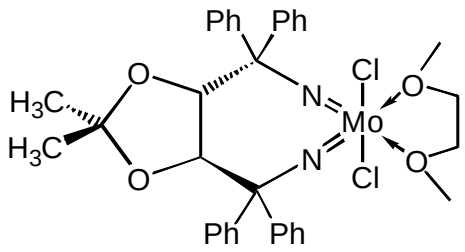
M = 809.65, Raumgruppe $P2_1$, monoklin, Z = 2, a = 1057.2(1), b = 1489.2(1), *c* = 1251.9(1) pm, α = 90.000(8), β = 91.504(10), γ = 90.000(12)°, U = 1970.2(4)×10^{-30} m^3, T = 223(2) K, $wR(F_2)$ = 0.0838, R1 = 0.0319.



68

8.3.2 (*R*,*R*)-Mo(TADDAMINat)Cl_2(DME) *ent*-68

Die Synthese erfolgte analog zum enantiomeren Komplex. Die analytischen Daten waren identisch.



ent-**68**

8.3.3 Versuch der Methylierung von (*S*,*S*)-Mo(TADDAMINat)Cl_2(DME) 68

mit MeLi:

In einem Schlenkrohr wurden 100 mg (0.14 mmol) (*S*,*S*)-Mo(TADDAMINat)Cl_2(DME)* **68** in 5 ml abs. THF gelöst und auf -78 °C abgekühlt. Nach langsamer Zugabe von 0.18 ml (0.29 mmol, 2.1 eq, 1.6 M in Et_2O) Methyllithium-Lösung wurde noch 30 min gerührt und dann langsam auf RT erwärmt. Die Reaktionslösung wurde 12 h bei RT nachgerührt und dann das Lösungsmittel entfernt. Man digerierte in abs. Toluol, filtrierte durch eine mit Celite gefüllte Umkehrfritte und entfernte das Lösungsmittel i.V. Das NMR-Spektrum dieses Rohproduktes enthielt nur die Signale des Edukts.

mit MeMgI:

Analog obiger Reaktion wurden 100 mg (0.14 mmol) (*S*,*S*)-Mo(TADDAMINat)Cl_2(DME)* **68** mit 0.23 ml (0.31 mmol, 2.2 eq, 1.35 M in Et_2O) in abs. Toluol umgesetzt. Nach Erwärmen auf RT wurde die Reaktionsmischung für 12 h bei 80 °C gerührt. Man ließ auf RT abkühlen und verfuhr weiter wie oben. Auch hier wurde nur das Edukt reisoliert.

8.3.4 Mo(TADDAMINat)CpCl 70

In einem 50 ml-Schlenkrohr wog man unter Schutzgas 500 mg (0.68 mmol) Mo(TADDAMINat)Cl_2(DME)* **68** und 60 mg (0.83 mmol, 1.2 eq) Cyclopentadienyllithium ein. Diese Mischung wurde auf -78 °C abgekühlt und 10 ml abs. THF hinzugefügt. Nach einer Stunde Rühren bei dieser Temperatur wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 12 h nachgerührt. Das Lösungsmittel wurde i.V. entfernt und der entstandene Feststoff in 10 ml abs. Toluol gelöst. Die leicht trübe Lösung wurde über eine mit Celite gefüllte Fritte filtriert und das Filtrat zur Trockne eingeengt. Nach Waschen mit Pentan erhielt man 422 mg (95 %) gelben Feststoff.

$C_{36}H_{33}N_2O_2ClMo$ (657.07)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 300 MHz)**:**
δ = 0.36 (s, 3H, CH_3), 1.16 (s, 3H, CH_3), 4.75 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H, CH), 5.05 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H, CH), 6.20 (s, 5H, C_5H_5), 7.19-7.55 (m, 20H, ar-H) ppm.

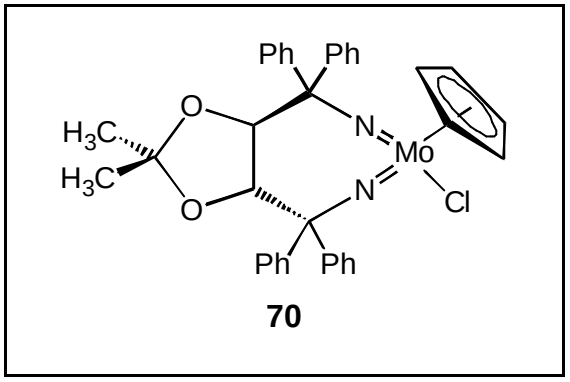
^{13}C-NMR (CDCl3, 300 MHz)**:**
δ = 26.0 (q, CH_3), 27.3 (q, CH_3), 81.22 (d, CH), 81.90 (d, CH), 106.62, 125.25 (s, *C*Me_2 und *C*Ph_2), 109.6 (d, C_5H_5), 127.2, 127.3, 127.5, 127.6, 127.7, 127.9, 128.2, 128.3, 129.0, 129.2, 130.2 (d, ar/ar'/ar''/ar'''-C), 141.3, 141.7, 144.1, 144.8 (s, ar/ar'/ar''/ar'''-C_{ipso}) ppm (16 ar-Signale erwartet).

MS (APCI pos., CH_3CN)**:** 659 (M^++1), 465 (TADDAMIN$^+$+1).

EA:	ber.:	C 65.81	H 5.06	N 4.26
	gef.:	C 64.63	H 5.54	N 4.48

IR (CH_2Cl_2)**:**
$\tilde{\nu}$ = 757 m, 839 m, 971 m, 1032 m, 1321 s, 1374 m, 1382 m, 1421 m, 1524 s, 1597 w, 2935 bw, 2988 bw, 3053 bw cm^{-1}.

Fp: Zersetzung im Bereich 125-170 °C



70

8.3.5 Versuch zum Cl/N_3-Austausch

In einem Schlenkrohr wurden unter Schutzgas 50 mg (70 µmol) Mo(TADDAMINat)Cl_2-(DME)* **68** in 1.0 ml CD_2Cl_2 gelöst. Dazu wurden 9 mg (70 mmol) Me_3SiN_3 gegeben. Nach 3 d Rühren bei RT wurde die Reaktionslösung unter Schutzgas in ein NMR-Rohr überführt und sowohl bei RT als auch bei -60 °C ^{1}H-NMR-spektroskopisch (400 MHz) vermessen. Die Spektren waren identisch mit den unmittelbar vor der Reaktion gemessenen, woraus zu schließen war, daß kein Cl^--N_3^--Austausch stattgefunden hatte.

8.3.6 Versuche zur Koordination von 3-Crotonoyloxazolidinon bzw. 3-((*E*)-3-Cinnamoyl)-1,3-oxazolidin-2-on an Mo(TADDAMINat)Cl_2-(DME) 68

In einem Schlenkrohr wurden 84 mg (0.114 mmol) Mo(TADDAMINat)Cl_2(DME)* **68** und 18 mg (0.114 mmol, 1 eq) 3-Crotonoyloxazolidinon **82** bzw. 25 mg 3-((*E*)-3-Cinnamoyl)-1,3-oxazolidin-2-on **84** in 1.0 ml $CDCl_3$ gelöst und bei RT 16 h gerührt. Die Reaktionslösungen wurde in je ein mit Argon befülltes NMR-Rohr überführt und ^{1}H-NMR-spektroskopisch vermessen. Bei beiden Reaktionen konnte keine Änderung des Signalsatzes sowohl für den Komplex als auch für die Substrate detektiert werden.

8.3.7 Versuche zur Koordination von Benzylidenphenylamin-*N*-oxid an Mo(TADDAMIN-at)Cl_2(DME) 68

Analog obiger Vorschrift wurden 50 mg (0.068 mmol) Mo(TADDAMINat)Cl_2(DME)* **68** und 13 mg (0.068 mmol, 1 eq) Benzylidenphenylamin-*N*-oxid in $CDCl_3$ zusammengegeben und ^{1}H-NMR-spek-troskopisch vermessen. Auch hier wurden keine Signaländerungen gegenüber den Edukten beobachtet.

8.3.8 [Mo(TADDAMIN)Cl_2]$_n$ 71

In einem 100 ml-Kolben mit Schutzgasanschluß wurden 177 mg (0.86 mmol, 2 eq) Na_2MoO_4 in 20 ml abs. Diethylether suspendiert und 0.80 ml (8.6 mmol, 20 eq) Me_3SiCl und 0.94 ml (8.6 mmol, 20 eq) Et_3N hinzugegen. Es wurden 200 mg (0.42 mmol, 1 eq) (*4S,5S*)-2,2-Dimethyl-*a*,*a*,*a'*,*a'*-tetraphenyl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanamin **50** hinzugefügt und die Reaktionsmischung für 16 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen filtrierte man unter Schutzgas über eine mit Celite gefüllte Umkehr-fritte und wusch das Filtrat mit abs. Diethylether nach. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der erhaltene Feststoff mit abs. Pentan gewaschen, filtriert und im Vakuum getrocknet. Man erhielt 180 mg (69 %) hellbraunen Feststoff.

$C_{31}H_{28}N_2O_2Cl_2Mo$ (627.42)

^{1}H-NMR:

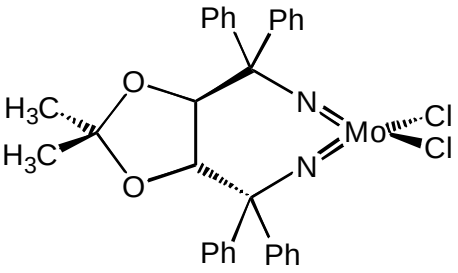
δ = 0.88 (s, 6H, CH_3), 5.06 (s, 2H, CH), 7.28-7.56 (m, 20H, ar-H) ppm.

^{13}C-NMR:

δ = 27.2 (CH_3), 80.3 (CH), 91.4 (CPh_2), 106.4 (CMe_2), 127.0, 127.1, 127.2, 128.0, 128.2, 130.3 (ar-C), 142.2, 145.7 (ar-C_{ipso}) ppm (8 ar-Signale für diastereotope Phenylgruppen erwartet).

EA:	ber.:	C 59.34	H 4.50	N 4.46
	gef.:	C 57.43	H 5.54	N 4.48

MS (APCI neg., CH_3CN): 628 (M+), 465 (*S*,*S*)-2,2-Dimethyl-*a*,*a*,*a'*,*a'*-tetraphenyl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanamin)



71

8.3.9 Versuche zur Koordination verschiedener Liganden an $[Mo(TADDAMIN)Cl_2]_n$ 71

In einem 100 ml-Kolben mit Schutzgasanschluß wurden 30 mg $[Mo(TADDAMIN)Cl_2]_n$ **71** in je 5 ml DME (2,2'-Bipyridin in Benzol bzw. $CHCl_3$, Aceton, Acetonitril bzw. 4-Picolin) gelöst und für 12 h unter Rückfluß gehalten. Nach Abdestillation des Lösungsmittel wurde der Feststoff NMR-spektroskopisch untersucht. Es zeigte sich in allen Fällen keine Änderung des Signalsatzes. Ebenfalls konnten keine Signale von koordiniertem Lösungsmittel detektiert werden.

8.3.10 W(TADDAMINat)Cl_2(DME) 72

In einem 500 ml-Rundkolben mit Schutzgasanschluß wurden 2.00 g (5.85 mmol) $WOCl_4$ **21** in 20 ml abs. DME gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Es wurden 0.95 g (1.25 ml, 5.86 mmol, 1 eq) $(Me_3Si)_2O$ zugetropft und die Lösung 3 h bei 40 °C gerührt. Zur grünbraunen Suspension gab man 5.09 g (5.93 ml, 46.9 mmol, 8 eq) Me_3SiCl und 3.30 g (4.54 ml, 32.6 mmol, 5.6 eq) Et_3N sowie 2.718 g (5.85 mmol, 1 eq) (*4S,5S*)-*a,a,a',a'*-Tetraphenyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxo-landimethanamin **50**. Die Reaktionsmischung wurde 6 d bei 85 °C gerührt. Das entstandene rotbraune Gemisch wurde über eine mit ausgeheiztem Celite gefüllte Fritte filtriert und der Rückstand mit abs. Diethylether nachgewaschen, bis die Waschlösung farblos erschien. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i.V. wurde der Feststoff in Hexan digeriert, abfiltriert, mit eiskaltem Pentan gewaschen und i.V. getrocknet. Man erhielt 4.24 g (5.26 mmol, 90 %) orangefarbenen Feststoff. Für die röntgenkristallographi-

sche Analyse wurden unregelmäßige, rote Kristalle aus einer gesättigten Toluenlösung bei -30 °C erhalten.

$C_{35}H_{38}O_4N_2Cl_2W$ (805.46)

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$):

δ = 0.69 (s, 6H, $C(CH_3)_2$), 3.82 und 3.91 (sb, 10H, CH_3, CH_2 (DME)), 5.05 (s, 2H, CH), 7.19-7.53 (m, 20H, ar-H) ppm.

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 213 K):

δ = 0.68 (s, 6H, $C(CH_3)_2$), 3.79 (d, 2H, CH_2 (DME)), 3.92 (s, 6H, CH_3 (DME)), 4.02 (d, 2H, CH_2 (DME)), 5.04 (s, 2H, CH), 7.29-7.68 (m, 20H, ar-H) ppm.

^{13}C-NMR (75 MHz, $CDCl_3$):

δ = 27.1 (q, $C(CH_3)_2$), 63.6, 71.3 (CH_2,CH_3), 81.4 (d, CH), 90.3, 107.6 (s, $C(Ph)_2$, $C(CH_3)_2$), 127.0, 127.1, 127.7, 128.1, 130.7 (d, ar-C), 144.1, 144.5 (s, ar-C_{ipso}) ppm.

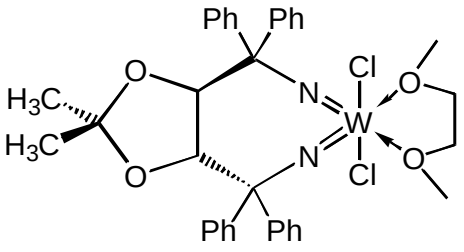
MS (APCI pos., CH_3CN): 465 (TADDAMIN$^+$+1, 100 %), keine Detektion des Molpeaks.

Fp: Zersetzung oberhalb 170 °C.

IR (Nujol): 483 s, 501 s, 527 s, 572 s, 618 s, 646 s, 669 s, 751 m, 805 s, 826 s, 894 m, 932 s, 969 s, 1020 m, 1049 m, 1085 m, 1214 m, 1243 m, 1494 m, 1597 m cm^{-1}.

Kristallographische Daten für $C_{42}H_{46}Cl_2WN_2O_4$:

M = 897.56, Raumgruppe $P2_1$, monoklin, Z = 2, a = 1053.1(1), b = 1488.3(1), c = 1245.3(1) pm, α = 90, β = 91.53(1), γ = 90 °, U = 1951.1(3)$\times 10^{-30}$ m^3, T = 203(2) K, wR(F_2) = 0.0756, Restelektronendichte: [1.832/-1.418] 10^{30} e/m^3, R1 = 0.0288.



72

8.3.11 Synthese von W(TADDAMINat)CpCl 73

In einem Schlenkrohr wog man unter Schutzgas 500 mg (0.62 mmol) W(TADDAMINat)Cl_2(DME) **72** und 54 mg (0.74 mmol, 1.2 eq) Cyclopentadienyllithium ein. Diese Mischung wurde auf -78 °C abgekühlt und 10 ml abs. THF hinzugefügt. Nach einer Stunde Rühren bei dieser Temperatur wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 12 h nachgerührt. Das Lösungsmittel wurde i.V. entfernt und der entstandene Feststoff in 10 ml abs. Toluol gelöst. Die leicht trübe Lösung wurde über eine mit Celite gefüllte Fritte filtriert und das Filtrat zur Trockne eingeengt. Nach Waschen mit Pentan erhielt man 425 mg (92 %) orangen Feststoff.

$C_{36}H_{33}N_2O_2ClW$ (744.97)

^{1}H-NMR:

δ = 0.36 (s, 3H, CH_3), 1.16 (s, 3H, CH_3), 4.75 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H, CH), 5.05 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H, CH), 6.20 (s, 5H, C_5H_5), 7.19-7.55 (m, 20H, ar-H) ppm.

^{13}C-NMR:

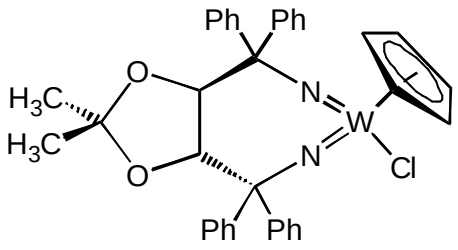
δ = 26.0 (q, CH_3), 27.3 (q, CH_3), 81.22 (d, CH), 81.90 (d, CH), 106.62, 125.25 (s, *C*Me_2 und *C*Ph_2), 109.6 (d, C_5H_5), 127.2, 127.3, 127.5, 127.6, 127.7, 127.9, 128.2, 128.3, 129.0, 129.2, 130.2 (d, ar/ar'/ar''/ar'''-C), 141.3, 141.7, 144.1, 144.8 (s, ar/ar'/ar''/ar'''-C_{ipso}) ppm (16 ar-Signale erwartet).

MS (APCI pos., CH_3CN): 465 (TADDAMIN$^+$+1, 100 %), keine Detektion des Molpeakss

EA:	ber.:	C 58.04	H 4.46	N 3.76
	gef.:	C 57.59	H 4.90	N 3.61

Fp: Zersetzung oberhalb 230 °C.

IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ = 781 m, 937 m, 969 s, 1125 m, 1246 s, 1294 m, 1392 s, 1567 s, 1620 w, 2870 bw, 2897 bw, 3021 bw, 3145 bw cm^{-1}.



73

8.3.12 Cr(TADDAMINat)$(OSiMe_3)_2$ 74

a) Sulfinylamin-Metathese an Cr(N*t*-Bu)$_2$$(OSiMe_3)_2$ 7 mit (*4S,5S*)-2,2-Dimethyl-*α,α,α',α'*-tetraphenyl-1,3-dioxolan-4,5-dimethan-*N,N'*-disulfinylamin 60

In einem Schlenkrohr wurden 134 mg (0.36 mmol) Cr(N*t*-Bu)$_2$$(OSiMe_3)_2$ **7** in 5 ml abs. CCl_4 gelöst. Dazu gab man 200 mg (0.36 mmol) (*4S,5S*)-2,2-Dimethyl-*α,α,α',α'*-tetraphenyl-1,3-dioxolan-4,5-dimethan-*N,N'*-disulfinylamin **60** und rührte die Lösung für 16 h unter Rückfluß bei 78 °C. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt. Der entstandene dunkelrote Feststoff wurde in abs. Pentan digeriert und abfiltriert. Man erhielt 154 mg (62 %) Cr(TADDAMINat)$(OSiMe_3)_2$ **74**.

b) Transaminierungsreaktion an Cr(N*t*-Bu)$_2$$(OSiMe_3)_2$ 7 mit (*4S,5S*)-2,2-Dimethyl-*α,α,α',α'*-tetraphenyl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanamin 50

In einem 100 ml-Kolben mit Argonanschluß wurden 197 mg (0.53 mmol) $Cr(N\textit{t}\text{-}Bu)_2(OSiMe_3)_2$ **7** in 30 ml abs. CCl_4 gelöst und mit 0.25 ml (1.98 mmol, 3.7 eq) Me_3SiCl und 0.31 ml (2.2 mmol, 4.2 eq) Et_3N versetzt. Dazu gab man 245 mg (0.53 mmol) (*4S,5S*)-2,2-Dimethyl-*a,a,a',a'*-tetraphenyl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanamin **50** und erhitzte die Reaktionsmischung zum Rückfluß für 24 h. Durch Filtration über eine mit Celite gefüllte Fritte wurden die ausgefallenen Salze abgetrennt und anschließend alle flüchtigen Bestandteile i.V. entfernt. Man erhielt 304 mg (83 %) $Cr(TADDAMINat)(OSiMe_3)_2$ **74**. Die Verbindung ist sehr empfindlich gegenüber Verunreinigungen in Lösungsmitteln zur Reinigung.

$C_{37}H_{46}N_2O_4Si_2Cr$ (690.95)

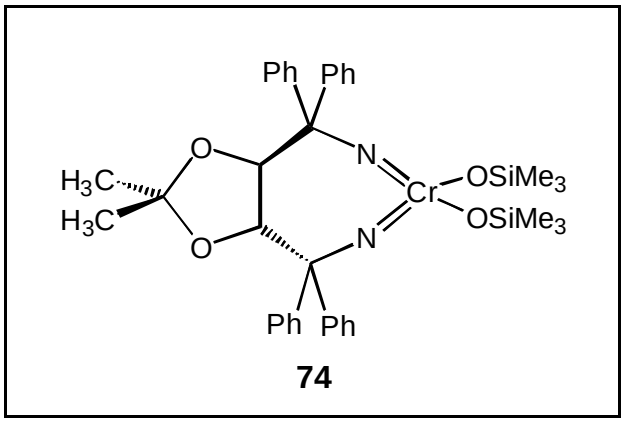
^{1}H-NMR (C_6D_6, 300 MHz)**:**

δ = 0.17 (s, 18H, $Si(CH_3)_3$), 1.18 (s, 6H, $C(CH_3)_2$), 5.40 (s, 2H, CH), 6.82-7.51 (m, 20H, ar-H) ppm.

^{13}C-NMR (C_6D_6, 75 MHz)**:**

δ = 2.57 ($Si(\textit{C}H_3)_3$), 31.2 ($C(\textit{C}H_3)_2$), 80.7 (CH), 77.6, 110.1 ($\textit{C}(CH_3)_2$, $\textit{C}Ph_2$), 127.7, 127.8, 128.2, 129.4, 130.5, 131.2 (ar-C), 140.8, 145.5 (ar-C_{ipso}) ppm (8 ar-Signale erwartet).

MS (APCI pos., CH_3CN)**:** m/z = 691 (M^++1).



74

8.3.13 Versuch der Darstellung von $Cr(TADDAMINat)Cl_2$

Die Sulfinylamin-Metathese und Transaminierungsreaktion an $Cr(N\textit{t}\text{-}Bu)_2Cl_2$ **8** wurden analog zu den Reaktionen mit $Cr(N\textit{t}\text{-}Bu)_2(OSiMe_3)_2$ **7** durchgeführt. Es konnte jedoch nicht die gewünschte Umsetzung beobachtet werden. In beiden Fällen wurde ein nicht identifizierbares Produktgemisch erhalten.

8.3.14 Versuch zur Sulfinylamin-Metathese von CrO_2Cl_2 mit (*S,S*)-*a ,a ,a ',a '*-Tetraphenyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolandimethansulfinylamin 60

In einem 100 ml-Zweihalskolben mit Schutzgasanschluß und Gaseinleitungsrohr wurden 64 mg (0.12 mmol) (*S,S*)-*a,a,a',a'*-Tetraphenyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolandimethansulfinyl-amin **60** in 5 ml abs. CCl_4 gelöst und nachfolgend ein leichter Argonstrom durch die Lösung geschickt. Es wurden langsam 0.575 ml (0.2 M in CCl_4, 0.12 mmol, 1 eq) CrO_2Cl_2-Lösung **6** zugegeben und unter weiterem leichten Argonstrom 12 h gerührt. Man erhitzte noch 12 h zum Rückfluß. Nach Abtrennen aller flüchtigen Bestandteile i.V. wurde der entstandene Feststoff NMR-spektroskopisch untersucht. Das gewünschte Produkt konnte jedoch nicht detektiert werden.

8.3.15 Umsetzung von Bibenzyl-2,2'-yl-disulfinylamin mit $Cr(N\textit{t}\text{-}Bu)_2(OSiMe_3)_2$ 7

In einem 100 ml-Kolben mit Schutzgasanschluß wurden 245 mg (0.657 mmol) $Cr(\textit{t}\text{-}BuN)_2(OSiMe_3)_2$ **7** und 200 mg (0.657 mmol, 1 eq) Bibenzyl-2,2'-yl-disulfinylamin **62** in 10 ml CCl_4 gelöst und für 24 h unter Rückfluß gehalten. Nach Entfernen des Lösungsmittels i.V. erhielt man 242 mg eines hellbraunes Feststoffes, der wie folgt analysiert wurde:

^{1}H-NMR (C_6D_6, 300 MHz):
σ = 1.09 (s, 18H), 2.85 (s, 4H), 6.78-6.83 (m, 6H), 8.43-8.40 (m, 2H) ppm.

MS (APCI pos., CH_3CN): m/z = 512.

8.3.16 (*S,S*)-Mo(TTDDAMINat)Cl_2 76

In einem 100 ml-Kolben mit Schutzgasanschluß wurden 444 mg (2.16 mmol, 1 eq) Na_2MoO_4 in 50 ml abs. DME suspendiert. Dazu gab man 4.00 ml (43 mmol, 20 eq) Trimethylchlorsilan sowie 4.70 ml (43 mmol, 20 eq) Triethylamin. Nach kurzem Rühren (ca. 10 min) wurde 1.12 g (2.16 mmol)

(*S*,*S*)-*a*,*a*,*a'*,*a'*-Tetra(*o*-tolyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-dimethanamin (TTDDAMIN) **51** zugefügt. Die Reaktionsmischung erhitzte man für 12 h unter Rückfluß. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde über eine mit ausgeheiztem Celite gefüllte Fritte abfiltriert und der Rückstand mit Diethylether nachgewaschen, bis das Lösungsmittel farblos schien. Das Filtrat wurde i. V. zur Trockne eingeengt und der Feststoff in 50 ml abs. Hexan suspendiert. Der Feststoff wurde über eine Fritte abgetrennt, zweimal mit je 20 ml eiskaltem Pentan gewaschen und im Hochvakuum (10^{-5} mbar) getrocknet. Dabei erhielt man 1.45 g (85 %) (*S*,*S*)-Mo(TTDDAMINat)Cl_2.

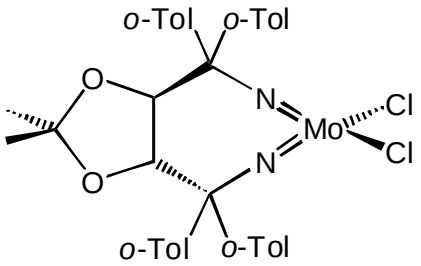
$C_{35}H_{36}N_2O_2Cl_2Mo$ (683.53)

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 293 K):

δ = 0.07 (s, 6H, C*H*$_3$), 1.71 (s, 6H, ar-CH_3), 1.91 (s, 6H, ar-CH_3), 4.82 (dd, *J* = 6.6, 2.4 Hz, 2H, C*H*), 7.20-7.54 (m, 20H, ar-/ar'-H) ppm.

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 75 MHz):

δ = 26.8, 62.4, 71.0, 79.8, 94.7, 107.5, 127.2, 127.4, 127.8, 128.2, 130.5, 141.5, 142.5 ppm (Überlagerungen).



76

8.3.17 Versuch zur Komplexierung von (*4S,5S*)-*a ,a ,a ',a '*-Tetra(naphth-2-yl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanamin 59 an Molybdän

In einem 100 ml-Kolben mit Schutzgasanschluß wurden 82 mg (0.40 mmol, 1 eq) Na_2MoO_4 in 10 ml abs. DME suspendiert. Dazu gab man 0.97 ml (8.00 mmol, 20 eq) Trimethylchlorsilan sowie 1.11 ml (8.00 mmol, 20 eq) Triethylamin. Nach kurzem Rühren (ca. 10 min) wurden 264 mg (0.40 mmol) (*4S,5S*)-*a,a,a',a'*-Tetra(naphthyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-dimethanamin **59** zugefügt. Die Reaktionsmischung erhitzte man für 12 h unter Rückfluß. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde über eine mit ausgeheiztem Celite gefüllte Fritte abfiltriert und der Rückstand mit Diethylether nachgewaschen, bis das Lösungsmittel farblos schien. Das Filtrat wurde i. V. zur Trockne eingeengt und der Feststoff in 50 ml abs. Hexan suspendiert. Der Feststoff wurde über eine Fritte abgetrennt, zweimal mit je 20 ml eiskaltem Pentan gewaschen und i.V. getrocknet. Der entstandene grau-gelbe Feststoff wurde als der nicht komplexierte Ligand identifiziert.
Im folgenden wurde die doppelte Menge (je 40 eq) an Et_3N/Me_3SiCl verwendet, die Reaktionsdauer auf 3 d verlängert und ebenfalls THF als Lösungsmittel getestet. Diese Variationen zeigten ebenfalls keinen Erfolg.

8.4 Katalysereaktionen

Alle Katalysereaktionen wurden unter Argon in absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt.
(*S,S*)/(*R,R*)-Mo(TADDAMINat)Cl_2(DME)* bezeichnet die Molybdänkomplexe **68** und *ent*-**68**, welche 1.2 eq DME enthalten und mit 735.57 g/mol berechnet werden.

8.4.1 Katalytische Ringöffnung von Styroloxid

8.4.1.1 Variation des Azids (→ Kap. 6.1.2.1)

In einem Schlenkrohr löste man 15 mg (20 µmol, 5 mol%) (*S,S*)-Mo(TADDAMIN-at)Cl_2(DME)* **68** in 2 ml CH_2Cl_2. Nach Zugabe von 48 mg (0.4 mmol) Styroloxid, 0.2 mmol (0.5 eq) Azid und 25

mg Decan als interner Standard wurde die Lösung 3 d bei RT gerührt. Der Umsatz und die Enantiomerenverhältnisse wurden durch GC, das Regioisomerenverhältnis NMR-spektroskopisch bestimmt.

Eingesetzte Azide:

Me_3SiN_3: 23 mg

i-Pr_3SiN_3: 40 mg

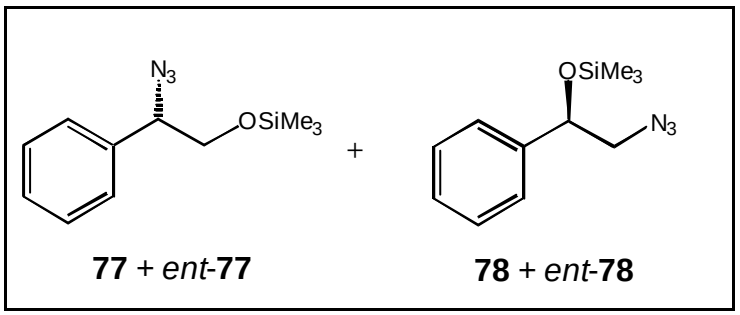
$MePh_2SiN_3$: 48 mg

t-$BuMe_2SiN_3$: 32 mg

GC (Chirasil-Dex CB, 80 °C (10 min) → 5 °C/min → 120 °C (20 min)**:**

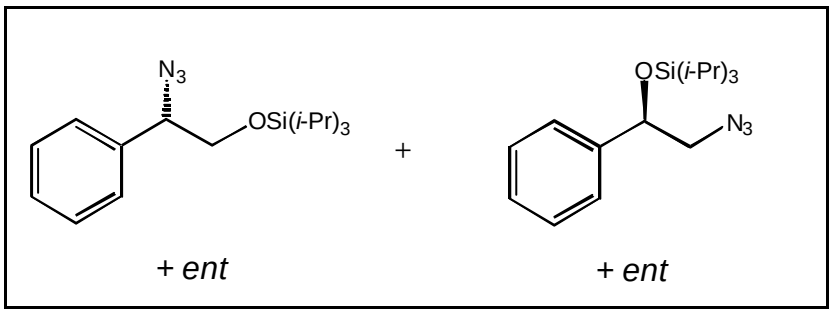
2-Phenyl-2-(trimethylsiloxy)-ethylazid **78**+*ent*-**78**: τ_R = 20.9 / 21.1 min

1-Trimethylsilyloxy-2-azido-2-phenylethan **77**+*ent*-**77**: τ_R = 25.1 / 25.4 min



1-Triisopropylsilyloxy-2-azido-2-phenylethan: τ_R = 25.4 min (beide Enantiomere)

2-Phenyl-2-(triisopropylsiloxy)-ethylazid: τ_R = 32.6 / 34.1 min



8.4.1.2 Variation der Reaktionstemperatur (→ Kap. 6.1.2.1.1)

In einem Schlenkrohr löste man 20 mg (30 µmol, 5 mol%) (*S*,*S*)-Mo(TADD-AMINat)Cl_2(DME)* **68** in 2 ml CH_2Cl_2 und erwärmte (kühlte) auf die erforderliche Temperatur (ab). Nach Zugabe von 72 mg (0.5 mmol) Styroloxid, 32 mg (0.25 mmol, 0.5 eq) Me_3SiN_3 und 25 mg Decan als interner Standard wurde die Lösung 3 d bei RT gerührt. Der Reaktionsverlauf wurde GC-analytisch verfolgt.

eingesetzte Temperaturen: -20 °C, 0 °C, 20 °C, 40 °C

8.4.1.3 Variation der Menge des Lösungsmittels - Variation der Epoxidkonzentration (→ Kap. 6.1.2.1.6)

In einem Schlenkrohr löste man 30 µmol (5 mol%) des Katalysators in der erforderlichen Menge CH_2Cl_2. Nach Zugabe von 72 mg (0.5 mmol) Styroloxid, 32 mg (0.25 mmol, 0.5 eq) Me_3SiN_3 und 25 mg Decan als interner Standard wurde die Lösung 3 d bei RT gerührt. Der Reaktionsverlauf wurde GC-analytisch verfolgt.

eigesetzte Katalysatoren:	verwendete Menge Lösungsmittel:
(*S*,*S*)-Mo(TADDAMINat)Cl_2(DME)* **68**	(2.0, 5.0, 10.0 ml CH_2Cl_2)
(*S*,*S*)-W(TADDAMINat)Cl_2(DME) **72**	(0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10.0 ml CH_2Cl_2)

8.4.1.4 Variation der Katalysatorkonzentration (→ Kap. 6.1.2.1.7)

In einem Schlenkrohr löste man die erforderliche Menge (*S*,*S*)-Mo(TADDAMIN-at)Cl_2(DME)* **68** in 2 ml CH_2Cl_2. Nach Zugabe von 72 mg (0.5 mmol) Styroloxid, 32 mg (0.25 mmol, 0.5 eq) Me_3SiN_3 und 25 mg Decan als interner Standard wurde die Lösung 3 d bei RT gerührt. Der Reaktionsverlauf wurde GC-analytisch verfolgt.

eingesetzte Katalysatormengen:
- 0 mg
- 20 mg (30 µmol, 5 mol%)
- 40 mg (60 µmol, 10 mol%)
- 80 mg (120 µmol, 20 mol%)

8.4.1.4 Umsetzung von *R*-Styroloxid (→ Kap. 6.1.2.1.2, 6.1.2.1.3, 6.1.2.2)

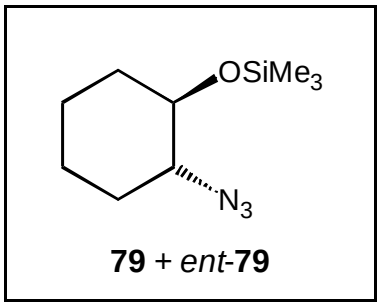
In einem Schlenkrohr löste man 20 mg (30 µmol, 5 mol%) des erforderlichen Katalysators in der erforderlichen Menge CH_2Cl_2. Nach Zugabe von 72 mg (0.5 mmol) Styroloxid, 32 mg (0.25 mmol, 0.5 eq) Me_3SiN_3 und 25 mg Decan als interner Standard wurde die Lösung 3 d bei RT gerührt. Der Reaktionsverlauf wurde GC-analytisch verfolgt.

eingesetzte Katalysatoren: (*S*,*S*)-Mo(TADDAMINat)Cl_2(DME)* **68**
(*R*,*R*)-Mo(TADDAMINat)Cl_2(DME)* *ent*-**68**
(*S*,*S*)-Mo(TTDDAMINat)Cl_2 **76**

8.4.2 Katalytische Umsetzung von Cyclohexenoxid mit Me_3SiN_3

In einem Schlenkrohr löste man 31 mg (42 µmol, 5 mol%) (*S*,*S*)-Mo(TADD-AMINat)Cl_2(DME)* **68** in 2 ml CH_2Cl_2. Nach Zugabe von 82 mg (0.84 mmol) Cyclohexenoxid, 145 mg (1.26 mmol, 1.5 eq) Me_3SiN_3 wurde die Lösung 3 d bei RT gerührt. Die Bestimmung des Umsatzes und des Enantiomerenverhältnisses erfolgte mittels GC.

GC (Chirasil-Dex CB, 60 °C (10 min) → 5 °C/min → 120 °C)**:**
trans-2-(Trimethylsiloxy)-cyclohexylazid **79**+*ent*-**79**: τ_R = 21.7 / 22.2 min



79 + *ent*-**79**

8.4.3 Addition von 1,3-Bis(trimethylsilyl)propen an Cyclohexenoxid

In einem Schlenkrohr wurden 60 mg (0.082 mmol, 10 mol%) **68** in 5 ml CH_2Cl_2 gelöst. Dazu wurden 80 mg (0.82 mmol) Cyclohexenoxid und 229 mg (1.23 mmol, 1.5 eq) 1,3-Bis(trimethylsilyl)propen gegeben. Nach 3 d Rühren bei RT wurde das Lösungsmittel i.V. entfernt und das Reaktionsprodukt der NMR-Analyse unterzogen. Hierbei wurden nur die Signale des Startmaterials detektiert.

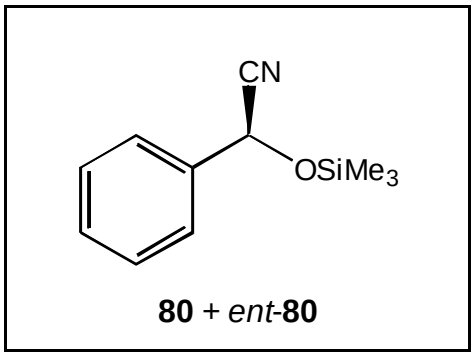
8.4.4 Cyanosilylierung von Benzaldehyd

In einem Schlenkrohr wurden 20 mg (30 µmol, 5 mol%) (*S*,*S*)-Mo(TADDAMIN-at)Cl_2(DME)* **68** in 2 ml CH_2Cl_2 gelöst und, wenn erforderlich, auf die angegebene Temperatur abgekühlt. Man fügte Aldehyd sowie Trimethylsilylcyanid zu und rührte die Lösung 3d bei dieser Temperatur. Das Lösungsmittel wurde i.V. entfernt und das erhaltene Öl direkt der Analytik zugeführt.

untersuchte Temperaturen: -78 °C, -25 °C, 20 °C

GC-MS (EI, 70 eV)**:**
m/z = 205 (M^+, 20 %), 190 (M^+-CH_3, 100 %), 116 (M^+-Me_3SiO, 35 %),

GC (Chirasil-Dex CB, 60 °C (10 min) → 5 °C/min → 120 °C (20 min))**:**
α-Trimethylsilyloxyphenylacetonitril **80**+*ent*-**80**: τ_R = 19.7 / 19.9 min



80 + *ent*-**80**

8.4.5 Cycloadditionsreaktionen

8.4.5.1 Reaktion von *a*-Ketoestern mit (E,Z)-1-Methoxy-2-methyl-3-trimethylsilyloxy-1,3-pentadien

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Umsetzung der *a*-Ketoester mit den Dienen (AAV1)

In einem Schlenkrohr wurden die erforderliche Menge (*S*,*S*)-Mo(TADDAMINat)Cl_2(DME)* **68** in 2 ml abs. CH_2Cl_2 gelöst. Nach Zugabe des *a*-Ketoesters und des Diens wurde die Reaktionslösung 14 h bei RT gerührt und nachfolgend mit 5 Tropfen Trifluoressigsäure gequencht. Man ließ 30 min rühren, wusch zweimal mit je 5 ml ges. $NaHCO_3$-Lösung und filtrierte über Kieselgel (2 cm). Das Lösungsmittel wurde i.V. entfernt und der Rückstand per NMR, GC-MS und HPLC analysiert.

Reaktion von Ethylbenzoylformat mit (E,Z)-1-Methoxy-2-methyl-3-trimethyl-silyloxy-1,3-pentadien[138]

Nach AAV1 wurden mit 13 mg (0.018 mmol, 7 mol%) (*S*,*S*)-Mo(TADDAMINat)-Cl_2(DME)* **68** 44 mg (0.247 mmol) Ethylbenzoylformat **85** und 54 mg (0.270 mmol, 1.1 eq) (E,Z)-1-Methoxy-2-methyl-3-trimethylsilyloxy-1,3-pentadien **87** umgesetzt und aufgearbeitet.

endo*-3,5-Dimethyl-4-oxo-2-phenyl-3,4-dihydro-2*H*-pyran-2-carbonsäureethylester *endo*-88+*ent

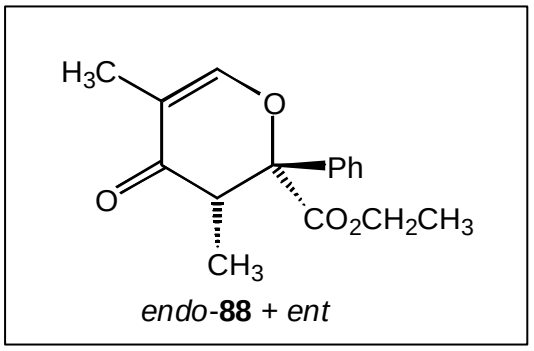
^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 300 MHz):

σ = 0.89 (d, *J* = 7.5 Hz, 3H, $COCHCH_3$), 1.16 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H, $CO_2CH_2C\mathit{H}_3$), 1.70 (d, *J* = 1.2 Hz, 3H, $CH{=}CC\mathit{H}_3$), 3.42 (q, *J* = 7.5 Hz, 1H, $COC\mathit{H}CH_3$), 4.08-4.25 (m, 2H, $OC\mathit{H}_2CH_3$), 7.30-7.71 (m, 5H, ar-H), 8.0 (d, *J* = 1.5 Hz, 1H, $OC\mathit{H}{=}CCH_3$) ppm.

GC-MS (EI, 70 EV):

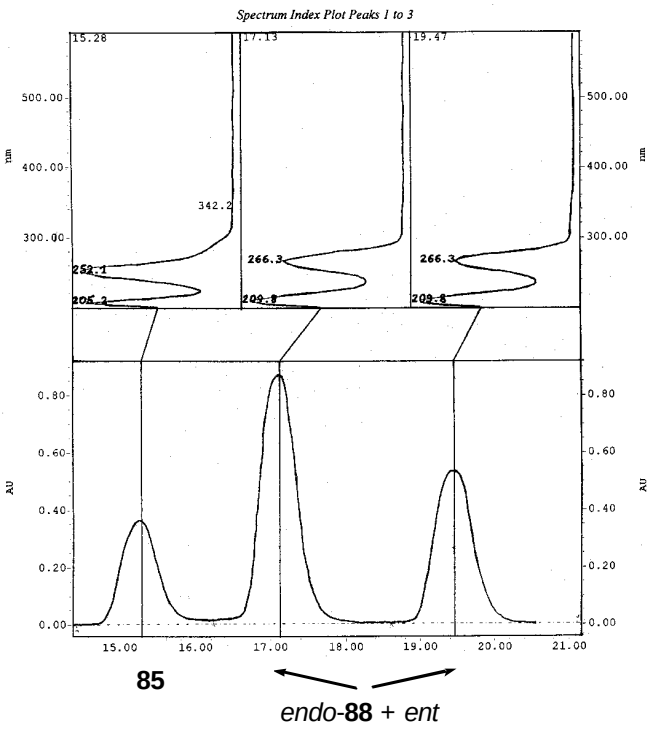
m/z = 274 (M^+, 5 %), 201 (M^+-$CO_2CH_2CH_3$, 90 %), 117 ($CH_3CH{=}CPh^+$, 100 %), 85 ($C(OH){=}C(CH_3)CHO^+$, 75 %).

HPLC (Chiralpak AD, Hexan/*i*-PrOH 99.5:0.5, 1.0 ml/min): τ_R = 17.1 min / 19.5 min.



endo-**88** + *ent*

HPLC-UV-Plot



85 *endo*-**88** + *ent*

Reaktion von Methylpyruvat mit (E,Z)-1-Methoxy-2-methyl-3-trimethylsilyloxy-1,3-pentadien[138]

Nach AAV1 wurden mit 16 mg (0.022 mmol, 7 mol%) (*S*,*S*)-Mo(TADDAMINat)-Cl_2(DME)* **68**, 34 mg (0.333 mmol) Methylpyruvat **86** und 73 mg (0.366 mmol, 1.1 eq) (E,Z)-1-Methoxy-2-methyl-3-trimethylsilyloxy-1,3-pentadien **87** umgesetzt und aufgearbeitet.

***exo*-2,3,5-Trimethyl-4-oxo-3,4-dihydro-2*H*-pyran-2-carbonsäuremethylester**

exo*-89 + *ent

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 300 MHz):

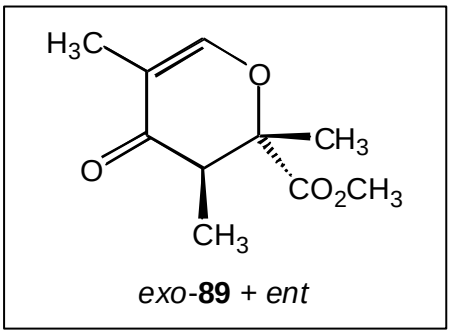
σ = 1.13 (d, *J* = 7.5 Hz, COCHCH_3), 1.50 (s, 3H, C(CO_2Me)CH_3), 1.61 (d, *J* = 1.2, 3H, CH=CCH_3), 2.91 (q, *J* = 7.5 Hz, 1H, COC*H*CH_3), 3.73 (s, 3H, OCH_3), 7.16 (q, 1H, *J* = 1.2 Hz, OC*H*=CCH_3)

GC-MS (EI, 70 EV):

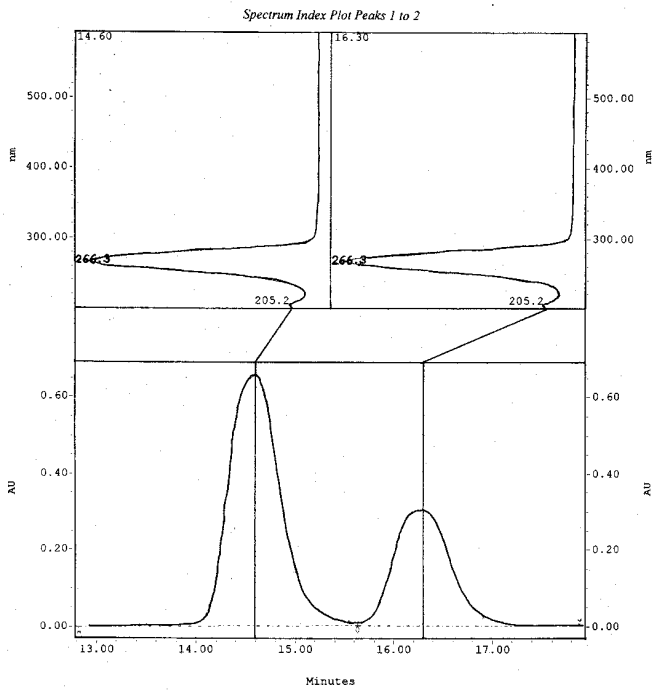
m/z = 198 (M^+, 50 %), 139 (M^+-CO_2CH_3, 65 %), 85 ($C(OH)=C(CH_3)CHO^+$, 100 %), 55 ($CH_3CH=CCH_3^+$, 65 %)

HPLC (Chiralpak AD, Hexan/*i*-PrOH 99.5:0.5, 1.0 ml/min): τ_R = 14.6 min / 16.3 min

HPLC-UV-Plot:



exo-**89** + *ent*



8.4.5.2 Reaktion von Aldehyden mit *trans*-1-Methoxy-(3-trimethylsilyloxy)-1,3-butadien

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV2):

In einem Schlenkrohr wurden (*S*,*S*)-Mo(TADDAMINat)Cl_2(DME)* **68** in 2 ml CH_2Cl_2 (MeO*t*-Bu) gelöst, der Aldehyd und *trans*-1-Methoxy-(3-trimethylsilyloxy)-1,3-butadien **91** zugefügt und die Lösung 16 h gerührt. Man gab 5 Tropfen Trifluoressigsäure hinzu, rührte 30 min und neutralisierte mit ges. $NaHCO_3$-Lösung. Nach Abtrennen der organischen Phase und zweimaligem Extrahieren der wäßrigen Phase mit CH_2Cl_2 wurden die vereinigten organischen Phasen über $MgSO_4$ getrocknet und

das Lösungsmittel i.V. entfernt. Die Reinigung erfolgte durch Flashchromatographie (2 cm Kieselgel, Hexan:Essigsäureethylester = 8:2).

Reaktion von Benzaldehyd mit *trans*-1-Methoxy-(3-trimethylsilyloxy)-1,3-butadien[115b]

Nach AAV2 wurden mit 35 mg (0.048 mmol, 10 mol%) (*S*,*S*)-Mo(TADDAMIN-at)Cl_2(DME)* **68** 51 mg (0.481 mmol) Benzaldehyd und 108 mg (0.627 mmol, 1.3 eq) *trans*-1-Methoxy-(3-trimethylsilyloxy)-1,3-butadien **91** umgesetzt.

2,3-Dihydro-2-phenylpyran-4-one 92+*ent*-92

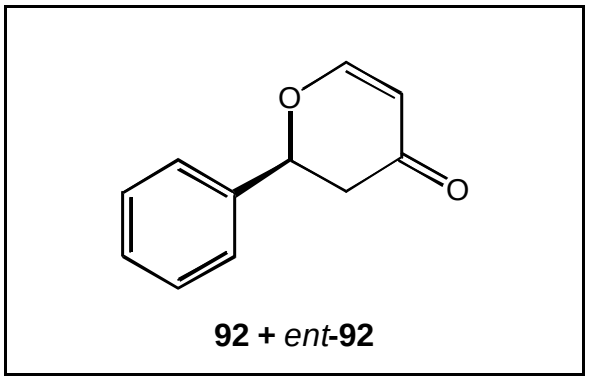
^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 300 MHz):

σ = 2.57 (ddd, *J* = 1.1, 3.5, 16.9 Hz, 1H, C*H*HCHPh), 2.83 (dd, *J* = 14.4, 16.9 Hz, 1H, CH*H*CHPh), 5.35 (dd, *J* = 3.5, 14.4 Hz, 1H, CHPh), 5.45 (dd, *J* = 1.1, 6.0 Hz, 1H, OCH=C*H*), 7.33 (brs, 5H, ar-H), 7.40 (d, *J* = 6.0 Hz, 1H, OC*H*=CH)

GC-MS (EI, 70 EV):

m/z = 174 (M^+, 5 %), 104 ($C_6H_5CH{=}CH_2^+$, 100 %), 78 ($C_6H_6^+$, 25 %)

HPLC (Chiralpak OD-H, Hexan:*i*-Pr = 85:15, 0.5 ml/min): τ_R = 23.2 min / 27.1 min



92 + *ent*-92

Reaktion von 2-Naphthaldehyd mit *trans*-1-Methoxy-(3-trimethylsilyloxy)-1,3-butadien [115]

Nach AAV2 wurden mit 30 mg (0.041 mmol, 10 mol%) (*S*,*S*)-Mo(TADDAMIN-at)Cl_2(DME)* **68** 63 mg (0.408 mmol) 2-Naphthaldehyd und 84 mg (0.489 mmol, 1.1 eq) *trans*-1-Methoxy-(3-trimethylsilyloxy)-1,3-butadien **91** umgesetzt. Man erhielt nach Aufreinigung 102 mg Rohprodukt, welches per NMR und HPLC analysiert wurde.

2-Naphthalen-2-yl-2,3-dihydro-pyran-4-on 93+*ent*-93

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 300 MHz):

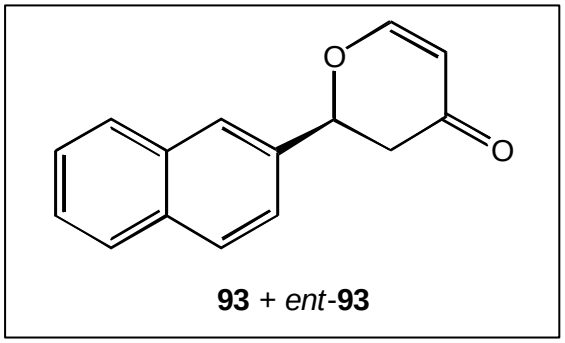
σ = 2.76 (ddd, *J* = 1.0, 3.4, 16.6 Hz, 1H, C*H*HCHPh), 3.02 (dd, *J* = 14.2, 16.6 Hz, 1H, CH*H*CHPh), 5.57 (dd, *J* = 1.0, 6.4 Hz, 1H, OCH=C*H*), 5.61 (dd, *J* = 3.4, 14.2 Hz, 1H, C*H*Ph), 7.46-7.60, 7.82-7.96 (m, 8H, ar-H + OC*H*=CH) ppm.

GC-MS (EI, 70 EV):

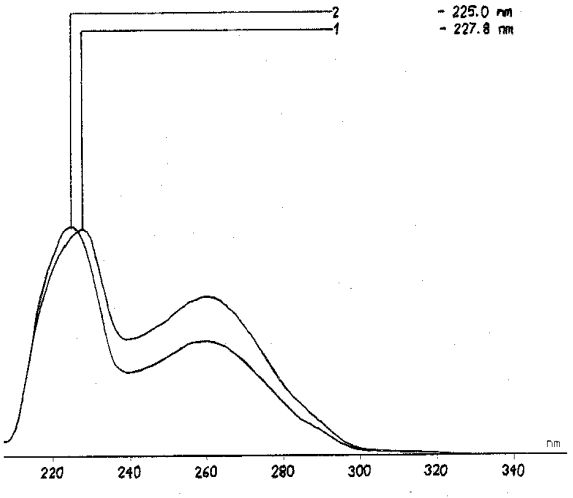
m/z = 224 (M^+, 25 %), 154 ($C_{10}H_7CH=CH_2^+$, 100 %), 128 ($C_{10}H_8^+$, 25 %).

HPLC (Chiralpak OD, Hexan:*i*-PrOH = 90:10, 0.9 ml/min): τ_R = 28.3 min / 31.5 min.

UV-Plot:



93 + *ent*-**93**



8.4.5.3 Aza-Diels-Alder-Reaktion

Reaktion von *N*-Tosylimino-2-essigsäureethylester mit (*E*,*Z*)-1-Methoxy-2-methyl-3-trimethylsilyloxy-1,3-pentadien

In einem Schlenkrohr wurden 22 mg (0.027 mmol, 10 mol%) (*S*,*S*)-Mo(TADDAMINat)Cl_2(DME)* **68** in 2 ml abs. CH_2Cl_2 gelöst und 70 mg (0.27 mmol) *N*-Tosylimino-2-essigsäureethylester **94** sowie 57 mg (0.33 mmol, 1.2 eq) (*E*,*Z*)-1-Methoxy-2-methyl-3-trimethylsilyloxy-1,3-pentadien **87** zugegeben. Man ließ die Lösung 16 h rühren, fügte 3Tropfen Trifluoressigsäure hinzu, rührte nochmals 15 min und neutralisierte mit ges. $NaHCO_3$-Lösung. Die organische Phase wurde abgetrennt, über $MgSO_4$ getrocknet, das Lösungsmittel i.V. entfernt und das erhaltene gelbe Öl direkt der Analyse unterworfen. Die NMR-Analyse zeigte das Verhältnis *trans*:*cis* = 9.2:0.8.

***trans*-3,5-Dimethyl-4-oxo-1-(toluol-4-sulfonyl)-1,2,3,4-tetrahydropyridin-2-carbonsäureethylester 95 + *ent*-95**

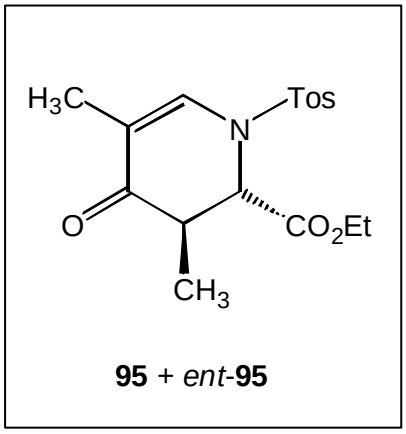
^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 300 MHz):

trans

σ = 1.03 (d, 3H, *J* = 7.8 Hz, COCH_3CH), 1.18 (t, 3H, *J* = 7.3 Hz, $CO_2CH_2CH_3$), 1.74 (d, *J* = 1.4 Hz, C*H*=CCH_3), 2.41 (s, 3H, ArCH_3), 2.85 (dq, 1H, *J* = 1.4, 7.8 Hz, COC*H*MeCHCO_2Et),

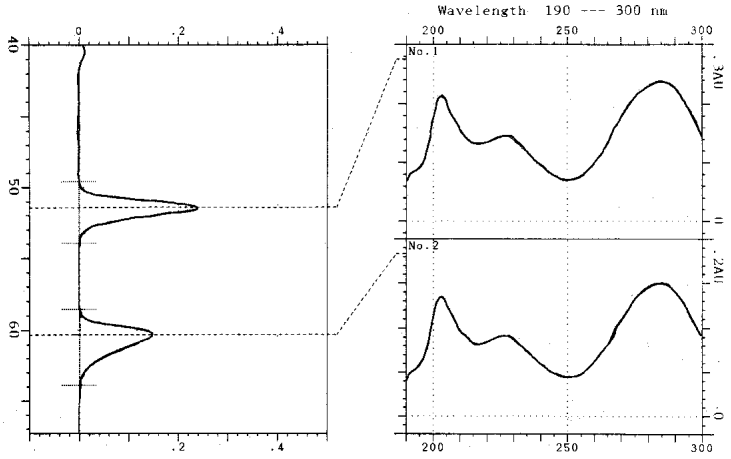
3.92-4.06 (m, 2H, CO_2CH_2Me), 4.56 (m, 1H, $COCHMeCHCO_2Et$), 7.32 (d, 2H, J = 7.5 Hz, ar-H), 7.51 (t, 1H, *J* = 0.9 Hz, MeC=CH), 7.72 (d, 2H, *J* = 8.2 Hz, ar-H) ppm.

HPLC (Chiralpak AD, Hexan/*i*-PrOH 99.5:0.5, 1.0 ml/min): τ_R (*trans*) = 51.4 min / 60.3 min



95 + *ent*-**95**

HPLC-UV-Plot



8.4.5.4 Reaktion von *g,ß*-ungesättigten *a*-Ketoestern mit Enolethern

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Umsetzung der *g,ß*-ungesättigten *a*-Ketoester mit Enolethern (AAV3)

In einem Schlenkrohr löste man die erforderlich Menge an Katalysator in 2 ml CH_2Cl_2. Dazu gab man den *a*-Ketoester und rührte 30 min vor. Nachfolgend fügte man die entsprechende Menge des Enolethers hinzu und rührte 16 h. Die Reaktionslösung wurde über Kieselgel (2 cm) filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Reaktion von 2-Oxo-4-phenyl-but-3-ensäuremethylester mit Ethylvinylether

Nach AAV3 setzte man

a) 21 mg (0.029 mmol, 10 mol%) (*S*,*S*)-Mo(TADDAMINat)Cl_2(DME)* **68**, 58 mg (0.305 mmol) 2-Oxo-4-phenyl-but-3-ensäuremethylester **96** und 31 mg (0.428 mmol, 1.4 eq) Ethylvinylether **97**

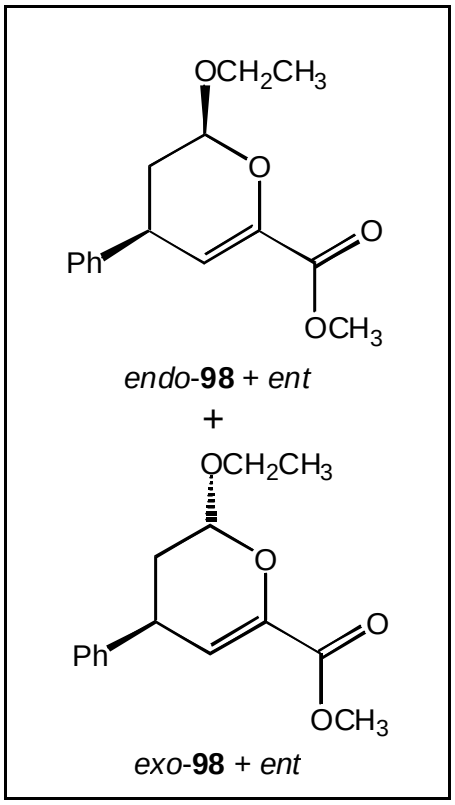
b) 22 mg (0.0273 mmol, 9 mol%) W(TADDAMINat)Cl_2(DME) **72**, 56 mg (0.294 mmol) 2-Oxo-4-phenyl-but-3-ensäuremethylester **96** und 30 mg (0.410 mmol, 1.4 eq) Ethylvinylether **97**

ein und arbeitete die Katalyselösungen auf. Den Umsatz und das Diastereomerenverhältnis bestimmte man mittels ^{1}H-NMR-Analyse, die Enantiomerenüberschüsse durch HPLC.

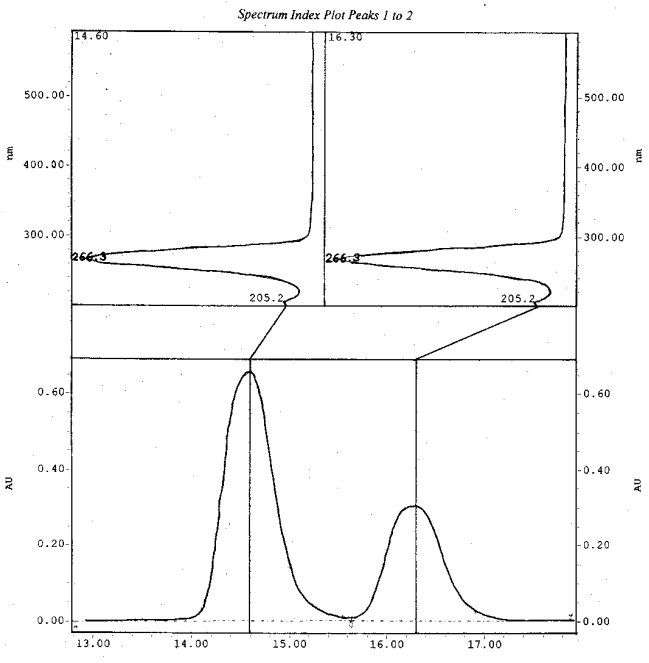
6-Ethoxy-4-phenyl-5,6-dihydro-4*H*-pyran-2-carbonsäuremethylester

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 300 MHz):
Die Zuordnung erfolgte anhand von Originalspektren der Gruppe *K. A. Jørgensen*.

HPLC (Chiralpak OJ, Hexan:*i*-PrOH 98:2, 1.0 ml/min)**:** τ_R = 15.6 / 18.0 min.



HPLC-UV-Plot:



Reaktion von 4-Ethoxy-2-oxo-but-3-encarbonsäureethylester mit Ethylvinylether

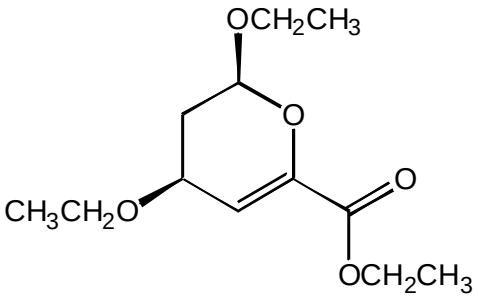
Nach AAV3 setzte man mit 22 mg (0.027 mmol, 10 mol%) (*S*,*S*)-Mo(TADDAMIN-at)Cl_2(DME)* **68** 58 mg (0.305 mmol) 4-Ethoxy-2-oxo-but-3-encarbonsäureethylester **99** und 31 mg (0.428 mmol, 1.4 eq) Ethylvinylether **97** um und arbeitete die Reaktionsmischung auf. Der Umsatz wurde ^{1}H-NMR-spektroskopisch, das Enantiomerenverhältnis durch GC bestimmt.

4,6-Diethoxy-5,6-dihydro-4H-pyran-2-carbonsäureethylester 100 + *ent*-100

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 300 MHz):

Die Identifizierung erfolgte anhand von Originalspektren der Gruppe K. A. Jørgensen, Århus.

GC (Chirasil-Dex CB, 120 °C)**:** τ_R = 27.4 / 29.2 min



100 + *ent*-**100**

Reaktion von 2-Oxo-4-phenyl-but-3-ensäuremethylester mit Dihydrofuran

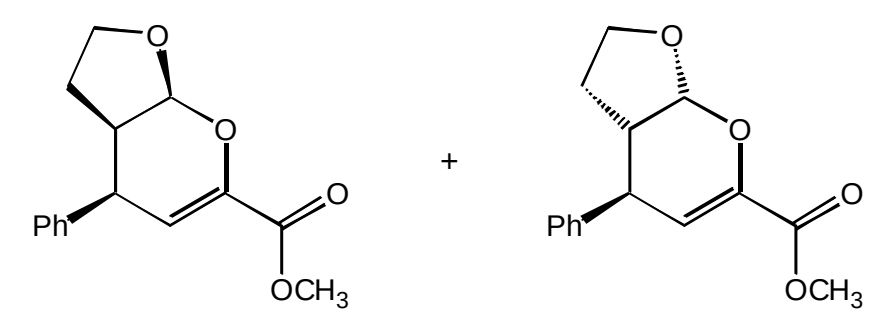
Nach AAV3 setzte man mit 19 mg (0.026 mmol, 10 mol%) (*S*,*S*)-Mo(TADDAMIN-at)Cl_2(DME)* **68** 53 mg (0.279 mmol) 2-Oxo-4-phenyl-but-3-ensäuremethylester **96** und 38 mg (0.542 mmol, 1.9 eq) Dihydrofuran **101** um und arbeitete die Reaktionsmischung auf. Der Umsatz wurde ^{1}H-NMR-spektroskopisch, das Enantiomerenverhältnis durch GC bestimmt.

4-Phenyl-2,3,3a,7a-tetrahydro-4H-furo[2,3-b]pyran-6-carbonsäuremethylester.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 300 MHz):

Die Identifizierung erfolgte anhand von Originalspektren der Gruppe K. A. Jørgensen, Århus.

GC (Chiral-Pak CB, 140 °C)**:** τ_R = 36.7 / 38.2 min



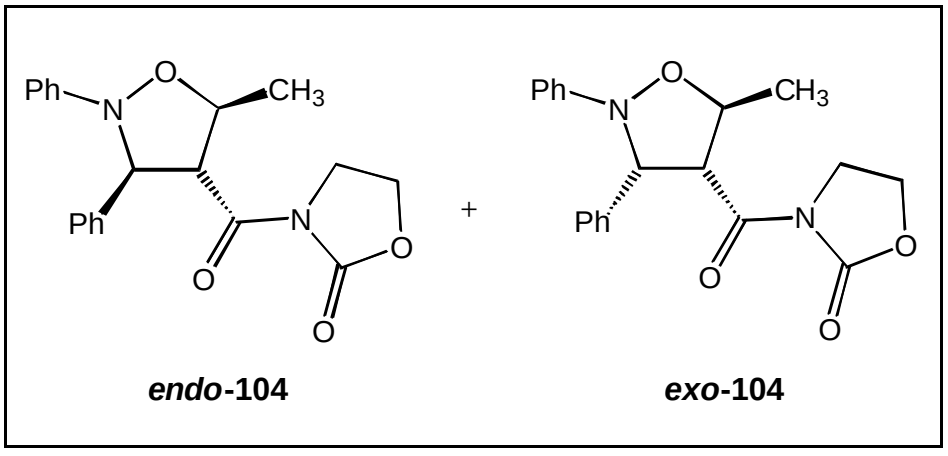
endo-**102** + *ent* *exo*-**102** + *ent*

8.4.5.5 1,3-Dipolare Cycloaddition von 3-Crotonyloxazolidinon mit Benzylidenphenylamin-*N*-oxid

In einem Schlenkrohr wurden 10 mg (13.6 µmol, 10 mol%) (*S*,*S*)-Mo(TADDAMIN-at)Cl_2(DME)* **68** in 2 ml CH_2Cl_2 gelöst und 21 mg (136 µmol) 3-Crotonyloxazolidinon **82** sowie 32 mg (163 µmol, 1.2 eq) Benzylidenphenylamin-*N*-oxid **103** dazugegeben. Nach 16 h Rühren bei RT wurde die Reaktionslösung mit 3 ml MeOH/$CHCl_3$ (5:95) versetzt und 30 min gerührt. Danach filtrierte man über eine mit Kieselgel gefüllte (20 mm) Pipette und entfernte die Lösungsmittel i.V. Das Verhältnis von unreagiertem 3-Crotonyloxazolidinon zu den diastereomeren Produkten wurde ^{1}H-NMR-spektroskopisch bestimmt. Der Enantiomerenüberschuß des *exo*-Produktes wurde ^{1}H-NMR-spektroskopisch mit dem Verschiebungsreagens Eu(hfc)$_3$ ermittelt.

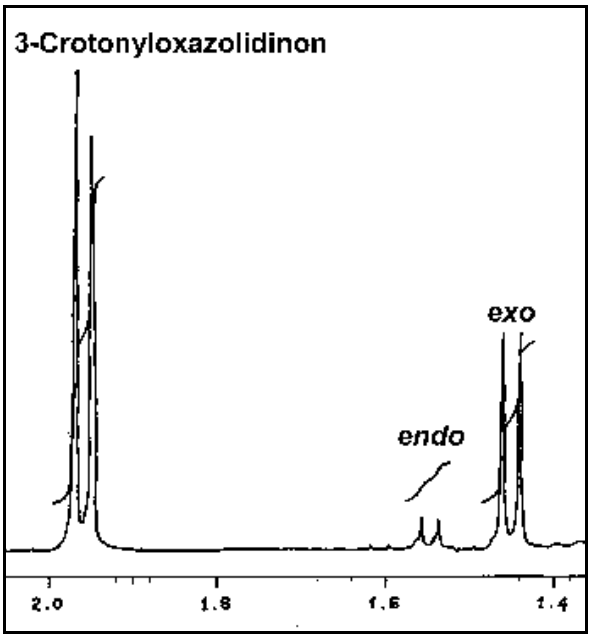
Variation I: 20 mol% (*S*,*S*)-Mo(TADDAMINat)Cl_2(DME) **68**, t = 2 d
Variation II: 20 mol% (*S*,*S*)-Mo(TADDAMINat)Cl_2(DME) **68**, t = 4 d
Variation III: 10 mol% (*S*,*S*)-W(TADDAMINat)Cl_2(dme) **72**, t = 2 d

Identifizierung der Produkte erfolgte mittels ^{1}H-NMR-Referenzdaten[139]

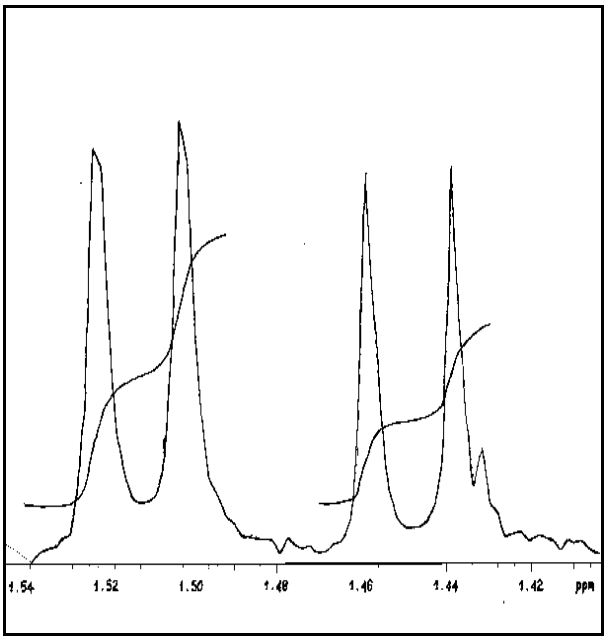


***endo*-104** ***exo*-104**

^{1}H-NMR-Plot der Reaktionslösung



^{1}H-NMR-Plot des Verschiebungsexperimentes mit Eu(hfc)$_3$ nach Titration - *exo* -



8.4.6 Polymerisationen

8.4.6.1 Polymerisation von Ethen

Cr(TADDAMINat)(OSiMe$_3$)$_2$

mit MAO:

In einem 100 ml-Glasautoklav wurden 35 mg (0.05 mmol) Cr(TADDAMINat)(OSiMe$_3$)$_2$ **74** unter Schutzgas eingewogen und in 20 ml abs. Toluol gelöst. Nun presste man Ethen auf (2 bar) und injizierte eine Lösung von 725 mg (100 eq) MAO in 20 ml Toluol. Nach 30 min Reaktionszeit bei RT entspannte man den Autoklav und überführte die Lösung vorsichtig in eine 10 %ige Methanol-HCl-Lösung. Diese wurde über Nacht kräftig gerührt, wobei das gebildete Polyethylen ausfiel. Dieses wurde mit MeOH gewaschen und bei ca. 30 °C mehrere Tage getrocknet.

mit Et$_2$AlCl:

Das gleiche Experiment wurde mit 605 mg (100 eq, in toluolischer Lösung) Et$_2$AlCl als Aktivator durchgeführt. Man erhielt 89 mg weißes Polyethylen.

Mo(TADDAMINat)Cl_2(DME)

In einem 100 ml-Glasautoklav wurde eine Lösung von 37 mg (0.05 mmol) Mo(TADDAMINat)Cl_2(DME)* **68** und 725 mg MAO in 20 ml abs. Toluol vorgelegt. Nun presste man Ethen auf (2 bar) und rührte die Mischung 2 h. Der Autoklav wurde entspannt und die Lösung vorsichtig in eine 10 %ige Methanol-HCl-Lösung überführt. Nach 12stündigem Rühren konnte kein Polyethylen beobachtet werden.

W(TADDAMINat)Cl_2(DME)

Analog wurde das Polymerisationsexperiment auch mit der entsprechenden Menge W(TADDAMINat)Cl_2(DME) **72** durchgeführt. Auch hier konnte keine erfolgreiche Polymerisation beobachtet werden.

8.4.6.2 Polymerisation von Propen

$Cr(N\textit{t}\text{-}Bu)_2(OSiMe_3)_2$

bei Raumtemperatur:

In einem 100 ml-Glasautoklav wurden bei -40 °C 20 ml Propen unter einem Druck von 13 bar einkondensiert. Zwischenzeitlich wog man in einem Schlenkrohr unter Schutzgasatmosphäre 38 mg (0.1 mmol) $Cr(N\textit{t}\text{-}Bu)_2(OSiMe_3)_2$ und 1.45 g (100 eq) MAO ein und löste dies in 20 ml abs. Toluol. Der dunkel-rotviolette Komplex färbte sich dabei kräftig rot. Nach 5 min Rühren wurde diese Lösung in den Autoklav, welcher zuvor dem Kältebad entnommen wurde, injiziert, wobei sich die Lösung nun dunkelorange färbte. Beim langsamen Erwärmen auf 0 °C konnte ein voluminöser weißer Niederschlag beobachtet werden, der beim weiteren Erwärmen auf RT wieder verschwand. Nach 2 h Reaktionszeit bei RT wurde der Autoklav wieder auf -70 °C abgekühlt, entspannt und die Reaktionslösung in 400 ml Methanol (10 %ig konz. HCl) gegossen (Vorsicht, starke Gasbildung!). Dabei konnte jedoch kein Niederschlag beobachtet werden. Deshalb wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt.

bei 0 °C:

Das Experiment wurde nach obiger Vorschrift bei 0 °C wiederholt. Dazu überführte man den Autoklav nach der Injektion der Katalysator-MAO-Lösung in ein Kältebad von 0 °C und rührte die Reaktionsmischung ebenfalls 2 h. Der anfangs beobachtete Niederschlag löste sich auch hier im Laufe der Reaktionszeit auf. Es wurde kein Polypropylen erhalten.

Cr(TADDAMINat)($OSiMe_3$)$_2$

Analog obiger Vorschrift wurde die Polymerisation mit 69 mg (0.1 mmol) Cr(TADDAMINat)($OSiMe_3$)$_2$ **74** und 1.45 g (100 eq) MAO gestartet. Die Farbe des Katalysators wechselte dabei nach Zugabe des MAOs von rotbraun nach orange und nach Injektion in das einkondensierte Propen nach gelb. Auch hier wurde kein Polypropen erhalten.

8.4.6.3 Polymerisation von Norbornen

Mo(TADDAMINat)Cl_2(DME)

In einem 250 ml-Weithalskolben mit Schutzgasanschluß wurden 2 g (21 mmol) frisch destilliertes Norbornen in 12 ml abs. Toluol gelöst und 74 mg (0.1 mmol, 0.05 eq) (*R*,*R*)-Mo(TADDAMINat)Cl_2(DME)* **68** hinzugefügt. Dazu wurden 3 ml einer 10%igen toluolischen Methylaluminoxan-Lösung (5.1 mmol, 51 eq) gegeben. Nach 10-minütigem Rühren bildete sich eine weiße gallertartige Masse. Es wurde noch 3 h kräftig gerührt und dann der Kolbeninhalt in eine 10%ige ethanolische HCl-Lösung gegeben. Nach 12 h Rühren wurde der Feststoff abfiltriert und bei mäßiger Wärme getrocknet. Man erhielt 24 mg metathetisches Polynorbornen.

W(TADDAMINat)Cl_2(DME)

Analog obiger Vorschrift wurde die Polymerisation mit 81 mg (0.1 mmol) W(TADDAMINat)Cl_2(DME) **72** durchgeführt. Man erhielt 10 mg metathetisches Polynorbornen.

8.4.6.4 Metathetische Polymerisation von Cyclopenten

Mo(TADDAMINat)Cl_2(DME)

In einem Schlenkrohr wurden 30 mg (0.041 mmol) Mo(TADDAMINat)Cl_2(DME)* **68** in 5 ml Toluol gelöst und mit 0.23 ml (0.205 mmol, 0.9 M in Toluol, 5 eq) $AlClEt_2$-Lösung versetzt. Nach 30 min Rühren wurde die Lösung zu 2.8 g frisch destilliertem Cyclopenten in 10 ml Toluol gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 12 h gerührt und in 100 ml 10%ige ethanolische HCl-Lösung gegeben. Nach 3 h Rühren konnte keine Polymerabscheidung beobachtet werden.

W(TADDAMINat)Cl_2(DME)

Analog der obigen Vorschrift wurde dieses Experiment auch mit 33 mg (0.041 mmol) W(TADDAMINat)Cl_2(DME) durchgeführt. Hier konnte ebenfalls keine Polymerbildung beobachtet werden.

Literaturverzeichnis

1 B. Cornils, W. A. Herrmann, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, **1996**.
a) S. 712-732; b) S. 318-332; c) S. 220-318; d) S. 374-393; e) S. 201-219, f) S. 747-762; g) S. 29-104; h) S. 465-486, i) S. 893-901.

2 R. F. Heck, *Acc. Chem. Res*. **1979**, **12**, 146-151.

3 R. H. Grubbs, *Comprehensive Organometallic Chemistry* **1982**, *8*, 499-551.

4 H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem*. **1980**, *18*, 99.

5 J. E. Bäckvall, B. Åkermark, S. O. Ljunggren, *J. Amer. Chem. Soc*. **1979**, *101*, 2411-2416.

6 D. Seebach, E. Hungerbühler, *Synthesis of Enantiomerically Pure Compounds (EPC-Synthesis)* in *Modern Synthetic Methods 1980* (Hrsg.: R. Scheffold), Salle + Sauerländer, Frankfurt/Aarau, 1980, S. 94.

7 T. Katsuki, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5974-5976.

8 J. K. Whitesell, *Chem. Rev*. **1989**, *89*, 1581-1590.

9 a) R. Noyori, M. Ohta, Y. Hsiao, M. Kitamura, *J. Am. Chem. Soc*. **1986**, *108*, 7117-7119; b) R. Noyori, H. Takaya, *Acc. Chem. Res*. **1990**, *23*, 345-350.

10 Grossmann, *Chem.Ber*. **1889**, *22*, 2298-2305.

11 E. N. Jacobsen, in I. Ojima (ed.), *Catalytic Asymmetric Synthesis*, VCH, New York, 1993, 159-202.

12 a) H. Fritschi, U. Leutenegger, A. Pfaltz, *Angew. Chem*. **1986**, *98*, 1028-1029; b) J. Sprinz, G. Helmchen, *Tetrahedron Lett*. **1993**, *34*, 1769-1772; c) O. Reiser, *Nachr. Chem. Techn Lab*. **1996**, *44*, 744-750.

13 D. Seebach, A. K. Beck, *Chimia*, **1997**, *51*, 293-297, und darin zitierte Literaturstellen.

14 R. Noyori, *Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis*, John Wiley and Sons, New York, **1994**, 199 ff.

15 a) D. A. Evans. M. M. Faul, M. T. Bilodeau, B. A. Anderson, D. M. Barnes, *J. Am. Chem. Soc*. **1993**, *115*, 5326-5327; b) Z. Li, R. W. Quan, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc*. **1995**, *117*, 5889-5890; c) H. Nishikori, T. Katsuki, *Tetrahedron Lett*. **1996**, *37*, 9245-9248; d) S. Minakata, T. Ando, M. Nishimura, I. Ryu, M. Komatsu, *Angew. Chem*. **1998**, *110*, 3596-3597.

16 R. Hoffmann, *Angew. Chem*. **1982**, *94*, 725-739.

17 a) P. W. Dyer, V. C. Gibson, J. A. K. Howard, B. Whittle, C. Wilson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1666-1671; b) V. C. Gibson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 1607-1618.

18 C. A. Willoughby, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc*. **1992**, *114*, 7562-7564; C. A. Willoughby, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc*. **1994**, *116*, 8952-8965.

19 Y. Hong, B. A. Kuntz, S. Collins, *Organometallics* **1993**, *12*, 964-969.

20 S. L. Colletti, R. L. Haltermann, *Tetrahedron Lett*. **1992**, *33*, 1005-1008.

21 G. Erker, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *400*, 185; G. Erker, A. A. H. van der Zeijden, *Angew. Chem.* **1990**, *29*, 543-545; G. Erker, *Pure Appl. Chem*. **1991**, *63*, 797-806.

22 M. P. Coles, V. C. Gibson, *Polym. Bull.* **1994**, *33*, 529-533.

23 M. P. Coles, C. I. Dalby, V. C. Gibson, W. Clegg, M. R. J. Elsegood, *J. Chem. Soc., Chem. Commun*. **1995**, 1709-1711.

24 U. Siemeling, L. Kölling, A. Stammler, H.-G. Stammler, E. Kaminski, G. Fink, *Chem. Commun.*, **2000**, 1177-1178.

25 W.-H. Leung, E. K. F. Chow, M.-C. Wu, P. W. Y. Kum, L.-L. Yeung, *Tetrahedr. Lett.* **1995**, *36*, 1, 107-108.

26 W.-H. Leung, M.-C. Wu, J. L. C. Chim, M.-T. Yu, H.-W. Hou, L.-L Yeung, W.-T. Wong, Y. Wang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*. **1997**, 3525-3529.

27 W.-H. Leung, M.-T. Yu, M.-C. Wu, L.-L. Yeung, *Tetrahedron Lett*. **1996**, *37*, 891-892.

28 D. Jan, F. Simal, A. Demonceau, A. F. Noels, K. A. Rufanov, N. A. Ustynyuk, D. N. Gourevitch, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 5695-5699.

29 U. Siemeling, T. Türk, W. W. Schoeller, C. Redshaw, V. C. Gibson, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4738-4739, und darin zitierte Literaturstellen.

30 *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, L. Paquette (Ed.-in-Chief), Vol. 3, J. Wiley & Sons, Chichester, **1995**, 2167-2170.

31 D. Seebach, G. Jaeschke, Y. M. Wang, *Angew. Chem*. **1995**, *107*, 2605-2608.

32 D. Seebach, R. Dahinden, R. E. Marti, A. K. Beck, D. A. Plattner, F. N. M. Kühnle, *J. Org. Chem*. **1995**, *60*, 1788-1799.

33 U. Siemeling, T. Türk, W. W. Schoeller, C. Redshaw, V. C. Gibson, *Inorg. Chem*. **1998**, 4738-4739.

34 V. C. Gibson, C. Redshaw, W. Clegg, M. R. J. Elsegood, U. Siemeling, T. Türk, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 4513-4515.

35 C. Redshaw, V. C. Gibson, W. Clegg, A. J. Edwards, B. Miles, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*. **1997**, 3343-3347.

36 A. F. Clifford, C. S. Kobayashi, *Abstracts 130th National Meeting of the Chemical Society,* Atlantic City, N. J., Sept. **1956**, S. 50R; A. F. Clifford, C. S. Kobayashi, *Inorg. Synth.* **1960**, 6, 207-208.

37 W. A. Nugent, J. M. Mayer, *Metal-Ligand Multiple Bonds*, John Wiley & Sons, New York, **1988**.

38 F. A. Cotton, R. M. Wing, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 867-873.

39 B. L. Haymore, E. A. Maatta, R. A. D. Wentworth, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2063-2068.

40 W. A. Nugent, R. L. Harlow, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 777-779.

41 A. A. Danopoulos, W.-H. Leung, G. Wilkinson, B. Hussain-Bates, M. B. Hursthouse, *Polyhedron* **1990**, *9*, 2625-2634.

42 A. A. Danopoulos, G. Wilkinson, T. K. N. Sweet, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*. **1995**, 2111-2123.

43 G. Schoettel, J. Kress, J. A. Osborn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1062-1065.

44 M. P. Coles, C. I. Dalby, V. C. Gibson, W. Clegg, M. R. J. Elsegood, *Polyhedron* **1995**, *14*, 2455-2559.

45 Patentanmeldung vom 02. 08. 99, W. Heitz, J. Kipke, U. Peuker, K. Rufanov, M. Schopf, J. Sundermeyer, OZ 0775/00028 DE.

46 K. Korn, A. Schorm, J. Sundermeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem*. **1999**, *625*, 2125-2132.

47 a) M. L. H. Green, G. Hogarth, P. C. Konidaris, P. Mountford, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 3781-3787; b) G. D. Forster, G. Hogarth, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 2539-2540; c) G. Hogarth, P. C. Konidaris, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *399*, 149-152.

48 M. P. Coles, V. C. Gibson, W. Clegg, M. R. J. Elsegood, *Polyhedron* **1998**, *17*, 2483-2489.

49 D. E. Wigley in *Progress in Inorganic Chemistry* , K. D. Karlin (ed.), Vol. 42, J. Wiley & Sons, **1994**, 383-387.

50 H. H. Fox, K. B. Yap, J. Robbins, S. Cai, R. R. Schrock, *Inorg. Chem*. **1992**, *31*, 2287-2289.

51 a) V. C. Gibson, C. Redshaw, W. Clegg, M. R. J. Elsegood, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 3207-3212; b) A. Bell, W. Clegg, P. W. Dyer, M. R. J. Elsegood, V. C. Gibson, E. L. Marshall, *Chem. Commun*. **1994**, 2247-2248; c) V. C. Gibson, C. Redshaw, W. Clegg, M. R. J. Elsegood, U. Siemeling, T. Türk, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 4513-4515; d) R. C. B. Copley, P. W. Dyer, V. C. Gibson, J. A. K. Howard, E. L. Marshall, W. Wang, B. Whittle, *Polyhedron* **1996**, 3001-3008.

52 M. Jolly, J. P. Mitchell, V. C. Gibson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 1329-2330.

53 U. Radius, J. Sundermeyer, H. Pritzkow, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1827-1835.

54 A. J. Nielson, R. A. Andersen, *Inorg. Synth.* **1985**, *23*, 195-199.

55 V. C. Gibson, T. P. Kee, A. Shaw, *Polyhedron* **1990**, *9*, 2293-2298.

56 a) L. Jia, X, Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **1997**, *16*, 842-857; b) J. C. W. Chien, W.-M. Tsai, M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc*. **1991**, *113*, 8570-8571; c) X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **1991**, *10*, 840-842; d) J. A. Ewen, M. J. Elder, Eur. Pat. Appl. 1991, 426637, *Chem. Abstr.* **1991**, *115*, 136987c, 136988d; e) G. G. Hlatky, D. J. Upton, H. W. Turner, U.S. Pat. Appl. 1990, 459921, *Chem. Abstr.* **1991**, *115*, 256897v.

57 M. P. Coles, C. I. Dalby, V. C. Gibson, I. R. Little, E. L. Marshall, M. H. Tibeiro da Costa, S. Mastoianni, *J. Organomet. Chem*., **1999**, *591*, 78-81.

58 K. I. Sutowardoyo, M. Emziane, P. Lhoste, D. Sinou, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 1435-1446.

59 K. B. Hansen, J. L. Leighton, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10924-10925.

60 a) M. C. Pirrung, A. T. Morehead Jr., *J. Am. Chem. Soc*. **1996**, *118*, 8162-8163; b) D. W. Bartley, T. Kodadek, *J. Am. Chem. Soc*. **1993**, *115*, 1656-1660.

61 D. S. La, J. B. Alexander, D. R. Cefalo, D. D. Graf, A. H. Hoveyda, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc*. **1998**, *120*, 9720-9721.

62 Z. K. Sweeney, J. L. Salsman, R. A. Andersen, R. G. Bergman, *Angew. Chem*. **2000**, *112*, 2429-2433.

63 K. Püntener, L. Schwink, P. Knochel, *Tetrahedron Lett*. **1996**, *37*, 8165-8186.

64 L. Schwink, *Dissertation*, Marburg **1997.**

65 L. Schwink, P. Knochel, *Tetrahedron Lett*. **1996**, *37*, 25-28.

66 W. E. Watts, *Comprehensive Organometallic Chemistry*; G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, Eds.; Pergamon: Oxford, 1982; Vol. 8, Kap. 59, S. 1051.

67 A. K. Beck, B. Bastani, D. A. Plattner, W. Petter, D. Seebach, H. Braunschweiger, P. Gysi, L. La Vecchia, Chimia 1991, 45, 238-244.

68 D. Seebach, M. Hayakawa, J. Sakaki, W. B. Schweizer, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 1711-1724.

69 D. Seebach, A. K. Beck, M. Hayakawa, G. Jaeschke, F. N. M. Kühnle, I. Nägeli, A. B. Pinkerton, P. B. Rheiner, R. O. Duthaler, P. M. Rothe, W. Weigand, R. Wünsch, S. Dick, R. Nesper, M. Wörle, V. Gramlich, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1997**, *134*, 315-331.

70 F. Toda, K. Tanaka, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 551-554.

71 A. K. Beck, B. Bastani, D. A. Plattner, W. Petter, D. Seebach, H. Gysi, L. La Vecchia, *Chimia* **1991**, *45*, 238-244.

72 A. Hafner, R. O. Duthaler, R. Marti, G. Rihs, P. Rothe-Streit, F. Schwarzenbach, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2321-2336.

73 M. Yoshihara, T. Eda, K. Sakaki, H. Maeshima, *Synthesis* **1980**, 746-748.

74 A. Wagner, M. P. Heitz, C. Mioskowski, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 3141-3144.

75 T. S. Patterson, D. C. Patterson, *J. Chem. Soc.* **1915**, *107*, 142-155.

76 M. A. Briggs, A. H. Haines, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1985**, 795-798.

77 M. Chestrette, G. P. Axiotis, *Synthesis* **1980**, *11*, 889-890.

78 D. Klaman, C. Sass, M. Zelenka, *Chem. Ber.* **1959**, 1910-1913.

79 L. Birkhofer, H. P. Kühltau, A. Ritter, *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 2810-2813.

80 C. Drost, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 3595-3601.

81 T. I. Gountchev, T. Don Tilley, *J. Am. Chem. Soc*. **1997**, *119*, 12831-12841.

82 L. Hintermann, A. Togni, *Angew. Chem*. **2000**, *in press*.

83 J. Sundermeyer, *Chem. Ber*. **1991**, *124*, 1977-1979; J. Sundermeyer, U. Radius, C. Burschka, *Chem. Ber*. **1992**, *125*, 2379-2384.

84 V. C. Gibson, C. Redshaw, G. L. P. Walker, J. A. K. Howard, V. J. Hoy, J. M. Cole, L. G. Kuzmina, D. S. De Silva, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 161-165.

85 Erwin Riedel, *Anorganische Chemie*, 2., verb. Aufl., Berlin, New York: de Gruyter, **1990**, S. 163.

86 M. P. Coles, V. C. Gibson, W. Clegg, M. R. J. Elsegood, *Polyhedron* **1998**, *17*, 2481-2489.

87 G. Courtois, L. Miginiac, *J. Organomet.Chem*. **1988**, *340*, 127-142.

88 E. Vedejs, X. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2584-2585; J. Eames, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, *5*, 913-916.

89 L. E. Martinez, J. L. Leighton, D. H. Carsten, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc*. **1995**, *117*, 5897-5898; Patent: E. N. Jacobsen, M. Tokunaga, J. F. Larrow, WO 00/09463.

90 J. Eames, *Angew. Chem*. **2000**, *112*, 913-916.

91 M. Mischitz, K. Faber, *Tetrahedron Lett*. **1994**, *35*, 81-84.

92 A. L. E. Larsson, B. A. Persson, J. E. Bäckvall, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl*. **1997**, *109*, 1256-1258; B. A. Persson, F. F. Huerta, J. E. Bäckvall, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 5237-5240.

93 B. A. Persson, F. F. Huerta, J.-E. Bäckvall, *J. Org. Chem. 1999, 64*, 5237-5240.

94 J. C. Saddler, R. E. Donaldson, P. L. Fuchs, *J. Am. Chem. Soc*. **1981**, *103*, 2110-2112; A. V. Rama Rao, J. S. Yadav, K. Bal Reddy, A. R. Mehendale, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 4643-4647.

95 N. Cohen, R. J. Lopresti, C. Neukom, G. Saucy, *J. Org. Chem*. **1980**, *45*, 582-588.

96 Persönliche Mitteilung von K. Faber; K. Faber, Universität Graz, „Combining the Power of Bio- & Chemo-Catalysis for Asymmetric Synthesis“, VI. International Symposium „Selective Reactions of Metal-Activated Molecules“ Würzburg, 20. - 22. 09. 2000.

97 E. Foelsche, A. Hickel, H. Hönig, P. Seufer-Wasserthal, *J. Org. Chem*. **1990**, *55*, 1749-1753.

98 S. E. Schaus, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7420-7421.

99 C. C. Tseng, S. Terashima, S. I. Yamada, *Chem. Pharm. Bull*. **1977**, *52*, 1013-1015.

100 K. B. Hansen, J. L. Leighton, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc*. **1996**, *118*, 10924-10925.

101 J. Sundermeyer, J. Putterlik, M. Foth, J. S. Field, N. Ramesar, *Chem. Ber*. **1994**, *127*, 1201-1212.

102 A. V. Rama Rao, M. K. Gurjar, V. Kiwar, *Tetrahedron: Asymmetry* **1992**, *3*, 859-862.

103 A. Nowak, O. Bolte, E. Schaumann, *Tetrahedron Lett*. **1998**, *39*, 529-532.

104 X.-G. Zhou, J.-S. Huang, P.-H. Ko, K.-K. Cheung, C.-M. Che, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*. **1999**, 3303-3309.

105 X.-G. Zhou, J.-S. Huang, P.-H. Ko, K.-K. Cheung, C.-M. Che, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3303-3309.

106 V. I. Taratov, D. E. Hibbs, M. B. Hursthouse, N. S. Ikonnikov, K. M. Abdul Malik, M. North, DC. Orizu, Y. N. Belokon, *Chem. Commun*., **1998**, 387-388.

107 K. M. Carroll, M. Schwartz, D. M. Ho, *Inorg. Chem*. **1994**, 33, 2707-2708.

108 Siehe z.B.: L. F. Tietze, G. Kettschau, in *Stereoselective Heterocyclic Synthesis I*, P. Metz, Ed., Springer-Verlag: Berlin, **1997**, *Vol. 189*, S. 1-120.

109 a) K. Narasaka, M. Inoue, N. Okada, *Chem. Lett.* **1986**, 1109-1112. b) D. Seebach, A. K. Beck, R. Imwinkelried, S. Roggo, A. Wonnacott, *Helv. Chim. Acta* **1987**, *70*, 954-974.

110 a) M. Johannsen, K. S. Jørgensen, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1997**, 1183-1185. b) K. V. Gothelf, K. A. Jørgensen, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 6847-6851. c) D. Seebach, R. Dahinden, R. E. Marti, A. K. Beck, D. A. Plattner, F. N. M. Kühnle, *J. Org. Chem*. **1995**, *60*, 1788-1799, und darin zitierte Publikationen.

111 D. Seebach, R. Dahinden, R. E. Marti, A. K. Beck, D. A. Plattner, F. N. M. Kuehnle, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 1788-1799.

112 K. Gothelf, R. G. Hazell, K. A. Jørgensen *et al., J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 44354436.

113 D. L. Boger, S. N. Weinreb, *Hetero Diels-Alder Methodology in Organic Synthesis, Vol. 47* (Ed.: H. H. Wasserman), Academic Press, San Diego, CA, **1987**; K. A. Jørgensen, M. Johannsen, S. Yao, H. Audrian, J. Thorhauge, *Acc. Chem. Res*. **1999**, *32*, 605-613; L. F. Tietze, G. Kettschau, *Stereoselective Heterocyclic Synthesis I, Vol. 189* (Ed.: P. Metz), Springer, Berlin, **1997**, 1-120; H. B. Kagan, O. Riant, *Chem. Rev*. **1992**, *92*, 1007-1019; M. Petrzilka, J. I. Grayson, *Synthesis* **1981**, 753-786.

114 S. J. Danishefsky, M. P. De Ninno, *Angew. Chem*. **1987**, *99*, 15-23; G. Desimoni, G. Tacconi, *Chem. Rev*. **1975**, *75*, 651-692.

115 a) Benzaldehyd: K. B. Simonsen, N. Svenstrup, M. Roberson, K. A. Jørgensen, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 123-128, und darin zitierte Literaturstellen.

b) Naphthaldehyd: T. Hanamoto, H. Furuno, Y. Sugimoto, J. Inanaga, Synlett 1997, 79-80; J. Inanaga, Y. Sugimoto, T. Hanamoto, *New J. Chem*. **1995**, *19*, 707-708.

116 G. E. Keck, X. Y. Li, D. Krishnamurthy, *J. Org. Chem*. **1995**, *60*, 5998-5999.

117 S. Yao, M. Johannsen, R. G. Hazell, K. A. Jørgensen, *Angew. Chem*. **1998**, *110*, 3318-3321.

118 E. Wada, W. Pei, H. Yasuoka, U. Chin, S. Kanemasa, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 1205; E. Wada, H. Yasuoka, S. Kanemasa, *Chem. Lett*. **1994**, 1637-1640.

119 J. Thorhauge, M. Johannsen, K. A. Jørgensen, Angew. Chem. **1998**, *110*, 2543-2546.

120 K. B. G. Torssell, *Nitrile Oxides, Nitrones and Nitronates in Organic Synthesis*, VCH: New York, 1988; J. J. Tufariello, *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, A. Padwa, Ed., Wiley: New York, 1984, Vol. 2, S. 83.

121 K. N. Houk, *Top. Curr. Chem*. **1979**, *79*, 1-40.

122 S. Kanemasa, T. Uemura, E. Wada, *Tetrahedron Lett*. **1992**, *33*, 7889-7892.

123 K. V. Gothelf, K. A. Jørgensen, *J. Org. Chem*. **1994**, *59*, 5687-5691.

124 Persönliche Mitteilung von K. Gothelf.

125 a) W. Kaminsky, K. Külper, H. H. Brintzinger, F. R. W. P. Wild, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 507-508; b) W. Kaminsky, *Angew. Makromol. Chem*. **1986**, *145/146*, 149; c) F. R. W. P. Wild, M. Wasiucionek, G. Huttner, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem*. **1985**, *288*, 63-67.

126 *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, Thieme, Stuttgart, **1987.**

127 W. A. Nugent, *Inorg. Chem*. **1983**, *22*, 965-969.

128 H. Kunz, K. J. Pees, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1989**, 1168-1169.

129 K. Narasaka, H. Kusama, Y. Hayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1991**, *64*, 1471-1478.

130 Phenylhydroxylamin: F. G. Bordwell, W.-Z. Liu, *J. Am. Chem. Soc*. **1996**, 118, 8777-8781. Benzylidenphenylamin-*N*-oxid: D. Döpp, H. Döpp, Houben-Weill, E 14b/2, 1446.

131 J. M. Hook, L. Road, *Synth. Commun*. **1984**, *14*, 83-88.

132 G. Dujardin, S. Molato, E. Brown, *Tetrahedron: Asymmetry* **1993**, *4*, 193-196.

133 L.-F. Tietze, H. Meier, E. Voss, *Synthesis* **1988**, *4*, 274-277.

134 D. M. Tschaen, E. Turos, S. M. Weinreb, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 5058-5064.

135 S. Danishefsky, C.-F. Yan, R. K. Singh, R. B. Gimmill, P. M. Mc Curry, N. Fritsch, J. Clardy, *J. Amer. Chem. Soc*. **1979**, *101*, 7001-7008.

136 E. Hengge, H.D. Pletka, *Monatsh. Chem*. **1973**, *104*, 1365-1371.

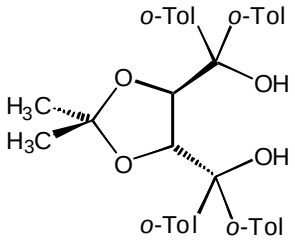
137 H. Achenbach, W. Karl, *Chem. Ber*. **1975**, *108*, 759-771.

138 S. Yao, M. Johannsen, H. Audrain, R. G. Hazell, K. A. Jørgensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8599-8605

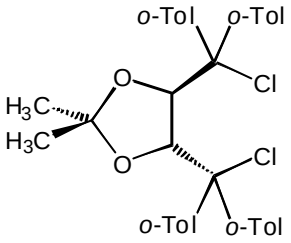
139 K. V. Gothelf, K. A. Jørgensen, *J. Org. Chem*. **1994**, *59*, 5687-5691.

Tafel: Neue Verbindungen

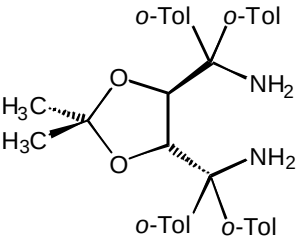
Liganden



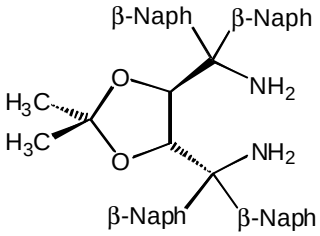
51a



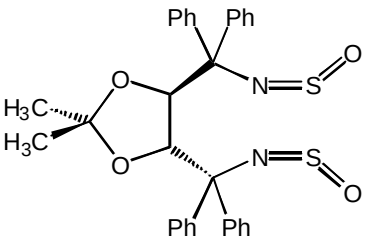
51b



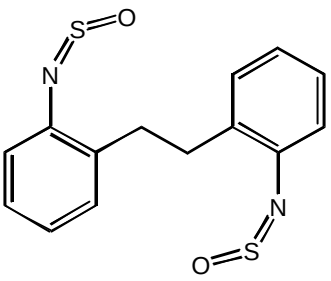
52



56

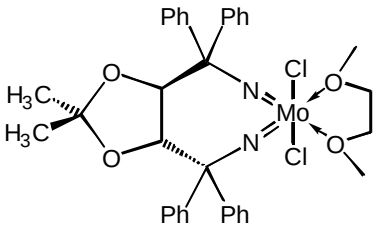


60

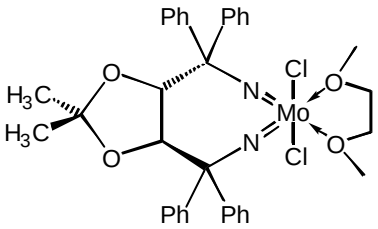


62

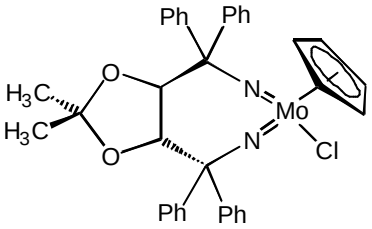
Komplexe



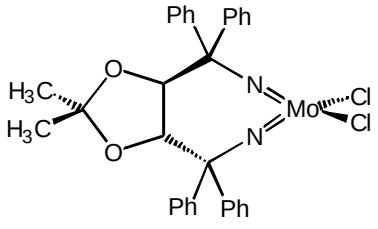
68



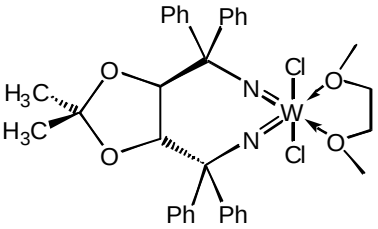
ent-**68**



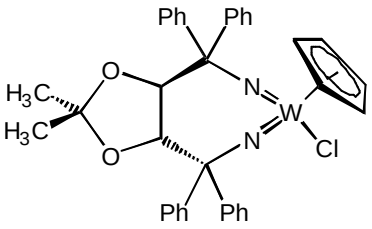
70



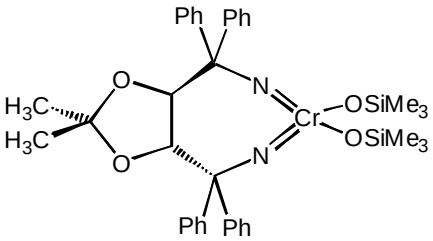
71



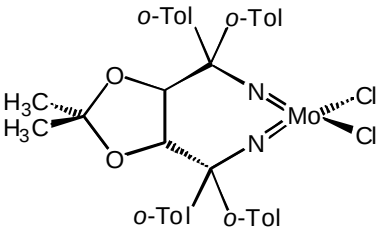
72



73



74



76

Erklärung

Ich versichere, daß ich meine Dissertation

„*C_2-symmetrische Diimido-Chelatkomplexe der Chromtriade - eine neue Katalysatorklasse für stereoselektive Reaktionen*“

selbständig, ohne unerlaubte Hilfe angefertigt und mich dabei keiner anderen als der von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen und Hilfen bedient habe.

Die Dissertation wurde in der jetzigen oder einer ähnlichen Form noch bei keiner anderen Hochschule eingereicht und hat noch keinem sonstigen Prüfungszweck gedient.

Marburg, den 28. 09. 2000