

**Diastereoselektive Darstellung und Reaktionen von
Tricarbonylchrom(0)-Indanon- und
Tricarbonylchrom(0)-Isatin-Derivaten**

Vom Fachbereich Chemie der Universität Hannover
zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

-Dr. rer. nat.-

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem.

Ingo Weidner

geboren am 19.08.1972 in Hannover

2004

Referent:

Prof. Dr. H. Butenschön

Koreferent:

Prof. Dr. H. H. Meyer

Tag der Promotion:

19.01.2004

KURZFASSUNG

Diastereoselektive Darstellung und Reaktionen von Tricarbonylchrom(0)- Indanon- und Tricarbonylchrom(0)-Isatin-Derivaten

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zahlreiche Tricarbonylchrom(0)-Komplexe multifunktionaler Indanon-Derivate erstmals dargestellt. Diese und bereits bekannte Verbindungen wurden auf ihre chemische Reaktionsweise hin untersucht. Die erstmalige Darstellung von enantiomerenreinem Tricarbonyl(η^6 -indan-1,2-dion)chrom(0) liefert einen chiralen Baustein für asymmetrische Synthesen. Erstmals wurde mit *rac*-Tricarbonyl(η^6 -*N*-methylisatin)chrom(0) ein Komplex des Isatins dargestellt und auf seine Reaktivität geprüft.

Die Reaktion des bekannten Tricarbonyl(η^6 -indan-1,3-dion)chrom(0) mit Furan-2-carboxaldehyd („Furfural“) unter sauren Bedingungen führte zu *rac*-Tricarbonyl(η^6 -2-furan-2-ylmethylen-indan-1,3-dion)chrom(0).

Zur Synthese von enantiomerenreinem 2,2-Dimethoxyindan-1-ol wurde eine asymmetrische Transferhydrierung mit einem chiralen Ruthenium-Katalysator nach NOYORI durchgeführt. Die Reaktion mit 3 mol % Katalysator in Isopropanol als Wasserstoffquelle lieferte (+)-(*R*)-2,2-Dimethoxyindan-1-ol in einer *ee* von 84.5 %. Eine klassische Racematspaltung führte zum entsprechenden Produkt mit 99.4 % *ee*. Die weitere Umsetzung zum enantiomerenreinen planar chiralen Komplex (–)-*pR*-Tricarbonyl(η^6 -indan-1,2-dion)chrom(0) erfolgt in drei Stufen analog der Synthese der racemischen Verbindung.

Reaktionen von Vinylolithium-Derivaten oder Vinylmagnesiumbromid mit Tricarbonyl(η^6 -indan-1,2-dion)chrom(0) oder den erstmals dargestellten Komplexen *rac*-Tricarbonyl(η^6 -3,3-dimethylindan-1,2-dion)chrom(0) und *rac*-Tricarbonyl(η^6 -*N*-methyl-isatin)chrom(0) führten zu den entsprechenden Monoaddukten. Der neue Komplex *rac*-Tricarbonyl(η^6 -3,3-dimethyl-2-hydroxy-2-vinylindan-1-on)chrom(0) sollte ein vielversprechendes Edukt für dianionische Oxy-Cope-Umlagerungen darstellen. Die Kristallstruktur läßt auf eine freie Zugänglichkeit der verbleibenden Ketogruppe an C-1 schließen.

Ein völlig neues Gebiet wurde mit der mikrowellenbeschleunigten Komplexierung von Aromaten zu Tricarbonylchrom-Aren-Komplexen aufgetan. Komplexierungen mit einem Mikrowellenreaktor in einem Druckrohr führten nach 60 min. zu den Produkten *rac*-Tricarbonyl(η^6 -1-Ethylendioxy-3,3-dimethylindan-2-on)chrom(0) in 19 % bzw. *rac*-Tricarbonyl(η^6 -naphthalin)chrom(0) in 18 % Ausbeute.

Um formal den Zugang zu enantiomerenreinen Isochromanonen zu erhalten, wurde eine Reaktion von racemischem Tricarbonyl(η^6 -benzocyclobutenon)chrom(0) mit Lithiumdiisopropylphosphid (LDP) und Benzaldehyd durchgeführt. Dabei wurde *rac*-Tricarbonyl(η^6 -*exo*-3-Phenyl-isochroman-1-on)chrom(0) als ein einziges Diastereomer (*de* > 95 %) in 55 % Ausbeute erhalten. Aus der Kristallstruktur ist die relative Stereochemie deutlich als *exo*-Diastereomer ersichtlich. Die analoge Reaktion mit 2-Methylpropanal („Isobutyraldehyd“) führte zu den säulenchromatographisch trennbaren Diastereomeren *exo*- und *endo-rac*-Tricarbonyl[η^6 -3-Isopropyl-isochroman-1-on]chrom(0) in 29 % (*de* > 95 %) bzw. 19 % (*de* > 95 %) Ausbeute.

asymmetrische Transferhydrierung • dianionische Oxy-Cope-Umlagerung •
diastereoselektive Reaktionen • Isochromanon-Komplexe • Mikrowellensynthese •
Tricarbonylchrom(0)-Indanon-Derivate • Tricarbonylchrom(0)-Isatin-Derivate

ABSTRACT

Diastereoselective Preparation and Reactions of Tricarbonylchromium(0)-Indanone- and Tricarbonylchrom(0)-Isatine-Derivatives

Several tricarbonylchromium(0) complexes of multifunctional indanone-derivatives were prepared for the first time. These and already known compounds were investigated towards their chemical reactivity. The first time preparation of enantiomerically pure tricarbonyl(η^6 -indane-1,2-dione)chromium(0) delivered a chiral building block für asymmetric syntheses. With *rac*-tricarbonyl(η^6 -*N*-methylisatine)chromium(0) for the first time a complex of isatine was prepared and tested for its scope of reactivity.

The reaction of the known tricarbonyl(η^6 -indan-1,3-dione)chrom(0) with furane-2-carboxaldehyde under acidic reaction conditions the compound *rac*-tricarbonyl(η^6 -2-furan-2-ylmethyl-indan-1,3-dione)chrom(0) was obtained.

The synthesis of the enantiomerically pure 2,2-dimethoxyindan-1-ol was carried out by an asymmetric transfer hydrogenation with a chiral ruthenium-catalyst according to NOYORI. The reaction with 3 mol % of catalyst in isopropanol as the hydrogen source delivered (+)-(*R*)-2,2-dimethoxyindan-1-ol in an *ee* of 84.5 %. A classical resolution of the racemate gave the corresponding product with 99.4 % *ee*. Three following steps analogue to the racemic compound led to the enantiomerically pure planar chiral complex (-)-*pR*-tricarbonyl(η^6 -indane-1,2-dione)chromium(0).

Reactions of vinyl lithium derivatives or vinylmagnesiumbromide with tricarbonyl(η^6 -indane-1,2-dione)chrom(0) or the first time prepared complexes *rac*-tricarbonyl(η^6 -3,3-dimethylindane-1,2-dione)chromium(0) and *rac*-tricarbonyl(η^6 -*N*-methylisatine)chromium(0) led to the corresponding monoadducts. The new complex *rac*-tricarbonyl(η^6 -3,3-dimethyl-2-hydroxy-2-vinylindan-1-one)chrom(0) should be a promising starting material for a dianionic oxy-Cope-rearrangement. The crystal structure gives concludes in a free access to the remaining ketogroup at C-1.

A totally new research field was opened up by the microwave accelerated complexation of aromatic compounds to tricarbonylchromium-arene-complexes. Complexation in a microwave reactor with a sealed tube after 60 minutes led to the products *rac*-tricarbonyl(η^6 -1-ethylendioxy-3,3-dimethylindane-2-one)chromium(0) in 19 % and *rac*-tricarbonyl(η^6 -naphthalene)chromium(0) in 18 % yield.

To achieve a formal access to enantiomerically pure isochromanones a reaction of the racemic tricarbonyl(η^6 -benzocyclobutenone)chrom(0) with lithiumdiisopropylphosphide (LDP) and benzaldehyde was carried out. By this way *rac*-tricarbonyl(η^6 -*exo*-3-phenyl-isochromane-1-one)chromium(0) was isolated as the only diastereomer (*de* > 95 %) in 55 % yield. According to the crystal structure the relative stereochemistry as the *exo*-Diastereomer is clearly obvious. The analogue reaction with 2-methylpropanal led to the separable diastereomers *exo*- und *endo-rac*-tricarbonyl[η^6 -3-isopropylisochromane-1-one]chromium(0) in 29 % (*de* > 95 %) and 19 % (*de* > 95 %) yield.

asymmetric transfer hydrogenation • dianionic Oxy-Cope-rearrangement • diastereoselective reactions • isochromanone-complexes • microwave synthesis • tricarbonylchromium(0)-indanon-derivatives • tricarbonylchromium(0)-isatine-derivatives

meinen Eltern

Die experimentellen Untersuchungen dieser Arbeit wurden in der Zeit von Juli 1999 bis November 2003 am Institut für Organische Chemie der Universität Hannover unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Butenschön durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. H. Butenschön möchte ich für die Überlassung des Themas, die stets freundliche Unterstützung, sowie die vielfältigen Anregungen und fruchtbaren Diskussionen meinen herzlichen Dank aussprechen.

Meinen Kollegen Herrn Dr. Markus Schwarz, Herrn Dr. Krishna Gopal Dongol, Herrn Dr. Alf Kakoschke, Herrn Dr. Matthias Schnebel, Herrn Dr. Christian Clausen, Herrn Dr. Dirk Leinweber, Frau Dr. Li Yong, Herrn Mazhar Hussain, M. Phil., M.Sc., Herrn Josep Ramon Garabatos Perera, M. Sc., Herrn Nikolai Vinokurov, M. Sc., Frau Zhirong Zhao, M. Sc., Frau Dipl.-Chem. Karin Kirleis, Frau Dipl.-Chem. Bianka Muschalek, Herrn Dipl.-Chem. Sven Riedel, Herrn Dipl.-Chem. Jens Sommer und Herrn Dipl.-Chem. Marc Vollmann möchte ich für die vielen interessanten Diskussionen, für die stete Hilfsbereitschaft und das herzliche Arbeitsklima danken. Ein besonderer Dank gilt auch dem Arbeitskreis Doye, namentlich Herrn Prof. Dr. Sven Doye, Herrn Dr. Igor Bytschkov, Herrn Dipl.-Chem. Holger Siebeneicher, Herrn Dipl.-Chem. Andreas Heutling und Frau Dipl.-Chem. Frauke Pohlki, für die stets gute Zusammenarbeit, die fruchtvollen Diskussionen und ein herzliches Arbeitsklima. Ein ganz besonderer Dank gilt den vielen F-PraktikantInnen und Schwerpunkt-praktikantInnen.

Den Mitarbeitern der spektroskopischen Abteilung des Instituts für Organische Chemie danke ich für die Aufnahme der IR-, NMR- und MS-Spektren, insbesondere Herrn Dr. E. Hofer, Frau D. Körtje, Frau M. Rettstadt, Herrn J. Küster, Frau C. Bartecko und Herrn R. Nöthel für die schnelle Messung oxidationsempfindlicher Substanzen. Ein besonderer Dank geht an Herrn D. Herre und Herrn J. Küster für die Hilfe bei allen technischen Problemen.

Herrn Dr. R. Wartchow danke ich für die Anfertigung aller Kristallstrukturanalysen.

Frau A. Kandil danke ich besonders für die Hilfe bei organisatorischen Problemen.

Ein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Ikariya (Tokyo Institute of Technology) für die Bereitstellung diverser chiraler Ruthenium- bzw. Rhodium-Katalysatoren.

Nicht vergessen möchte ich, allen Mitgliedern der Arbeitskreise von Prof. Dr. H. Duddeck, Prof. H.M.R. Hoffmann, PhD, DSc, Prof. Dr. Dr. h.c. E. Winterfeldt, Dr. G.

Dräger, Prof. Dr. A. Kirschning und Prof. Dr. M. Kalesse für ihre Unterstützung zu danken.

Ein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Stauffenberg von der Firma CEM für die zeitweise Bereitstellung und Hilfe bei der Inbetriebnahme eines Monomode-Mikrowellengerätes der Baureihe Discovery.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) gilt mein besonderer Dank für die Vergabe einer Stelle als wissenschaftlicher Mitarbeiter im Rahmen eines DFG-Projekts.

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
APT	Attached Proton Test
arom.	aromatisch
ATR	Attenuated Total Reflection
ax	axial
Äq.	Äquivalent
ber.	berechnet
Bn	Benzyl
br	breit
Bu	Butyl
BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
^t Bu	<i>tertiär</i> -Butyl
bzw.	beziehungsweise
Bz	Benzoyl
ca.	circa
¹³ C-NMR	¹³ C Nuclear Magnetic Resonance
<i>c</i>	Konzentration (bei der Messung der opt. Rotation in g/100 mL)
Cy	Cyclohexyl
CV	Cyclovoltammetrie
Cp	Cyclopentadienyl C ₅ H ₅
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl C ₅ Me ₅
d	Duplett (im NMR-Spektrum)
DE	Diethylether
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
DFT	Density Functional Theory
d.h.	das heißt
δ	chemische Verschiebung
EE	Essigester
Et	Ethyl
FAB	Fast Atom Bombardment

<i>F</i>	Faraday-Konstante
GC	Gaschromatographie
gef.	gefunden
ges.	gesättigt
h	Stunde
¹ H-NMR	¹ H Nuclear Magnetic Resonance
HRMS	High Resolution Mass Spectrometry
Hz	Hertz
i.A.	im Allgemeinen
IR	Infrarotspektroskopie
ⁱ Pr	Isopropyl
<i>J</i>	Kopplungskonstante
L	Ligand
m	Multiplett (im NMR-Spektrum)
M ⁺	Molekülion (im MS-Spektrum)
Me	Methyl
mL	Milliliter
min	Minute
mmol	Millimol
MS	Massenspektrometrie
MW	Mikrowelle, Mikrowellenstrahlung
<i>m/z</i>	Masse/Ladungs-Verhältnis (im MS-Spektrum)
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl (im IR-Spektrum)
o.	oder
Ph	Phenyl
PE	Petrolether
ppm	parts per million (im NMR-Spektrum)
RCM	Ring closing metathesis
ROMP	Ring opening metathesis
R	organischer Rest
s	stark (im IR-Spektrum)
s	Singulett (im NMR-Spektrum)
s.	siehe

Smp.	Schmelzpunkt
s.u.	siehe unten
<i>T</i>	Temperatur
t	Triplett (im NMR-Spektrum)
Tab.	Tabelle
TBME	<i>tert</i> -Butylmethylether
THF	Tetrahydrofuran
u.a.	unter anderem
vgl.	vergleiche
w	schwach (im IR-Spektrum)
wss.	wässrig
z. B.	zum Beispiel
Zers.	Zersetzung

Inhaltsverzeichnis

A	Einleitung	1
B	Hauptteil	13
1.	Darstellung der Ausgangsmaterialien.....	13
1.1	Darstellung von Tricarbonyl(η^6 -indan-1,3-dion)chrom(0) (37) und Tricarbonyl(η^6 -ninhydrin)chrom(0) (38).....	13
1.2	Darstellung von Indan-1,2-dion (53), 2,2-Dimethoxy-indan-1-on (54) und <i>rac</i> - 2,2-Dimethoxy-indan-1-ol (<i>rac</i> -55).....	14
1.3	Darstellung des Ruthenium-Komplexes 57.....	15
1.4	Darstellung von <i>O</i> -Acetyl-(<i>S</i>)-mandelsäure [(<i>S</i>)-59].....	15
1.5	Darstellung von 3,3-Dimethylindan-1-on (61).....	16
1.6	Darstellung von <i>N</i> -Methylisatin (62).....	16
2.	Reaktionen von Tricarbonyl(η^6 -indan-1,3-dion)chrom(0).....	17
2.1	Einführung.....	17
2.2	Knoevenagel-Kondensation von Tricarbonyl(η^6 -Indan-1,3-dion)chrom(0).....	18
2.3	Knoevenagel-Kondensation von Tricarbonyl(η^6 -indan-1,3-dion)- chrom(0) (37) mit Tricarbonyl(η^6 -isatin)chrom(0) (38).....	21
2.4	Versuche zur Darstellung von Dialkenyl-Derivaten von von Tricarbonyl(η^6 - indan-1,3-dion)chrom(0) und anschließender metallkatalysierter Metathese- Reaktion.....	26
2.5	Versuche zur Dehydratisierung von Tricarbonyl(η^6 -ninhydrin)chrom(0) (38) zu Tricarbonyl(η^6 -indan-1,2,3-trion)chrom(0) (39).....	30
3.	Darstellung von enantiomerenreinem Tricarbonyl(η^6 -indan-1,2-dion)- chrom(0) (35).....	33
3.1	Einführung.....	33
3.2	Darstellung von enantiomerenreinem 2,2-Dimethoxyindan-1-ol (55).....	34
3.2.2	Racematspaltung von 2,2-Dimethoxyindan-1-ol (55) durch Veresterung mit (<i>S</i>)- <i>O</i> -Acetylmandelsäure.....	39
3.3	Darstellung von (–)- <i>pR</i> -Tricarbonyl(η^6 -indan-1,2-dion)chrom(0).....	40

4.	Reaktionen von Tricarbonyl(η^6 -indan-1,2-dion)chrom(0).....	45
4.1	Versuche zur dianionischen Oxy-Cope-Umlagerung von Tricarbonyl(η^6 -indan-1,2-dion)chrom(0)	45
4.2	Versuche zur Synthese von Spirobenzylisochinolin-Komplexen : Ein Weg zu enantiomerenreinen Spirobenzylisochinolin-Alkaloiden.....	66
5.	Darstellung von <i>rac</i> -Tricarbonyl(η^6 -3,3-dimethylindan-1,2-dion)- chrom(0) (<i>rac</i> -173)	69
5.1	Einführung	69
5.2	Darstellung von <i>rac</i> -Tricarbonyl(η^6 -3,3-dimethylindan-1,2-dion)- chrom(0) (<i>rac</i> - 173)	70
5.3	Synthese von Liganden für die Darstellung von enantiomerenreinem Tricarbonyl(η^6 -3,3-dimethylindan-1,2-dion)chrom(0) (173)	86
6.	Reaktionen von <i>rac</i> -Tricarbonyl(η^6 -3,3-dimethylindan-1,2-dion)- chrom(0) (<i>rac</i> -173)	89
6.1	Dianionische Oxy-Cope-Umlagerungen mit <i>rac</i> -Tricarbonyl(η^6 -3,3- dimethylindan-1,2-dion)chrom(0) (<i>rac</i> -173).....	89
7.	Darstellung <i>rac</i> -Tricarbonyl(η^6 - <i>N</i> -methylisatin)chrom(0) (<i>rac</i> -271).....	102
7.1	Einführung	102
7.2	Darstellung von Tricarbonyl(η^6 - <i>N</i> -methylisatin)chrom(0) (<i>rac</i> -271).....	110
8.	Reaktionen von Tricarbonyl(η^6 - <i>N</i> -methylisatin)chrom(0) (<i>rac</i> -271).....	114
8.1	Additionsreaktionen von Kohlenstoffnucleophilen / Dianionische Oxy-Cope-Reaktionen	114
9	Versuche zur Darstellung von enantiomerenreinem Tricarbonyl(η^6 - <i>N</i> - methylisatin)chrom(0) (271).....	119
10.	Beschleunigung von Reaktionen durch Mikrowellen : Komplexierung	120
10.1.	Generelle Prinzipien der Mikrowellensynthese	120
10.2	Mikrowellenbeschleunigte Reaktionen von Metallcarbonylen M(CO) ₆ (M = Cr, Mo, W)	125

11.	Isochromanon-Komplexe	128
11.1	Einführung	128
11.2	Reaktion von lithiierten Phosphanen mit Tricarbonylchrom(η^6 -benzocyclobutenon)chrom (0) unter folgender Reaktion mit Aldehyden : Ein Weg zur Darstellung von enantiomerenreinen Isochromanonen	134
C	Zusammenfassung und Ausblick	139
D	Experimenteller Teil	153
1	Allgemeines	153
2.	Reaktionen Tricarbonyl(η^6 -Indan-1,3-dion)chrom(0) (37)	155
2.1	Knoevenagel-Kondensation von Tricarbonyl(η^6 -Indan-1,3-dion)-chrom(0) (37) mit aromatischen Aldehyden.....	155
2.2	Versuche zur Dehydratisierung von Tricarbonyl(η^6 -ninhydrin)-chrom(0) (38) zu Tricarbonyl(η^6 -indantrion)chrom(0) (39)	156
3.	Darstellung von enantiomerenreinem Tricarbonyl(η^6 -indan-1,2-dion)-chrom(0) (35).....	157
3.1	Transferhydrierung von 2,2-Dimethoxyindan-1-on (54) mit chiralen Ruthenium-Katalysatoren (nach Noyori)	157
3.2	Racematspaltung von 2,2-Dimethoxyindan-1-ol (55) durch Veresterung mit (<i>S</i>)-O-Acetylmandelsäure und anschließende Komplexierung	158
3.3	Darstellung von Tricarbonyl(η^6 -2,2-dimethoxyindan-1 <i>R</i> -ol)chrom(0).....	160
4.	Reaktionen von Tricarbonyl(η^6 -indan-1,2-dion)chrom(0) (35)	164
4.1	Versuche zur dianionischen Oxy-Cope-Umlagerung von Tricarbonyl-(η^6 -indan-1,2-dion)chrom(0) durch Reaktion mit Vinylolithiumreagentien.....	164
4.2	Synthese von Spirobenzylisochinolin-Komplexen : Ein Weg zu enantiomerenreinen Spirobenzylisochinolin-Alkaloiden	166
5.	Darstellung von <i>rac</i> -Tricarbonyl(η^6 -3,3-dimethylindan-1,2-dion)chrom(0) ...	168
5.1	3,3-Dimethyl-indan-1-on-2-oxim (188)	168
5.2	3,3-Dimethyl-1,2-indandion (181).....	168
5.3	1,1-Dimethoxy-3,3-dimethylindan-2-on (194).....	169

5.4	<i>rac</i> -1,1-Dimethoxy-3,3-dimethyl-2-indanol (<i>rac</i> -195)	170
5.5	<i>rac</i> -Tricarbonyl(η^6 -1,1-dimethoxy-3,3-dimethyl-2-indanol)- chrom(0) (<i>rac</i> -196).....	171
5.6	1-Ethylendioxy-3,3-dimethylindan-2-on (202) und 1,2-Bis(ethylendioxy)- 3,3-dimethylindan (203)	173
5.7	<i>rac</i> -Tricarbonyl(η^6 -1-ethylendioxy-3,3-dimethylindan-2-on)- chrom(0) (<i>rac</i> -204)	174
5.8	<i>rac</i> -Tricarbonyl(η^6 -1,2-bis(ethylendioxy)-3,3-dimethylindan)- chrom(0) (<i>rac</i> -205)	176
5.9	<i>rac</i> -Tricarbonyl(η^6 -3,3-dimethylindan-1-on-2-ol)chrom(0) (<i>rac</i> -197).....	177
5.10	<i>rac</i> -Tricarbonyl(η^6 -3,3-dimethylindan-1,2-dion)chrom(0) (<i>rac</i> -173).....	178
5.11	<i>rac</i> -Tricarbonyl(η^6 -3,3-dimethylindan-1,2-dion)chrom(0) (<i>rac</i> -151) durch Deacetalisierung mit 50 % wss. HBF ₄	179
5.12	(+)-3,3-Dimethylindan-1-ol-2-on [(+)-(1 <i>S</i>)-211]	179
6.	Reaktionen von <i>rac</i> -Tricarbonyl(η^6 -3,3-dimethylindan-1,2-dion)- chrom(0) (<i>rac</i> -173)	181
6.1	Dianionische Oxy-Cope-Umlagerungen mit <i>rac</i> -Tricarbonyl(η^6 -3,3- dimethylindan-1,2-dion)chrom(0) (<i>rac</i> -173).....	181
7.	Darstellung <i>rac</i> -Tricarbonyl(η^6 - <i>N</i> -methylisatin)chrom(0).....	186
7.1	3,3-Dimethoxy- <i>N</i> -methyl-2,3-dihydroindol-2-on (272).....	186
7.2	3-(9 <i>S</i> -Isopropyl-oxazolidinyl)-1-methyl-2,3-dihydroindol-2-on (291).....	187
7.3	Tricarbonyl(η^6 -3,3-dimethoxy- <i>N</i> -methyl-2,3-dihydroindol-2-on)- chrom(0) (<i>rac</i> -273)	188
7.4	Tricarbonyl(η^6 -3,3-Dimethoxy- <i>N</i> -methyl-2,3-dihydroindol-2-on)- chrom(0) (<i>rac</i> -273). Komplexierung mit Kündig-Reagenz.....	189
7.5	Tricarbonyl(η^6 - <i>N</i> -methylisatin)chrom(0) (<i>rac</i> -271).....	189
8.	Reaktionen von Tricarbonyl(η^6 - <i>N</i> -methylisatin)chrom(0) (<i>rac</i> -271)	191
8.1	Additionsreaktionen von Kohlenstoffnucleophilen / Dianionische Oxy-Cope-Reaktionen	191
9.	Beschleunigung von Reaktionen durch Mikrowellen : Komplexierung.....	194

9.1	<i>rac</i> -Tricarbonyl(η^6 -1-ethylendioxy-3,3-dimethylindan-2-on)- chrom(0) (<i>rac</i> -204)	196
9.2	Tricarbonyl-(η^6 -Naphthalin)chrom(0) (199)	196
10.	Isochromanon-Komplexe	198
10.1	Umsetzung von <i>rac</i> -296 mit lithiierten Phosphanen	198
E	Literaturangaben	202
	Lebenslauf	210

A Einleitung

Die Substanzklasse der Halbsandwich-Komplexe der sechsten Gruppe des Periodensystems, als deren erster Vertreter das (η^6 -Benzol)tricarbonylchrom(0) im Jahr 1957 von FISCHER et al. dargestellt wurde,^[1] zeigt gegenüber den entsprechenden unkomplexierten Ligandensystemen eine deutlich veränderte Reaktivität, welche durch das von SEMMELHACK eingeführte Schema (Abb. 1) dargestellt wird.^[2]

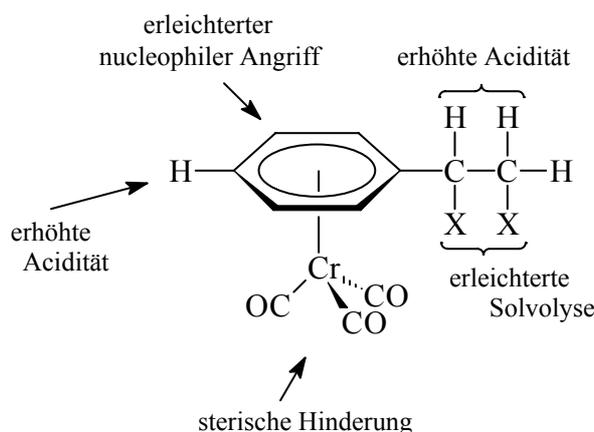


Abb. 1: Reaktivität von (η^6 -Aren)tricarbonylchrom(0)-Komplexen nach SEMMELHACK^[2]

Die Koordination des Arenliganden an das Tricarbonylchrom(0)-Fragment, das einen Elektronenacceptor mit der vergleichbaren Stärke eines *para*-Nitrosubstituenten darstellt, führt zur Bevorzugung von nucleophilen Substitutionen am aromatischen Ringsystem, da dieses aufgrund seiner geringeren Elektronendichte besser als das unkomplexierte Aren in der Lage ist, eine negative Ladung zu stabilisieren. Weiterhin zeichnet sich das komplexierte Ligandensystem sowohl durch eine höhere Acidität der Ringprotonen als auch der Protonen in benzyliker Position aus.

Zusätzlich zu den elektronischen Einflüssen schirmt das sterisch anspruchsvolle Tricarbonylchrom(0)-Fragment eine Seite des Aren-Liganden ab, so dass Reaktionspartner den Aren-Liganden fast ausschließlich von der dem Chromatom abgewandten Seite her angreifen. Diese Abschirmung führt dazu, daß Reaktionen am komplexierten Ligandensystem häufig mit hoher Stereoselektivität ablaufen.

Eine wichtige Eigenschaft der Arentricarbonylchrom(0)-Komplexe ist der Verlust der σ -Symmetrieebene des aromatischen Systems.^[3] Aus prochiralen Aromaten erhält man so durch Anlagerung des Tricarbonylchrom(0)-Fragments planar-chirale Verbindungen.

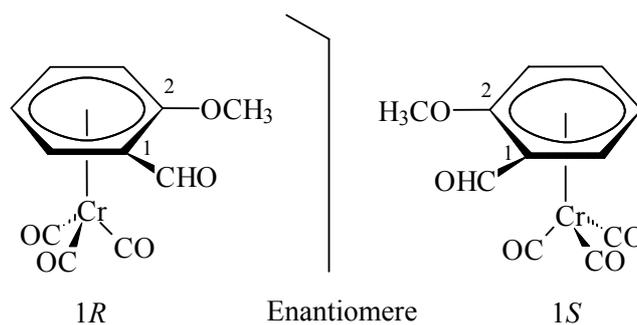


Abb. 2: Planare Chiralität von Tricarbonyl(η^6 -2-methoxybenzaldehyd)chrom(0).^[3]

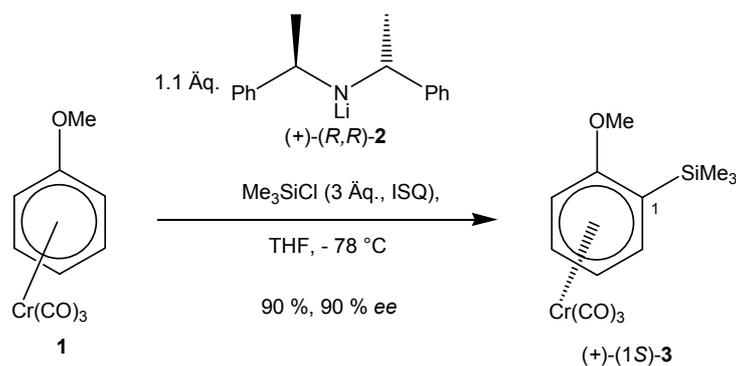
Diese planare Chiralität kann mit Hilfe der erweiterten CIP-Nomenklatur beschrieben werden. Durch gedankliche Verbindung des Chromatoms mit jedem der sechs Ringatome lassen sich die Sequenzregeln eindeutig anwenden. Dabei ist es ausreichend, wenn lediglich die absolute Konfiguration an C-1 angegeben wird.

Allgemein gebräuchliche Methoden zur Darstellung enantiomerenreiner planar-chiraler π -Komplexe basieren auf der klassischen Racematspaltung oder der asymmetrischen Synthese.

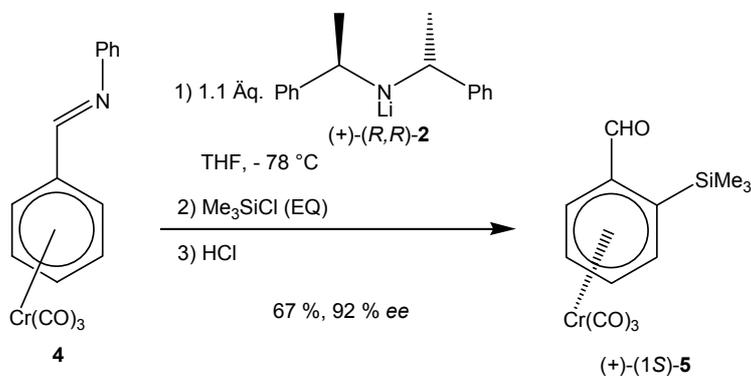
Eine heutzutage weit verbreitete Route zur Darstellung enantiomerenreiner Tricarbonylchrom-Komplexe ist die Verwendung chiraler nicht-nucleophiler Stickstoffbasen nach SIMPKINS zur Differenzierung enantiotoper Protonen achiraler Tricarbonylchrom-Aren-Komplexe.^[4-6]

Eine von SIMPKINS gefundene Methode zur asymmetrischen Deprotonierung von η^6 -Anisol-tricarbonylchrom(0)^[3] wurde von KÜNDIG durch die Verwendung der ISQ-Methode (in situ quenching) optimiert.^[7] ISQ heißt nichts anderes, als dass die Base und das Elektrophil (hier Trimethylsilylchlorid) vorgelegt werden und dann das Edukt (hier der Anisol-Komplex) langsam hinzu gegeben wird. Dieses verhindert eine teilweise Racemisierung des gebildeten anionischen Komplexes. Das Gegenteil zur ISQ-Methode wäre die EQ-Methode (external quench), bei der das Elektrophil nach der Deprotonierung zugegeben wird.

Bei der Deprotonierung und Silylierung (ISQ-Methode) von η^6 -Anisol-tricarbonylchrom(0) (**1**) mit der chiralen Base (+)-(R,R)-**2** in THF bei -78 °C erhielt KÜNDIG den planar chiralen Komplex (+)-(1S)-**3** in 90 % Ausbeute und 90 % *ee*.

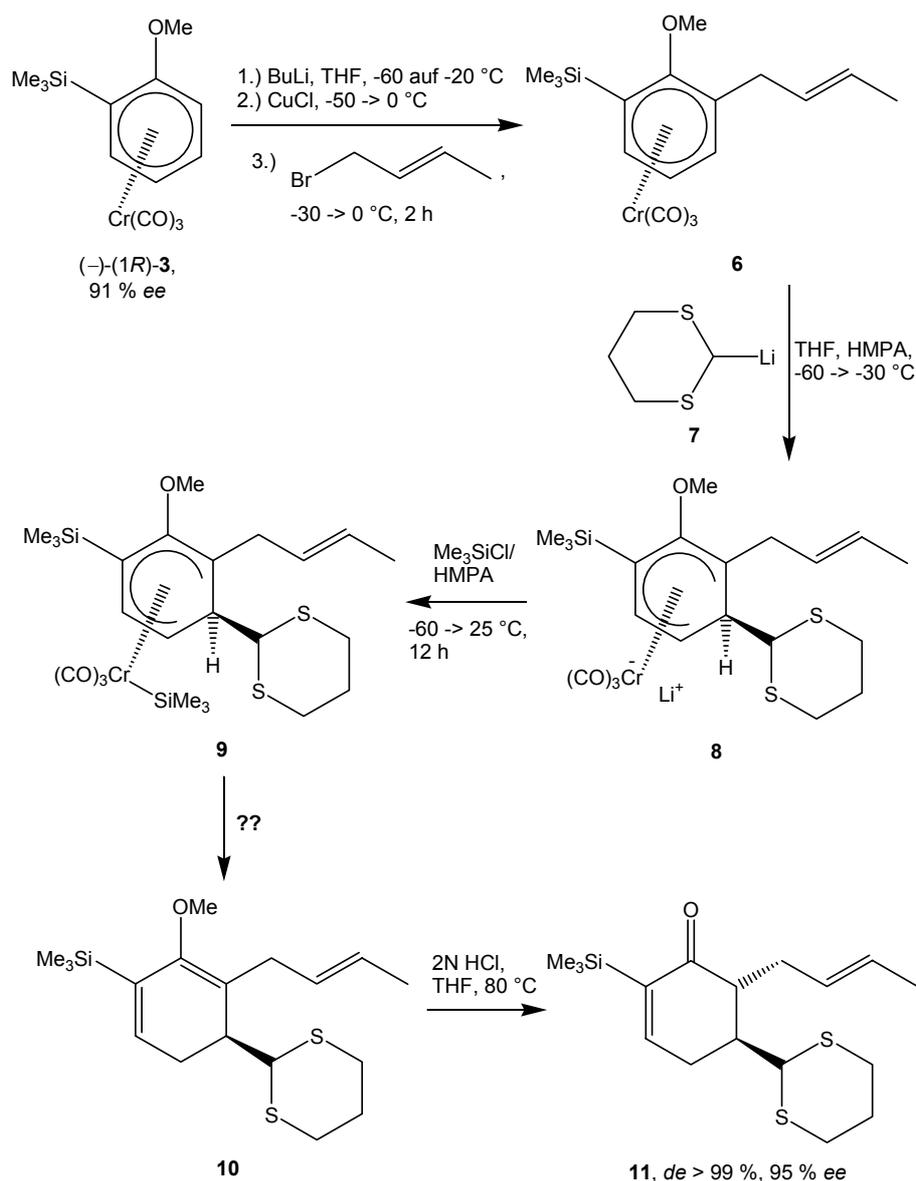


Bei der Synthese planar chiraler substituierter Benzaldehyd-Komplexe wurde von KÜNDIG entdeckt, daß die besten Ergebnisse durch die Deprotonierung von Benzaldehyd-Iminen, speziell des Imins mit Anilin, erhalten werden.^[7]

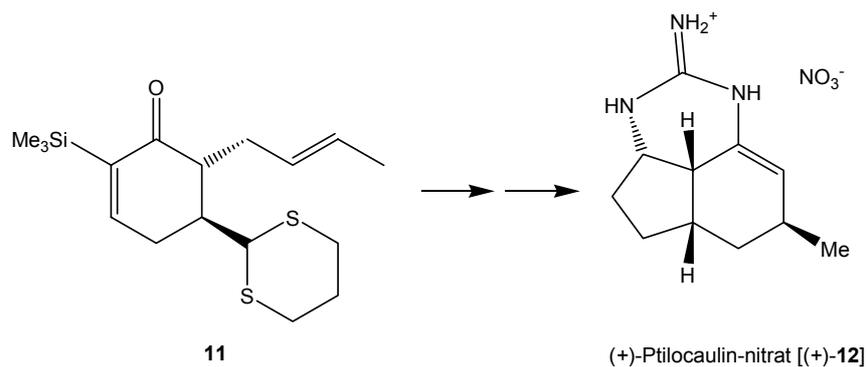


Bei der Deprotonierung des Imins **4** mit der chiralen Base (+)-(R,R)-**2** in THF bei -78 °C, anschließender Reaktion mit Trimethylsilylchlorid (EQ-Methode) und Rückgewinnung des Aldehyds durch Hydrolyse mit HCl wurde in 67 % Ausbeute und 92 % ee der planar chirale substituierte Benzaldehyd-Komplex (+)-(1S)-**5** erhalten. Die direkte *ortho*-Deprotonierung des Aldehyd-Komplexes oder dessen Acetals lieferte deutlich schlechtere Enantiomerenüberschüsse. Der Grund scheint die stärkere Chelatisierung des Lithium-Kations durch das Imin-Stickstoffatom zu sein, wobei eine der beiden enantiotopen *ortho*-Positionen des Aromaten einen sterisch günstigeren Übergangszustand erzeugt. Durch die stärkere Chelatisierung racemisiert das gebildete aromatische Anion nicht und es kann die EQ-Methode verwendet werden.

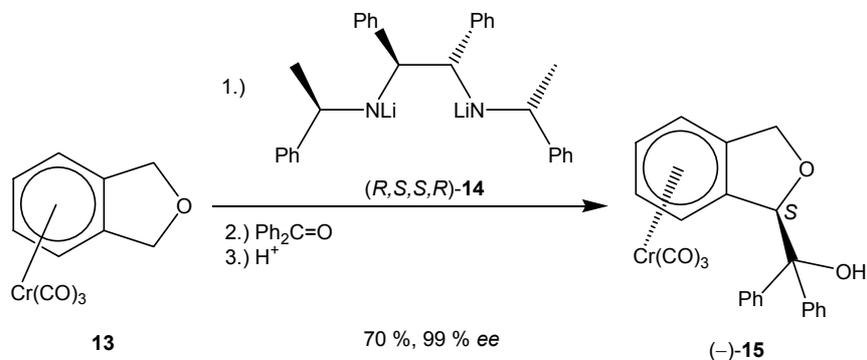
Eine von SCHMALZ vorgestellte Totalsynthese von (+)-Ptilocaulin-Nitrat, eines antimikrobiellen und cytotoxischen Metabolits eines karibischen Schwamms, geht von (-)-(1R)-**3** aus. Dabei wurde zunächst die Vorstufe **11** dargestellt.^[8]



Zuerst wurde (-)-(1R)-3 mit BuLi in *ortho*-Stellung deprotoniert, mit CuCl in die kupferorganische Verbindung überführt und dann mit Crotylbromid gekuppelt. Mit dem lithiierten Dithian 7 erfolgte dann an der sterisch weniger gehinderten *meta*-Position eine stereospezifische *anti*-Addition an den komplexierten Aromaten. Der η^5 -Komplex 8 reagiert dann nach Umsetzung mit Me₃SiCl in Anwesenheit von HMPA vermutlich zum silylierten η^5 -Komplex 9. Die Entstehung des Enolethers 10 erfolgte ohne Racemisierung nach einem bisher ungeklärten Mechanismus, funktioniert aber auch mit anderen Resten als dem Crotylrest in 6 (z.B. Me). Durch saure Hydrolyse des Enolethers 10 bei 80 °C entsteht das thermodynamisch stabilere Cyclohexenon 11 als ein einziges Diastereomer mit 95 % ee. Die Gesamtausbeute an 11 ausgehend von 6 betrug 53 %. Die über den chiralen Anisol-Komplex (-)-(1R)-3 aufgebaute Vorstufe 11 wurde dann in mehreren Schritten in (+)-Ptilocaulin-Nitrat [(+)-12] transformiert.



Eine weitere synthetisch wertvolle Eigenschaft von Tricarbonylchrom(0)-Aren-Komplexen ist, daß dort benzyliche CH₂-Gruppen diastereotope Protonen besitzen. Mit Basen wie z.B. LDA lässt sich durch die sterische Abschirmung des Tricarbonylchrom(0)-Fragments ausschließlich das *exo*-ständige Proton der benzylichen Position deprotonieren. Mit chiralen Stickstoff-Basen nach SIMPKINS wie z.B. (*R,S,S,R*)-**14** verläuft die Sequenz aus benzylicher Deprotonierung des Arylether-Komplexes **13** unter anschließender Reaktion mit Benzophenon und wässriger Aufarbeitung regio-, diastereo- und enantioselektiv das Produkt (*-*)-**15** :

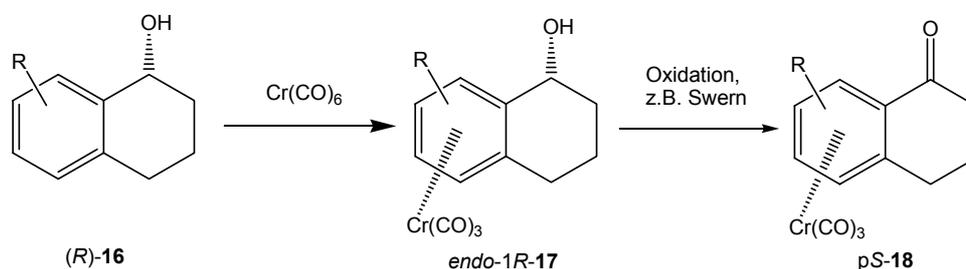


Da diese Methode auf das Vorliegen benzylicher Protonen beschränkt ist, gibt es einen anderen Weg zur Synthese enantiomerenreiner Komplexe.

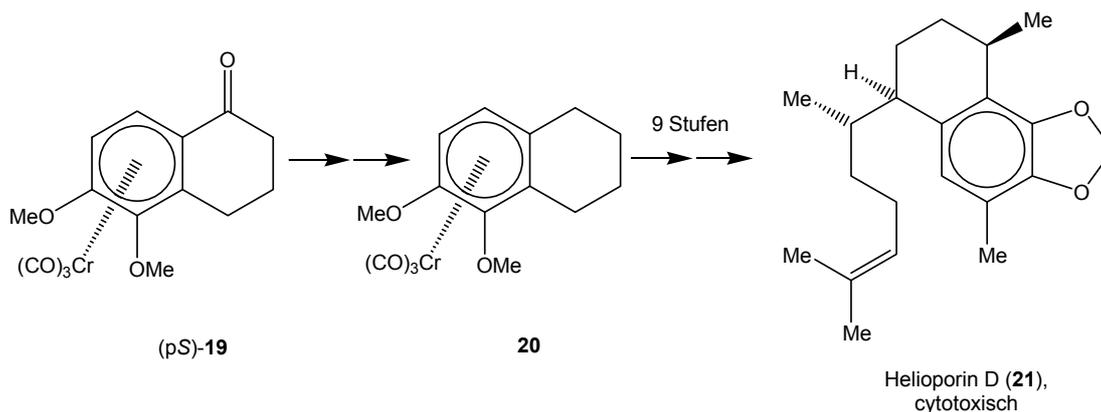
Durch diastereoselektive Komplexierung enantiomerenreiner Ligandensysteme lässt sich das Tricarbonylchrom(0)-Fragment als temporäres Chiralitätselement zur Steuerung enantioselektiver Reaktionen nutzen und danach, je nach Bedarf, wieder durch Dekomplexierung entfernen.

Eine von SCHMALZ eingeführte Methode zur Darstellung enantiomerenreiner substituierter 1-Tetralon-Komplexe ist die Komplexierung der enantiomerenreinen 1-Tetralol-Derivate, wobei durch eine Präkomplexierung der Hydroxygruppe

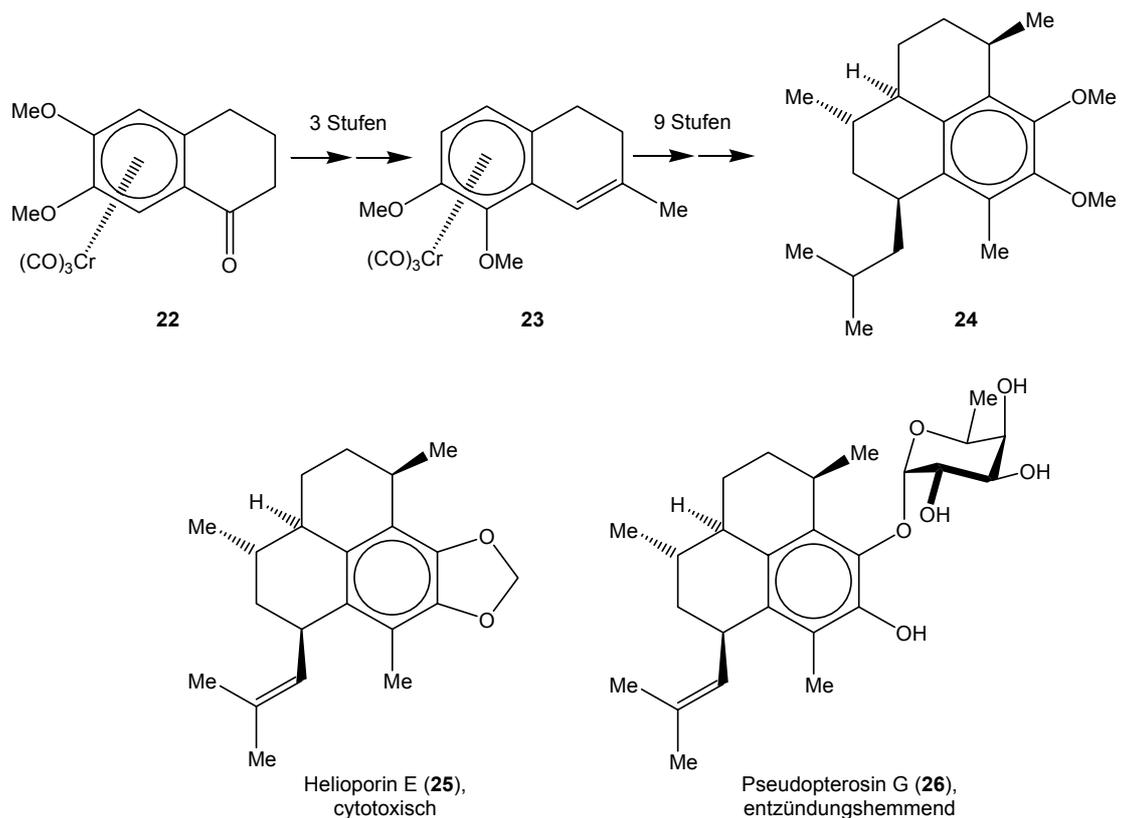
hauptsächlich *endo*-Komplexe wie *endo-1R-17* erhalten werden, d.h. die Hydroxygruppe steht zur Seite des Tricarbonylchrom(0)-Fragments hin.



Eine von SCHMALZ veröffentlichten Totalsynthese von Heliopodin D (**21**), bei der Tricarbonyl(η^6 -5,6-dimethoxy-1-tetralon)chrom(0) (**19**) als chiraler Synthesebaustein verwendet wird, basiert auf der deutlichen Veränderung der chemischen Reaktivität des Ligandensystems unter dem Einfluss des Tricarbonylchrom(0)-Fragments.^[9]

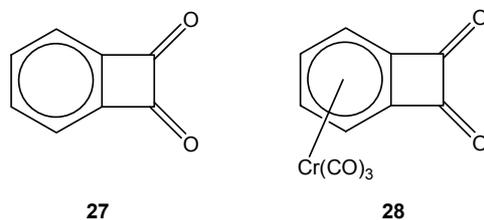


Eine weitere von SCHMALZ veröffentlichten Totalsynthese geht von Tricarbonyl(η^6 -4,5-dimethoxy-1-tetralon)chrom(0) (**22**) als chiralen Baustein aus und führt zu der zu Heliopodin E (**25**) und Pseudopterosin G (**26**) anlogen Verbindung **24**.^[10]

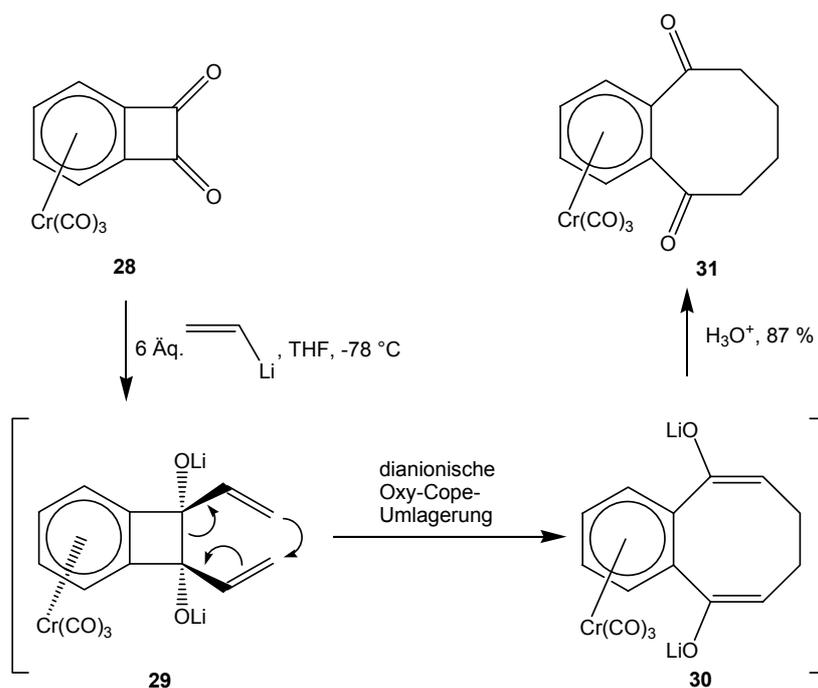


Die Dekomplexierung von (η^6 -Aren)tricarbonylchrom(0)-Komplexen zur Gewinnung der Ligandensysteme stellt gerade bei der Synthese komplexer Naturstoffen den letzten wichtigen Reaktionsschritt dar. Er lässt sich oxidativ mit Ce(IV), I₂ oder dem einfachen Aussetzen an Luftsauerstoff und Sonnenlicht meist quantitativ erreichen. Sollten sich neben dem Tricarbonylchrom(0)-Fragment weitere oxidations- oder photolabile funktionelle Gruppen im Ligandensystem befinden, kann mit Dimethyldioxiran auf besonders schonende Weise dekomplexiert werden. Um Chrom in der Oxidationsstufe null zu erhalten, was sowohl ökologisch als auch ökonomisch sinnvoll ist, lässt sich die Dekomplexierung auch mittels Ligandenaustausch unter hohem CO-Druck oder durch Erhitzen des Komplexes in siedendem Pyridin durchführen. Dabei werden neben den dekomplexierten organischen Liganden Hexacarbonylchrom(0) bzw. Tricarbonyl-trispyridinchrom(0) gebildet, die als Komplexbildungsreagenzien wiederverwendet werden können.

Das Gebiet der Vierring-anellierten (η^6 -Aren)tricarbonylchrom(0)-Komplexe stellt interessantes Forschungsgebiet dar. Besonders das Tricarbonyl(η^6 -1,2-dioxobenzocyclobuten)chrom(0) (**8**) kann einige synthetisch wertvolle Reaktionen eingehen.



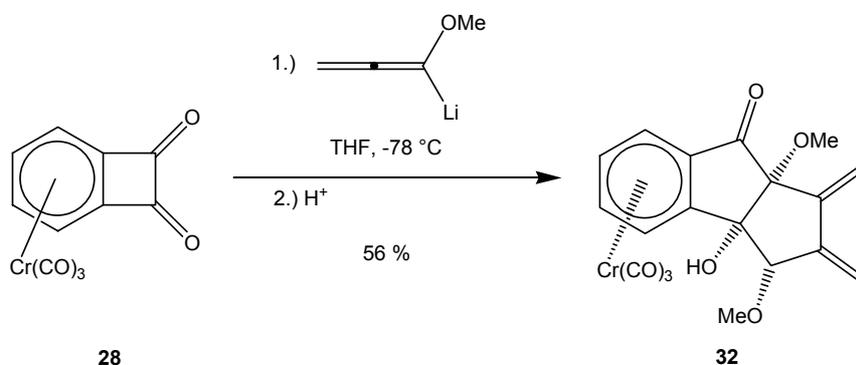
Die Addition von Vinylolithium an **28** führte zu einem überraschenden Ergebnis. BRANDS, BUTENSCHÖN et al. erhielten nicht den zweifachen Allylalkohol-Komplex, sondern das durch doppelt anionische Oxy-Cope-Umlagerung gebildete (η^6 -Benzocycloocten-5,10-dion)tricarbonylchrom(0) (**31**).^[11,12]



Die milden Bedingungen dieser Umlagerung lassen sich einerseits durch die günstige synperiplanare Anordnung der Vinylgruppen im Di-*endo*-diolat und andererseits durch den Verlust an Ringspannung beim Übergang vom Vier- zum Achtring erklären. Der Einfluss des Tricarbonylchrom(0)-Fragments auf diese Reaktionsfolge ist offensichtlich. Zum einen wird durch Erhöhung der Elektrophilie der Carbonylkohlenstoffatome die zweifache Addition von Vinylolithium begünstigt, und

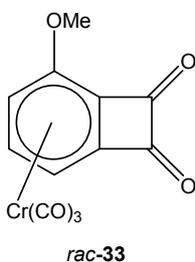
zum anderen gelangen die beiden Vinylgruppen nur durch die sterische Abschirmung einer Seite des Ligandensystems diastereoselektiv in die für die Umlagerung wichtige synperiplanare Anordnung.

Die Übertragung dieser Umlagerung von Vinylolithium-Verbindungen auf Allenyllithium-Verbindungen gelang VOIGT mit der zweifachen Addition von 1-Lithio-1-methoxyallen an **28**.^[13,14] Dabei wurde allerdings nicht das Achtringprodukt, sondern das Produkt einer sich der Umlagerung direkt anschließenden intramolekularen Aldolreaktion isoliert. Das tricyclische Produkt **32** weist eine konfigurativ stabile, cisoide Dienstruktur auf, die erfolgreich in Diels-Alder Reaktionen umgesetzt werden konnte.^[13,14]

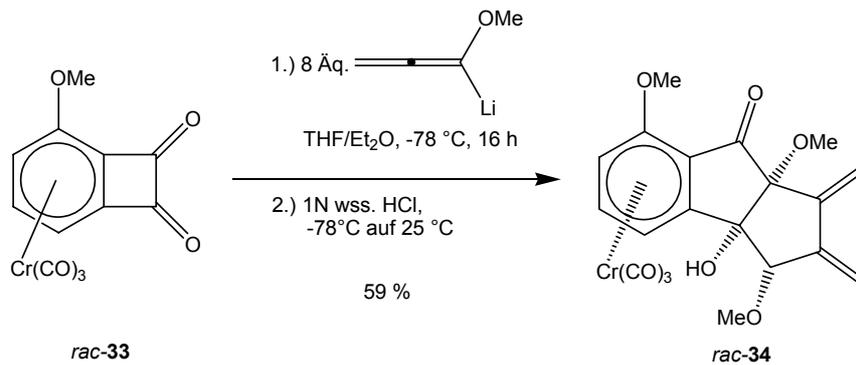


Ein Problem dieser Reaktionen von **28** ist, daß dieses aufgrund seiner Symmetrie bzw. der fehlenden chiralen Information bisher immer zu racemischen Gemischen von Produkten wie **32** führt.

Analoge Reaktionen wurden von DONGOL mit dem am Aromaten Methoxy-substituierten, planar chiralen, Komplex *rac*-**33** durchgeführt.



Die Reaktion von *rac*-Tricarbonyl(η^6 -3-methoxybenzocyclobutendion)chrom(0) (*rac*-**33**) mit lithiertem 1-Methoxyallen in THF/Et₂O bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ für 16 h lieferte nach Hydrolyse das Umlagerungsprodukt *rac*-**34** als ein einziges Diastereomer (*de* > 95 %) in 59 % Ausbeute.^[15]



Eine wichtige Aufgabe während der Anfertigung dieser Arbeit ist die Darstellung von enantiomerenreinem Tricarbonyl(η^6 -indan-1,2-dion)chrom(0) (**35**), dem nächst höheren homologen des (η^6 -Benzocyclobutendion)tricarbonylchrom(0), welches in racemischer Form von LEINWEBER synthetisiert wurde.^[16] Das Molekül besitzt planare Chiralität und es lassen sich zwei Enantiomere *pR-35* und *pS-35* (das kleine p steht für planar, Abb. 3) darstellen.

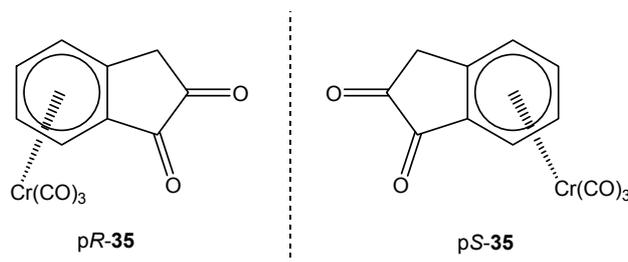
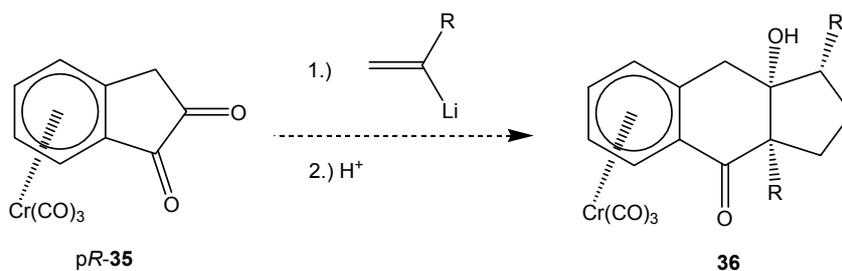
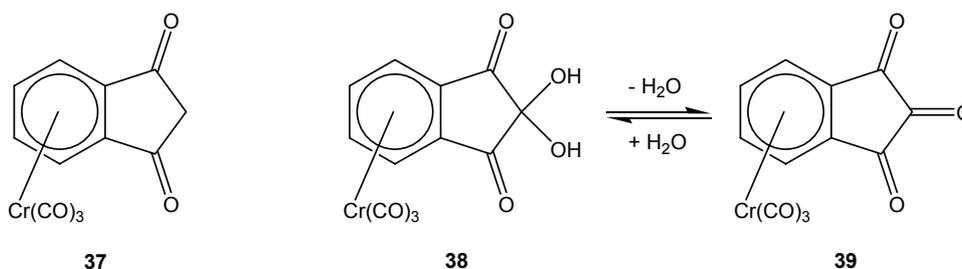


Abb. 3: Enantiomere von **35**

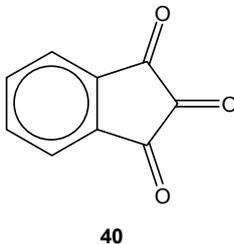
Diese Verbindung soll dann, zunächst in racemischer Form, in einer dianionischen Oxy-Cope-Umlagerung eingesetzt werden. Dabei sollte der enantiomerenreine Komplex ein ebenfalls enantio- und bestenfalls diastereomerenreines Umlagerungsprodukt wie z.B. **36** liefern.



Ebenfalls großes Interesse erregen die anderen Isomere des Indanons, namentlich Tricarbonyl(η^6 -indan-1,3-dion)chrom(0) (**37**), Tricarbonyl(η^6 -ninhydrin)chrom(0) (**38**) und Tricarbonyl(η^6 -indan-1,2,3-trion)chrom(0) (**39**). Die Verbindungen **37** und **38** wurden von LEINWEBER dargestellt. Das Trion **39** konnte bisher nur im Gleichgewicht mit dem Ninhydrin-Komplex **38** beobachtet werden.



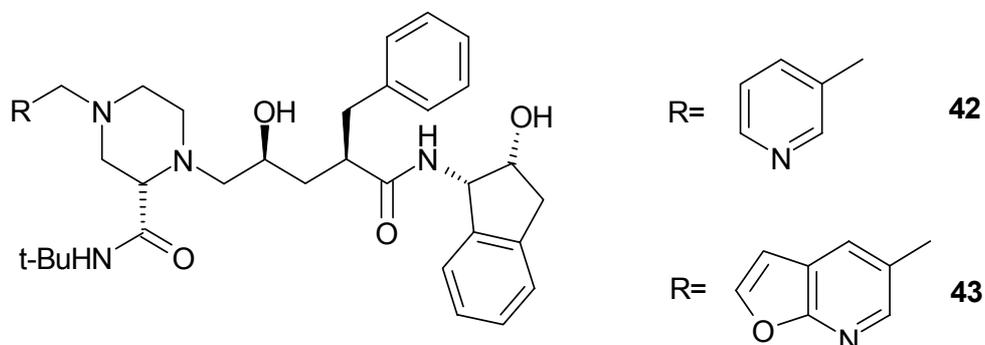
Das Indan-1,2,3-trion (**40**) zeigt deutlich andere chemische Eigenschaften. Wie alle 1,2,3-Tricarbonylverbindungen zeichnet sich **40** durch eine extrem hohe Elektrophilie der mittleren Carbonylgruppe aus.



Derartige Systeme addieren daher sehr leicht Wasser unter Bildung stabiler Hydrate, um dieser besonderen strukturellen Situation auszuweichen. Ninhydrin (**41**) als analytisches Nachweisreagenz für Aminosäuren ist heutzutage jedem Chemiker bekannt. Der Trion-Komplex **39** sollte sich folglich durch die Dehydratisierung von **38** darstellen lassen.

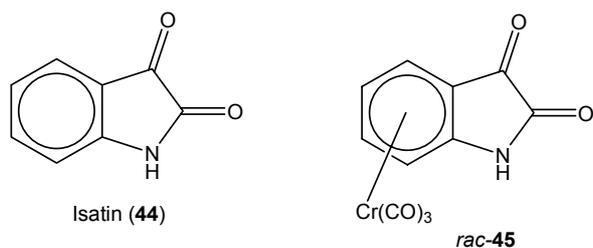
Die Darstellung von Tricarbonyl(η^6 -indan-1,2,3-trion)chrom(0) (**39**) ist aus verschiedenen Gesichtspunkten von erheblichem Interesse. Zum einen stellt sich die Frage nach den chemischen Eigenschaften von **39**. Der Elektronenzug des Tricarbonylchrom(0)-Fragments sollte die Elektrophilie der mittleren Carbonylgruppe noch weiter erhöhen, so daß Nucleophile sowohl regio- als auch diastereoselektiv addieren könnten.

Vor dem Hintergrund neuester Entwicklungen im Bereich der Forschung zur Bekämpfung des HI-Virus stellt sich ein weiteres interessantes Synthesziel. Die Darstellung von HIV-1 Protease Inhibitoren wie Indinavir **42** oder L-754,394 **43** ist derzeit Gegenstand aktueller Untersuchungen.



Der enthaltene chirale Aminoalkohol wurde bereits enzymatisch hergestellt und ist kommerziell erhältlich. Eine Synthese über einen chiralen Chrom-Komplex wäre trotzdem lohnenswert.

Besonders für eine dianionische Oxy-Cope-Umlagerung wäre eine heterocyclische Verbindung wie das Isatin (**44**) interessant. Der Komplex **45** ist bis jetzt unbekannt, sollte jedoch ein lohnendes Synthesziel sein.



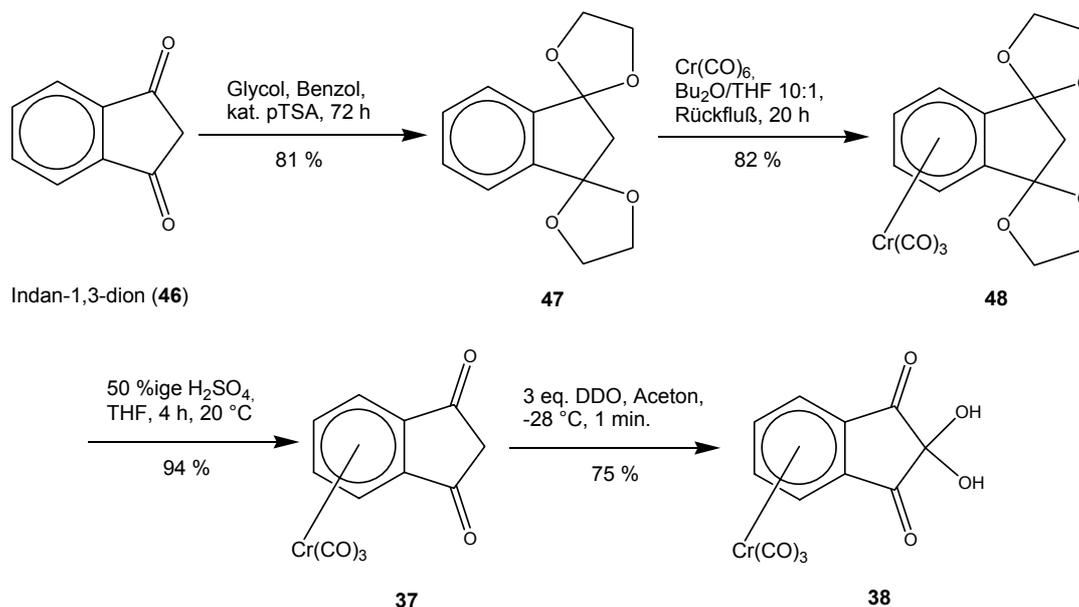
Für eine Addition von Nucleophilen müsste der Komplex wahrscheinlich am Stickstoff geschützt werden.

B Hauptteil

1. Darstellung der Ausgangsmaterialien

1.1 Darstellung von Tricarbonyl(η^6 -indan-1,3-dion)chrom(0) (**37**) und Tricarbonyl(η^6 -ninhydrin)chrom(0) (**38**)

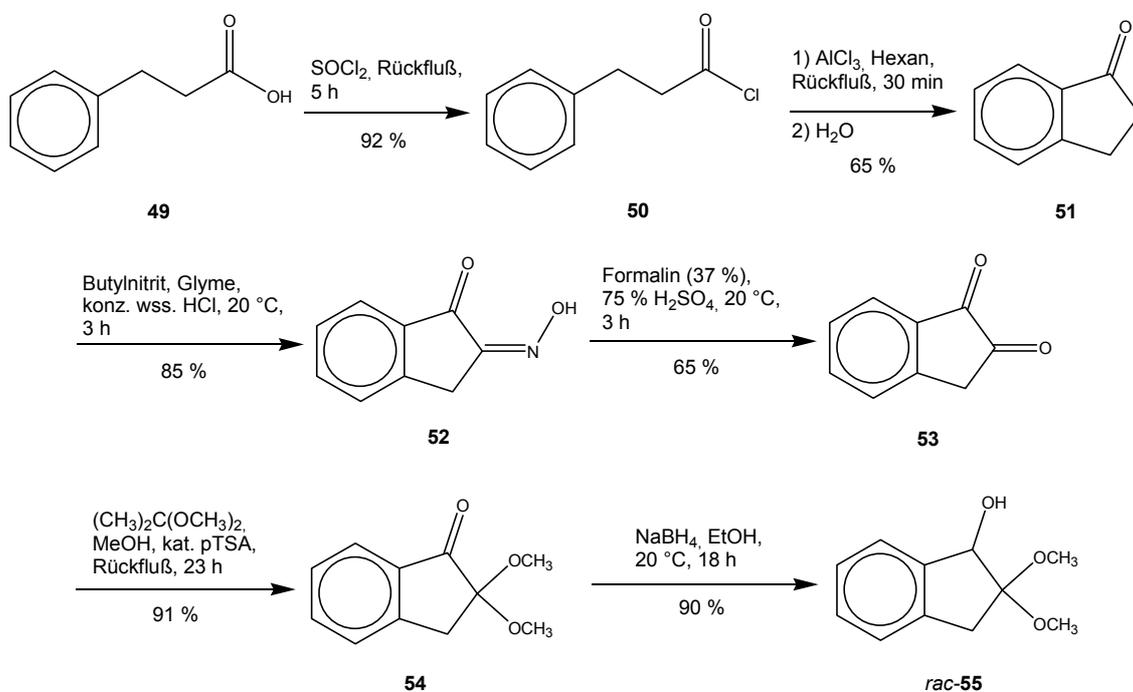
Die Darstellung von Tricarbonyl(η^6 -indan-1,3-dion)chrom(0) (**37**) und Tricarbonyl(η^6 -ninhydrin)chrom(0) (**38**) geht nach einer Synthese von LEINWEBER von kommerziell erhältlichem Indan-1,3-dion aus (**46**).^[17] Durch eine Acetalisierung von **46** mit Glycol zum Diacetal **47**, dessen Komplexierung mit Chromhexacarbonyl unter Standardbedingungen ($\text{Bu}_2\text{O}/\text{THF}$ 10:1, Rückfluß) und Entschützung mit 50%iger H_2SO_4 in THF wird in einer Gesamtausbeute von 62 % Tricarbonyl(η^6 -indan-1,3-dion)chrom(0) (**37**) als brauner Feststoff erhalten. Dieser wird mit Dimethyldioxiran („DDO“) in Aceton in nur 1 min. Reaktionszeit bei $-28\text{ }^\circ\text{C}$ mit 75 % Ausbeute zu Tricarbonyl(η^6 -ninhydrin)chrom(0) (**38**) oxidiert.



1.2 Darstellung von Indan-1,2-dion (53), 2,2-Dimethoxy-indan-1-on (54) und *rac*-2,2-Dimethoxy-indan-1-ol (*rac*-55)

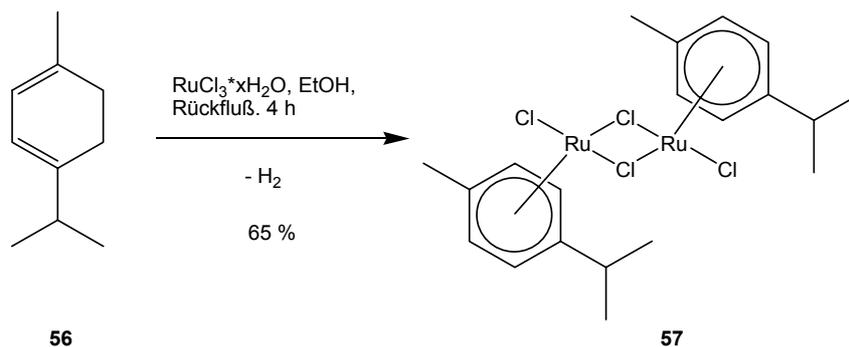
Zur Darstellung von 2,2-Dimethoxy-indan-1-on (54) und *rac*-2,2-Dimethoxy-indan-1-ol (*rac*-55) ging LEINWEBER von Indan-1,2-dion (53) aus, welches in zwei Stufen aus kommerziell erhältlichem 1-Indanon (51) dargestellt werden kann. Aufgrund des relativ hohen Preises von 1-Indanon wurde dieses in zwei Stufen aus der vergleichsweise kostengünstigen 2-Phenylpropionsäure (49) bzw. deren Carbonsäurechlorid 50 dargestellt.

Die erste Stufe von 49 nach 50 stellt eine einfache Darstellung eines Carbonsäurechlorids mit SOCl_2 dar.^[18] In der nächsten Stufe findet mit AlCl_3 als Katalysator eine intramolekulare Friedel-Crafts-Acylierung zum 1-Indanon (51) statt.^[19] Aus diesem wird dann zunächst mit Butylnitrit und konz. HCl das Oxim 52 gebildet, welches dann mit 37%igem Formalin zum Indan-1,2-dion (53) reagiert.^[20] Dieses wird dann mit Acetondimethylacetal in Methanol in 91 % Ausbeute zu 2,2-Dimethoxy-indan-1-on (54) umgesetzt, welches dann mit NaBH_4 in Ethanol in 90 % Ausbeute zu *rac*-2,2-Dimethoxy-indan-1-ol (*rac*-55) reduziert werden kann.^[16,17]



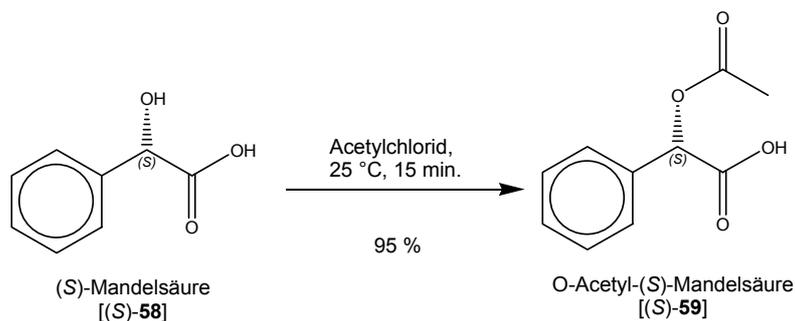
1.3 Darstellung des Ruthenium-Komplexes 57

Die Synthese von Di- μ -chloro-bis[chloro(η^6 -*p*-cymol)]ruthenium(II) = $[\text{RuCl}_2(\eta^6$ -*p*-cymol)]₂ (**57**), welches zur Darstellung von Katalysatoren für eine asymmetrische Transferhydrierung dient, geht von Ruthenium(III)chlorid-Hydrat und α -Terpinen (**56**) aus.^[21] Nach 4 h Reaktion in Ethanol unter Rückfluß wird unter Freisetzung von Wasserstoff **57** in 65 % Ausbeute erhalten.



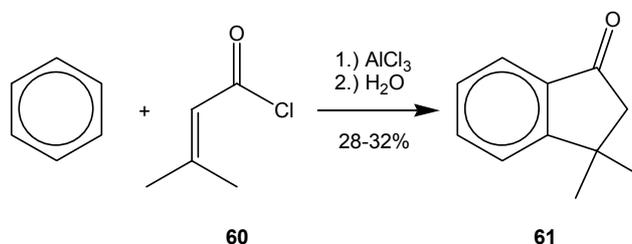
1.4 Darstellung von O-Acetyl-(*S*)-mandelsäure [(*S*)-59]

Die Darstellung von O-Acetyl-(*S*)-mandelsäure [(*S*)-**59**] erfolgt durch Rühren von (*S*)-Mandelsäure mit Acetylchlorid. Nach 15 min. bei 25 °C, entfernen des Überschüssigen Acetylchlorids und Umkristallisation wird (*S*)-**59** in 95 % Ausbeute erhalten.^[22]



1.5 Darstellung von 3,3-Dimethylindan-1-on (61)

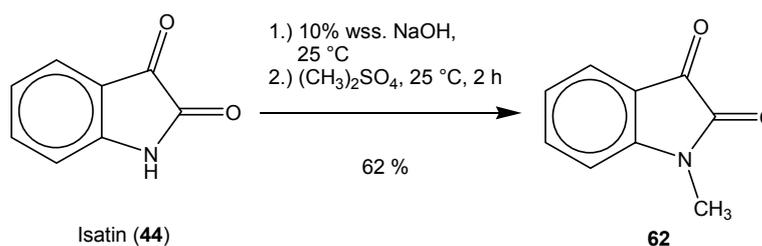
3,3-Dimethylindan-1-on (**61**) wird aus Benzol durch eine mit Aluminiumchlorid katalysierte Friedel-Crafts-Acylierung mit 3,3-Dimethylacrylsäurechlorid (**60**) dargestellt.^[23]



1.6 Darstellung von *N*-Methylisatin (**62**)

Obwohl es auch zahlreiche andere Synthesen von substituierten Isatinen gibt,^[24] ist die nahe liegende immer noch die direkte Darstellung aus kommerziell erhältlichem Isatin (**44**).

Eine direkte *N*-Alkylierung von Isatin (**44**) ist zum Beispiel mit Dimethylsulfat möglich. BORSCHÉ und JACOBS erhielten bei der Reaktion von Isatin mit Dimethylsulfat und 10%iger Natronlauge nach 2 h bei 25 °C nach mehrfacher Umkristallisation aus 25%igem Ethanol *N*-Methylisatin (**62**) in 62 % Ausbeute.^[25]



In der Praxis erwies sich die Reinigung von **62** teilweise als schwierig, da **44** und **62** säulenchromatographisch kaum und auch durch Kristallisation manchmal schwer zu trennen sind. Um zu einem reinen Produkt zu kommen, mussten so teilweise deutliche Ausbeuteverluste hingenommen werden.

2. Reaktionen von Tricarbonyl(η^6 -indan-1,3-dion)chrom(0)

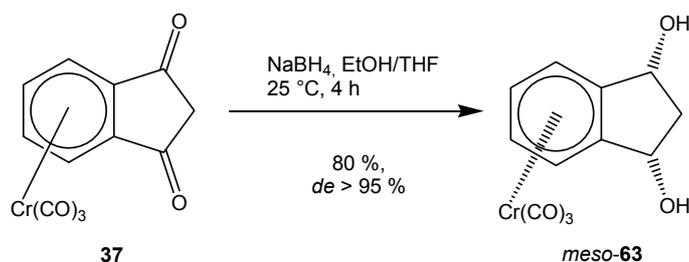
2.1 Einführung

Der Komplex des Indan-1,3-Dions, Tricarbonyl(η^6 -indan-1,3-dion)chrom(0) (**37**) sollte aus zweierlei Gründen eine besondere Reaktivität aufweisen.

Die beiden benzyliischen Ketogruppen sollten aufgrund des elektronenziehenden Einflusses des Tricarbonylchrom-Fragments in Bezug auf die Addition von Nucleophilen deutlich reaktiver sein. Durch den sterischen Einfluss Tricarbonylchrom-Fragments sollten Additionen an die Ketogruppen ausschließlich von der dem Tricarbonylchrom-Fragment abgewandten Seite her stattfinden.

Die Verbindung **37** enthält aufgrund ihres β -Dicarbonyl-Charakters eine aktivierte Methylengruppe, welche durch den elektronenziehenden Einfluss des Tricarbonylchrom-Fragments z. B. in Knoevenagel-Reaktionen reaktiver als die unkomplexierte Verbindung sein sollte.

Die Reaktivität der Ketogruppen wurde von LEINWEBER durch eine Reduktion von **37** mit Natriumborhydrid in Ethanol und THF getestet. Nach 4 h bei 25 °C erhielt er diastereoselektiv ($de > 95 \%$, aus $^1\text{H-NMR}$) das *meso*-Diol *meso*-**63** in 80 % Ausbeute.^[16,17]

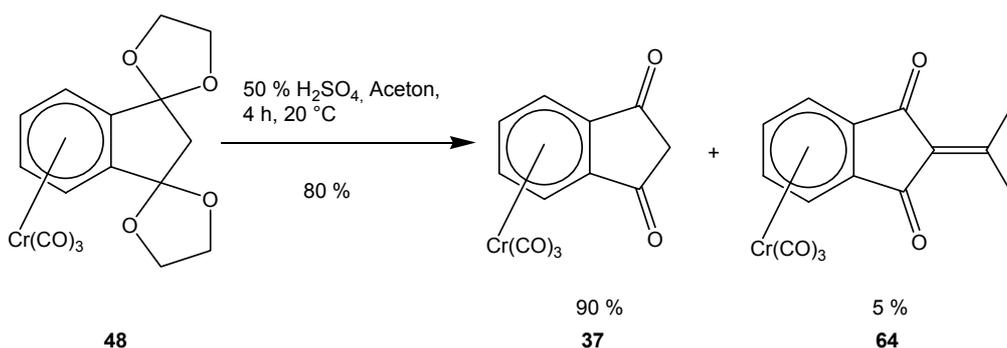


Diese Reaktion bestätigt zum einen die hohe Reaktivität der Ketogruppen in **37** und zum anderen den sterischen Einfluss des Tricarbonylchrom-Fragments.

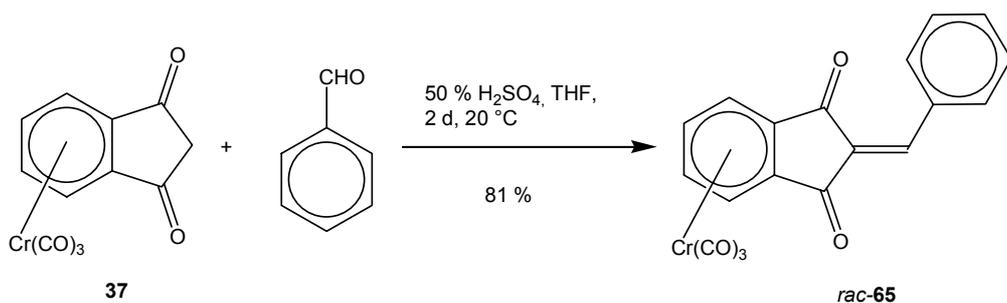
Als nächstes sollte die Reaktivität der aktiven Methylengruppe, z.B. in Knoevenagel-Kondensationen, getestet werden.

2.2 Knoevenagel-Kondensation von Tricarbonyl(η^6 -Indan-1,3-dion)chrom(0)

Die erste Knoevenagel-Kondensation von Tricarbonyl(η^6 -Indan-1,3-dion)chrom(0) (**37**) wurde von LEINWEBER bei der Deacetalisierung von **48** mit 50%iger H_2SO_4 in Aceton beobachtet. Nach 4 h bei 25 °C wurde neben dem Hauptprodukt **37** auch das Produkt **64** isoliert, welches das Produkt einer säurekatalysierten Knoevenagel-Kondensation von **37** mit Aceton darstellt.^[16,17]

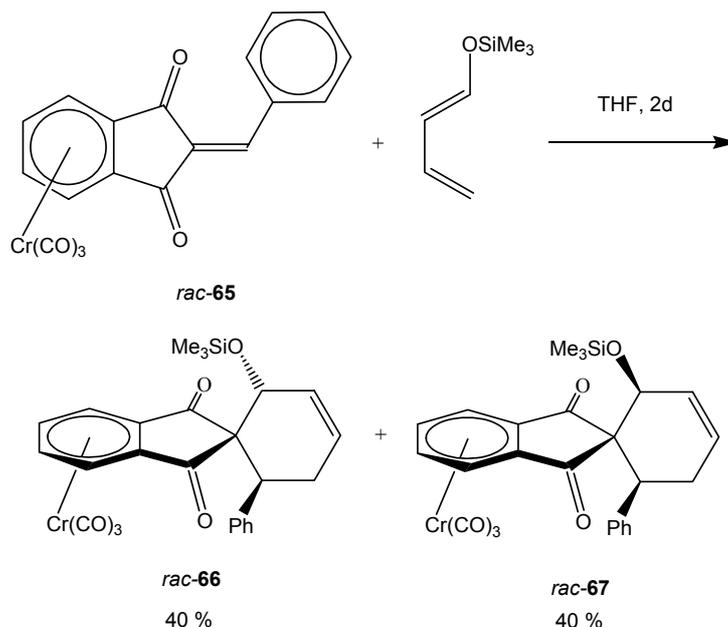


Eine weitere Knoevenagel-Reaktion von **37** wurde von WILHELM im Rahmen seiner Diplomarbeit durchgeführt. Bei der Reaktion von **37** mit Benzaldehyd und 50%iger H_2SO_4 in THF erhielt er nach 2 d bei 25 °C Tricarbonyl(η^6 -2-benzylidenindan-1,3-Indandion)chrom(0) (*rac*-**65**) als violetten Feststoff in 81 % Ausbeute.^[26]



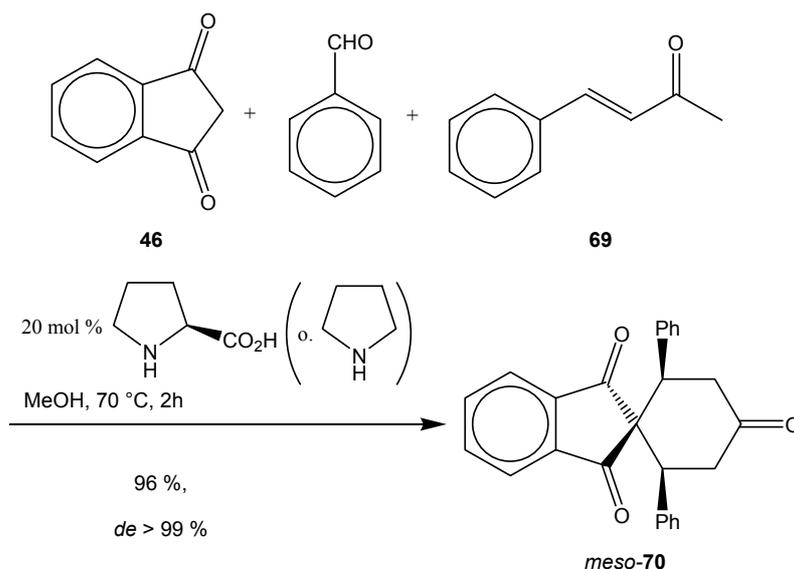
Da es sich bei der neu gebildeten Doppelbindung um eine sehr elektronenarme handeln sollte, wurde diese von WILHELM erfolgreich als Dienophil in einer Diels-Alder-Reaktion eingesetzt.

Bei der Reaktion von *rac*-**65** mit 1-Trimethyl-siloxybutadien (**66**) wurde nach 2 d in THF die Produkte *rac*-**67** und *rac*-**68** als durch Säulenchromatographie trennbares Diastereomergemisch (1:1) erhalten.^[26]



Beim Einsatz des bisher unbekanntenen enantiomerenreinen planar chiralen Komplexes **65** oder eines Derivates könnten interessante Produkte wie **66** bzw. **67** nach Trennung der Diastereomeren ebenfalls enantiomerenrein erhalten werden.

Ähnliche Produkte lieferte eine im Jahr 2003 veröffentlichte Synthese von BARBAS III et al., bei der sie aus einer Dreikomponenten-Reaktion mit Indan-1,3-dion (**46**), Benzaldehyd, 4-Phenyl-3-buten-2-on (**69**) und *L*-Prolin oder Pyrrolidin als Katalysator die interessante Spiroverbindung *meso*-**70** erhielten.^[27]



Diese Reaktion ist vermutlich eine Folge aus *L*-Prolin- bzw. Pyrrolidin-katalysierter Knoevenagel-Reaktion, Diels-Alder-Reaktion und Epimerisierung, weshalb die

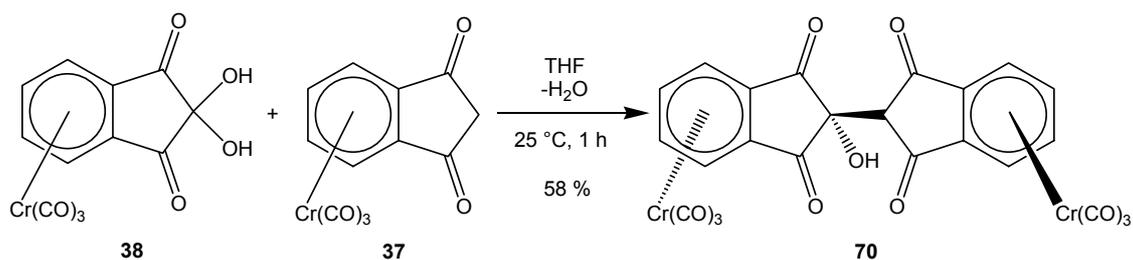
Das bisher unbekannte Produkt *rac*-**69** wurde spektroskopisch eindeutig identifiziert. Im IR-Spektrum (ATR) sind bei 1982 cm⁻¹ und 1898 cm⁻¹ zwei intensive Banden für die CrC=O-Schwingungen zu erkennen. Bei 1713 cm⁻¹ und 1674 cm⁻¹ erscheinen zwei Banden für die beiden Ketogruppen. Die Lage der Bande bei 1674 cm⁻¹ lässt auf ein α,β -ungesättigtes Keton schließen. Im ¹H-NMR-Spektrum (*d*₆-Aceton) erscheinen zwischen $\delta = 6.10$ und 6.38 vier Signale für das komplexierte aromatische System als ABCD-System. Bei $\delta = 6.90$, $\delta = 7.58$ und $\delta = 7.96$ erscheinen die Signale des komplexierten Furan-Substituenten und bei $\delta = 8.11$ das Signal des einzelnen Protons neu gebildeten Doppelbindung. Diese für eine Alken analog zu *rac*-**65** ungewöhnlich hohe Verschiebung lässt auf eine Delokalisierung des aromatischen Systems sowohl in *rac*-**65** als auch in *rac*-**69** schließen.

Eine zu *rac*-**65** analoge Diels-Alder-Reaktion mit 1-Trimethylsiloxybutadien (**66**) blieb bisher erfolglos. Neben den Edukten wurde neben unidentifizierbaren Verbindungen ein unlösliches Produkt isoliert, bei dem es sich möglicherweise um ein Polymer handelt.

Es ist zu vermuten, daß der Furanyl-Rest ebenfalls in einer Cycloaddition reaktiv sein könnte und bei einer kontrollierten Cycloaddition von *rac*-**69** erschwert wird. Die Reaktion mit anderen Dienen oder Dienophilen wurde bisher nicht durchgeführt, könnte aber zu neuen interessanten Produkten führen.

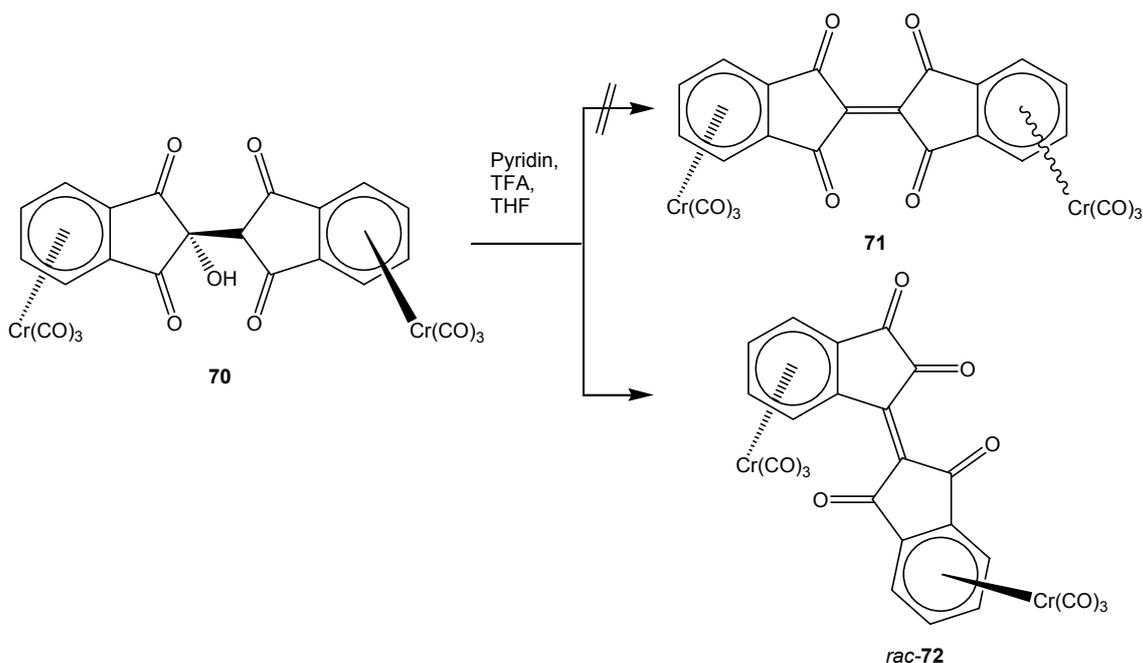
2.3 Knoevenagel-Kondensation von Tricarbonyl(η^6 -indan-1,3-dion)chrom(0) (**37**) mit Tricarbonyl(η^6 -isatin)chrom(0) (**38**)

Die Knoevenagel-Reaktion von Tricarbonyl(η^6 -indan-1,3-dion)chrom(0) (**37**) mit Tricarbonyl(η^6 -ninhydrid)chrom(0) (**38**) sollte zu interessanten Produkten führen. LEINWEBER ließ die beiden Verbindungen **37** und **38** für 1 h in THF rühren und erhielt den zweikernigen Komplex **70** in 58 % Ausbeute. Die Ausbeute konnte aufgrund der schlechten Löslichkeit und der starken Adsorption von **70** auf dem für die Säulenchromatographie verwendeten Trägermaterial nicht verbessert werden.^[16,17]

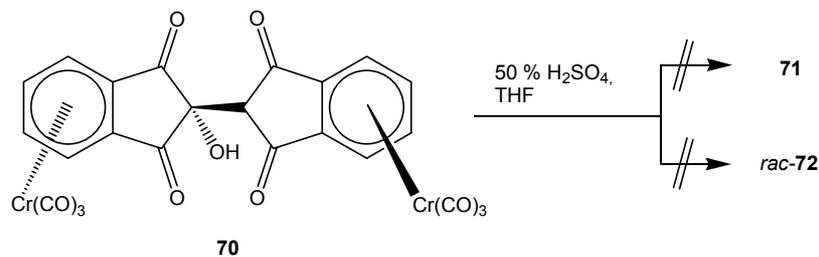


Die für die unkomplexierte Verbindung bekannte Dehydratisierung^[28,29] von **70** zu **71** mit Pyridin und Trifluoressigsäure gelang LEINWEBER nicht. Er erhielt allerdings eine sehr schwer lösliche violette Verbindung. Die spektroskopischen Daten dieser Verbindung, besonders das IR-Spektrum und das ¹³C-NMR-Spektrum, sprechen für die Struktur *rac-72*. Dieses ist vermutlich aus **70** durch eine baseninduzierte Umlagerung entstanden.^[16,17] Das Zielmolekül **71** sollte eine sehr elektronenarme Doppelbindung enthalten, welche für eine Diels-Alder-Reaktion interessant sein könnte. Da alle Doppelbindungen in **71** vollständig konjugiert sind, wäre die Verbindung auch aus elektronischer Sicht interessant. Mit Hilfe der Cyclischen Voltammetrie (CV) könnten eventuelle Elektronenübergänge zwischen den beiden Metallzentren gemessen werden.

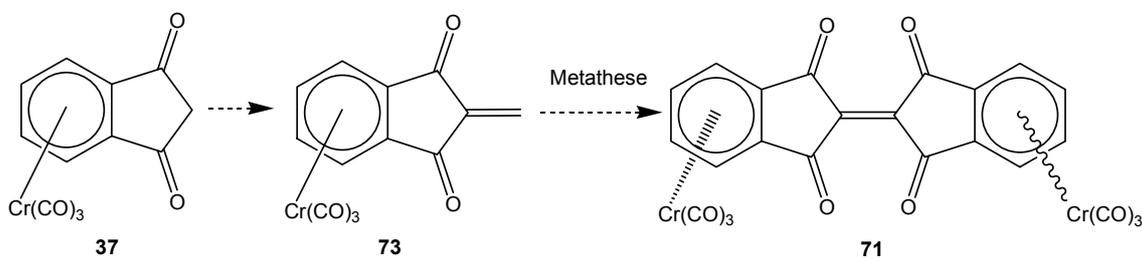
Die beiden Tricarbonylchrom-Fragmente in **71** sollten sich aus sterischen Gründen bevorzugt auf entgegengesetzten Seiten des planaren Systems befinden.



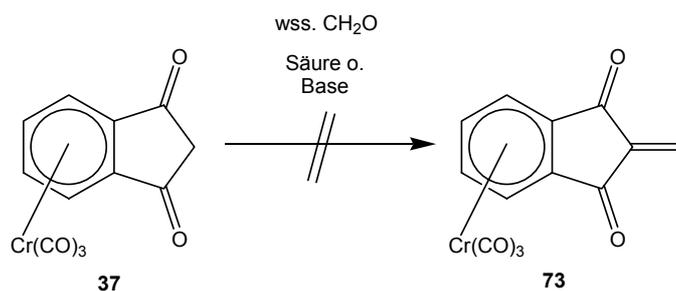
Um eine mögliche baseninduzierte Umlagerung zu verhindern, wurden nun andere Reaktionsbedingungen zur Darstellung von **71** gesucht. Bei der Reaktion der Verbindung **70** mit 50%iger H₂SO₄ in THF bei 25 °C wurde nach 16 h Reaktionszeit zwar eine Farbvertiefung der Lösung beobachtet. Nach säulenchromatographischer Trennung wurde neben dem Startmaterial **70** in Spuren ein unidentifiziertes Produktgemisch isoliert, welches nicht den Verbindungen **71** oder *rac-72* entspricht.



Ein weiterer möglicher Weg zur Darstellung von **71** könnte in der Olefinmetathese des bisher unbekanntes Komplexes **73** liegen. Der Komplex **73** könnte durch eine Knoevenagel-Reaktion von **37** mit Formaldehyd dargestellt werden, welche allerdings bereits am Liganden unbekannt ist.



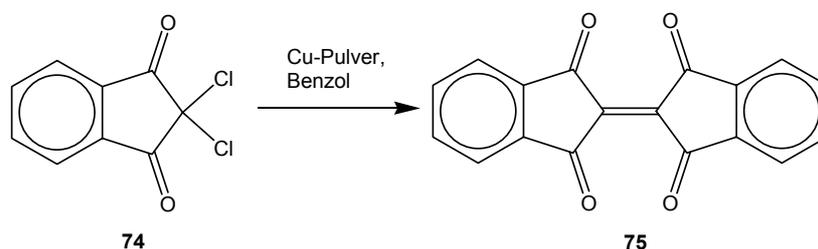
Zur Synthese von **73** wurde **37** mit Formalin-Lösung (37%ig) in THF unter Zusatz verschiedener Säuren (z.B. 50%ige H₂SO₄) und Basen (z.B. Pyridin) umgesetzt. Die Verbindung **73** konnte bisher nur in Spuren, verunreinigt mit einer unbekanntes unkomplexierten Substanz, isoliert werden.



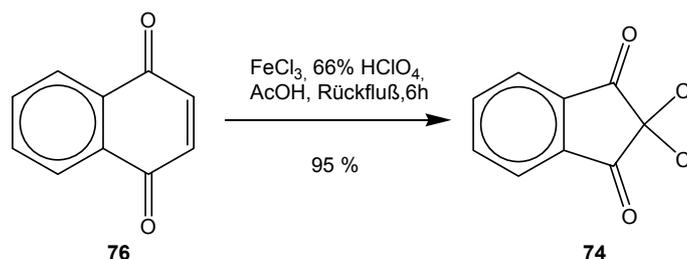
Weitere Versuche z. B. mit Formaldehyd in wasserfreiem Medium stehen noch aus.

Ein weiterer Weg zur Synthese von **71** basiert auf einer von RUSSEL und YOUNG vorgestellten Synthese von **75**, dem Ligandensystem von **71**. Bei der Reaktion von 2,2-

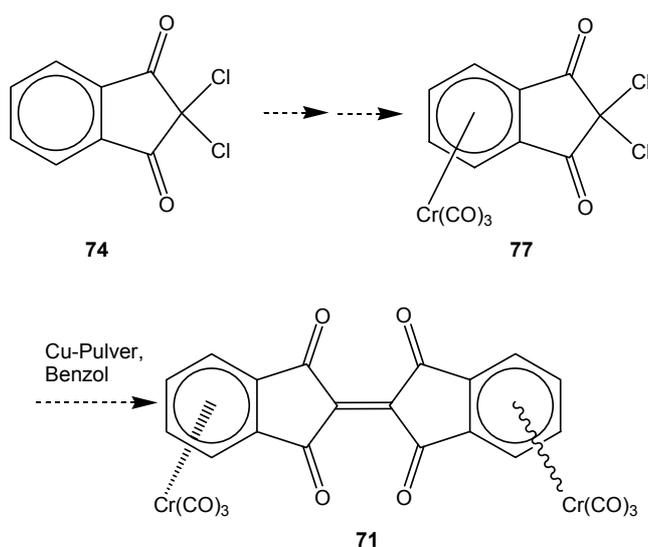
Dichlor-indan-1,3-dion (**74**) mit Kupferpulver in Benzol erhielten die Autoren als Produkt die Verbindung **75**.^[30]



Die Verbindung **74** lässt sich nach einer Vorschrift von SINGH und KHARMA durch eine Reaktion von 1,4-Naphthochinon (**76**) mit wasserfreiem FeCl_3 in Perchlorsäure und Essigsäure in 95 % Ausbeute darstellen.^[31] Der Mechanismus der Reaktion ist ungeklärt.



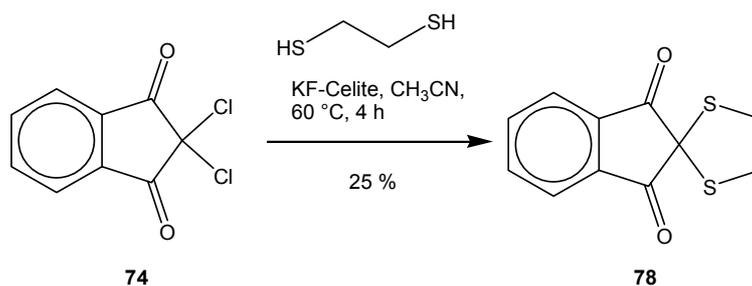
Eine neue Strategie zur Darstellung von **71** sollte also vom Komplex **77** ausgehen.



Da eine direkte Komplexierung des elektronenarmen **74** nicht möglich sein sollte, muss **74** vorher acetalisiert werden. Eine Acetalisierung mit Acetondimethylacetal in

Methanol oder Glykol in Benzol und *p*-Toluolsulfonsäure als Katalysator konnte bisher nicht erfolgreich durchgeführt werden. Wahrscheinlich reagieren die beiden Chlorsubstituenten ebenfalls, was zu bisher nicht trennbaren Produktgemischen führt.

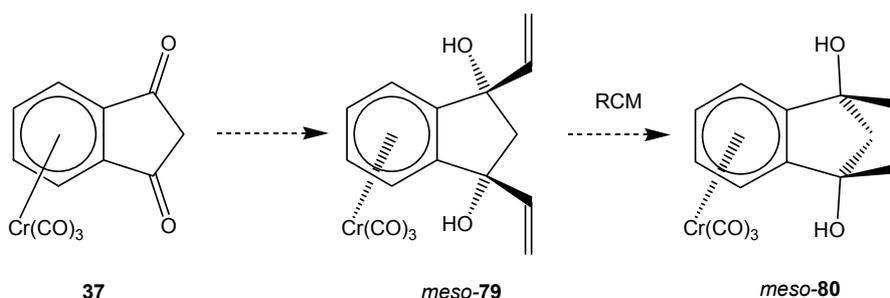
Diese wird durch eine Synthese von GLEITER et al. bestätigt, bei der die Autoren aus **74** und Ethandithiol mit Kaliumfluorid auf Celite das entsprechende Thioacetal **78** erhielten.^[32]



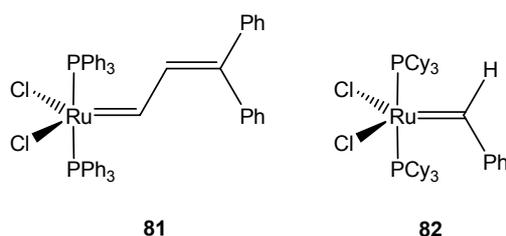
Trotz dieser Probleme bei dessen Darstellung ist der Komplex **77** wahrscheinlich das aussichtsreichste Startmaterial für eine erfolgreiche Synthese von **71**. Deshalb sollten weitere Anstrengungen zur Synthese von **77** sinnvoll sein.

2.4 Versuche zur Darstellung von Dialkenyl-Derivaten von von Tricarbonyl(η^6 -indan-1,3-dion)chrom(0) und anschließender metallkatalysierter Metathese-Reaktion

Ausgehend von Tricarbonyl(η^6 -indan-1,3-dion)chrom(0) (**37**) oder einem Derivat sollte durch eine zweifache Addition von $\text{CH}_2=\text{CHM}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{MgBr}, \text{etc.}$) das Diaddukt *meso*-**79** dargestellt und dieses in einer katalytischen Ringschlußmetathese (RCM, *ring closing metathesis*) zum Bicyclus *meso*-**80** umgesetzt werden. Das Tricarbonylchrom-Fragment soll dabei die *syn*-Diaddition der beiden Vinyl-Derivate steuern, da die RCM des *anti*-Diaddukts nicht möglich sein sollte. Ähnliche Reaktionen am Liganden sind bisher unbekannt.



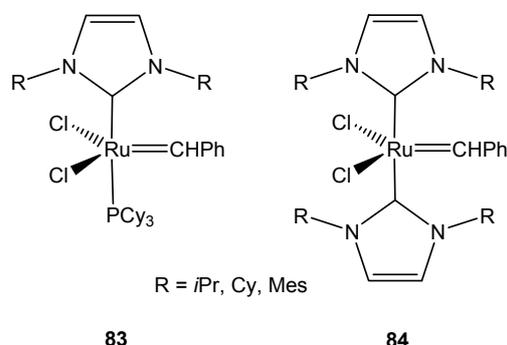
Als Katalysatoren für die Ringschlußmetathese wären z.B. die erstmals von GRUBBS vorgestellten Katalysatoren **81** und **82** einsetzbar.^[33-35]



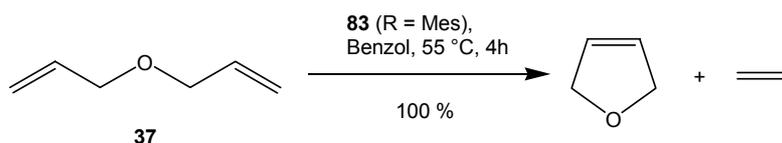
Der Benzylidenbis(tricyclohexylphosphan)dichlororuthenium-Komplex (**82**) ist ein effektiver Katalysator für die Alken-Metathese. Die GRUBBS-Katalysatoren besitzen eine hohe Aktivität, sehr große Toleranz gegenüber vielen funktionellen Gruppen, finden Anwendung in den meisten Lösungsmitteln (auch Wasser) und zeigen hohe Stabilität gegenüber Luft.

Neuere Varianten des GRUBBS-Katalysators mit höherer Aktivität stehen seit einigen Jahren zur Verfügung. Der Austausch eines Phosphan-Liganden gegen einen

ARDUENGO-Carbenliganden zu **83** steigerte die Aktivität des Katalysators deutlich.^[36] Wurde der zweite Phosphan-Ligand ebenfalls ausgetauscht, führte dies unter einem drastischen Aktivitätsverlust zu **84**.



Die von B. DE CLERCQ et al. durchgeführte Ringschlußmetathese des zu *meso*-**79** vom Abstand der Vinylgruppen ähnlichen Diallylether (**85**) zu 2,5 Dihydrofuran (**86**) mit **83** (R = Mes) erfolgt in Benzol nach 4 h bei 55 °C in quantitativer Ausbeute.^[37]

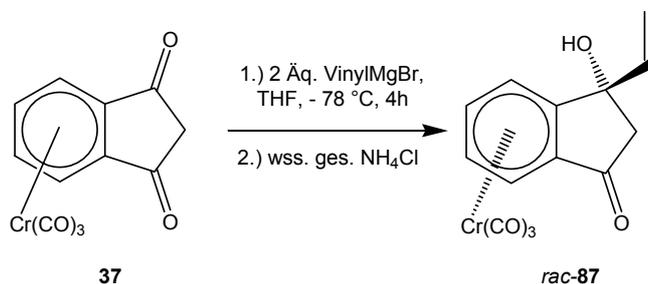


Der Katalysator **83** (R = Mes) sollte entsprechend für die Synthese von *meso*-**80** aus *meso*-**79** hinreichend aktiv sein.

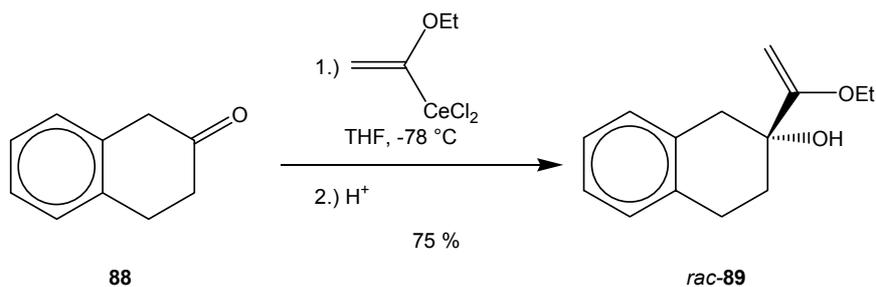
Die Synthese von *meso*-**79** stellt bei Synthesesequenz vermutlich das größte Hindernis dar. Diaddukte an **37** bzw. den Liganden Indan-1,3-dion sind bisher unbekannt. Dieses liegt wohl hauptsächlich in der hohen Acidität der aktiven Methylengruppe in Indan-1,3-dion (**46**) begründet, welche im Komplex **37** noch verstärkt wird. Von JACOBI ist als eine der wenigen bekannten Reaktionen dieser Art die einfache Addition von Methylmagnesiumiodid an Indan-1,3-dion (**46**) berichtet worden, eine zweifache Addition wurde nicht beobachtet.^[38]

Der Versuch einer Addition von Vinylmagnesiumbromid bei -78 °C führte auch nach mehreren Versuchen nicht zum doppelten Additionsprodukt *meso*-**79**. Es wurde nach der säulenchromatographischen Trennung ein Produktgemisch erhalten, welches nach

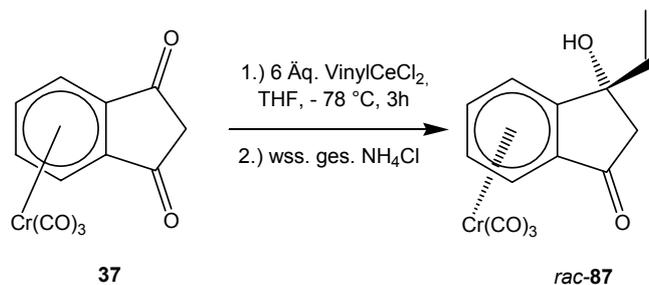
dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu urteilen aus dem Monoaddukt *rac*-**87** und dessen Liganden besteht. Die Ausbeute konnte nur geschätzt werden und liegt unter 10 %.



Es wurde nun sowohl nach ähnlichen Beispielen als auch nach einer Lösung für dieses Problem gesucht, d.h. nach einem nicht-basischen Vinylolithium-Ersatz. In der Literatur wurde dann die Umsetzung von 2-Tetralon mit dem Cer(III)-Derivat von 1-Ethoxy-1-lithioethen gefunden.^[39] Diese Cer-Derivate lassen sich *in situ* aus den Lithium-Derivaten mit wasserfreiem CeCl_3 bei -78°C oder aus der entsprechenden Grignard-Verbindung und wasserfreiem CeCl_3 bei 0°C darstellen. Bei der Reaktion mit 2-Tetralon (**88**), welches mit der entsprechenden Vinylolithium-Verbindung das Additionsprodukt *rac*-**89** nur in Spuren liefert, erhielten die Autoren das Additionsprodukt in 75 % Ausbeute. Die Reaktion wurde auch mit anderen α -aciden Ketonen erfolgreich durchgeführt.



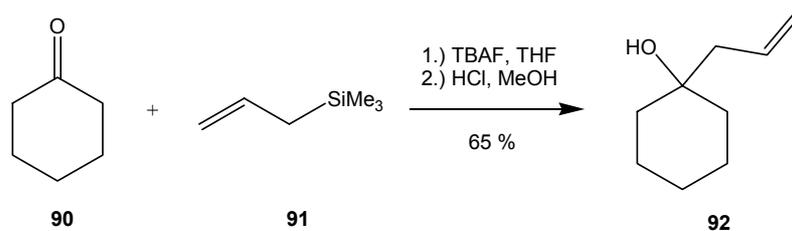
Die entsprechende Reaktion von VinylCeCl_2 mit **37** führte nach mehreren Versuchen ebenfalls nur zu einem Produktgemisch von *rac*-**87** mit seinem Liganden (ca. 3:1) Reaktion. Die Ausbeute an *rac*-**87** lag hier schätzungsweise bei 65 %



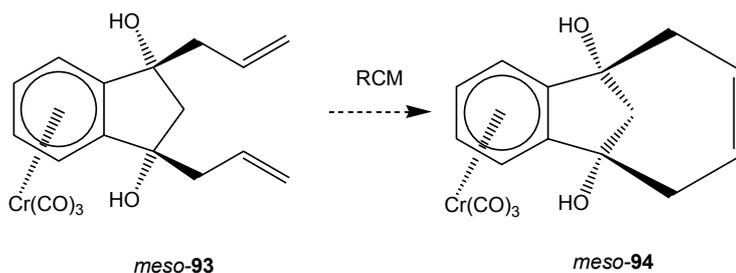
Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von *rac-87* zeigt neben den Signalen für den Liganden bei $\delta = 2.60$ eine Resonanz für eine OH-Gruppe bei $\delta = 2.93$ das Signal der diastereotopen Protonen der Methylengruppe an C-2 als Multipllett. Die Resonanzen des aromatischen System und der Vinylgruppe sind zwischen $\delta = 5.29$ und $\delta = 6.01$ zu erkennen.

Diese Reaktion sollte noch mehrmals unter verschiedenen Reaktionsbedingungen durchgeführt werden, da sie potentiell Erfolg verspricht.

Eine Reaktion zur Addition einer Allylgruppe z.B. an Cyclohexanon (**90**) wurde HOSOMI vorgestellt. Bei der Umsetzung von Allyltrimethylsilan (**91**) in THF unter Anwesenheit von TBAF wurde das entsprechende Additionsprodukt **92** in 65 % Ausbeute erhalten.^[40]

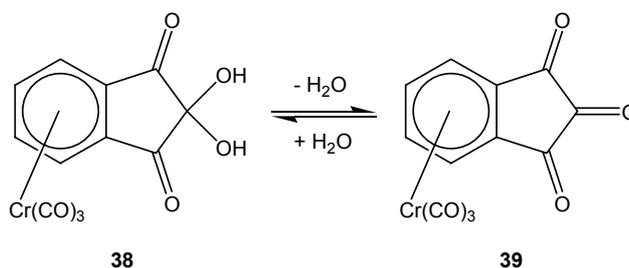


Die entsprechende Reaktion mit dem Komplex **37** konnte bisher nicht erfolgreich durchgeführt werden, birgt jedoch ebenfalls Potential. Das entsprechende Produkt der Ringschlußmetathese hätte dann die Struktur *meso-94*. Bei der Metathese-Reaktion kann statt dem Produkt *meso-80* bzw. *meso-94* auch ein durch eine intermolekulare Reaktion gebildetes Oligomer oder Polymer entstehen.



2.5 Versuche zur Dehydratisierung von Tricarbonyl(η^6 -ninhydrin)chrom(0) (**38**) zu Tricarbonyl(η^6 -indan-1,2,3-trion)chrom(0) (**39**)

Daß Tricarbonyl(η^6 -ninhydrin)chrom(0) (**38**) ähnlich dem Ligandensystem trotz Hydratisierung der zentralen Carbonylgruppe zu Reaktionen an C-2 in der Lage zu sein scheint, wie bei der Synthese von **70** zu beobachten ist, untermauert die Überlegungen, Daß ein lösungsmittelabhängiges Gleichgewicht zwischen Tricarbonyl(η^6 -ninhydrin)chrom(0) (**38**) und Tricarbonyl(η^6 -indan-1,2,3-trion)chrom(0) (**39**) vorliegt.

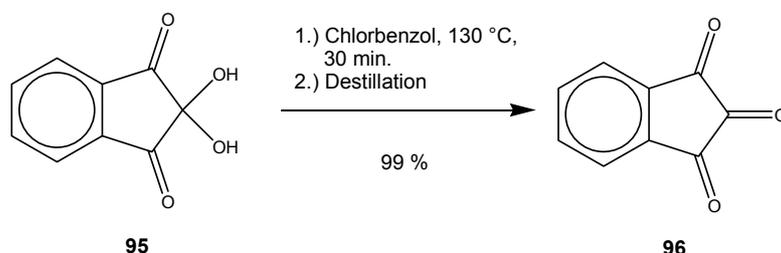


Die vollständige Dehydratisierung des Ninhydrin-Komplexes **38** unter Bildung des wasserfreien Tricarbonyl(η^6 -indan-1,2,3-trion)chrom(0) (**39**) ist im Hinblick auf die Umsetzung von **39** mit Grignard-Reagenzien oder Lithium-Organylen von großem Interesse. Die Anwesenheit eines Hydrates in zentraler Position sollte im Gegensatz zum nicht hydratisierten Keton zahlreiche unerwünschte Nebenreaktionen (Deprotonierung, Hydrolyse der Carbanionen, Öffnung des Fünfrings, ...) erwarten lassen. Der Versuch einer doppelt-anionischen Oxy-Cope-Umlagerung durch Addition von Vinylmetallreagenzien an **38** scheint aus diesem Grund nicht sinnvoll zu sein. Zudem können selbst durch Addition von Vinyllithium an **39** schon zahlreiche Produkte entstehen (mindestens drei verschiedene Additionsprodukte, gegebenenfalls Umlagerungsprodukte und Aldolprodukte), so daß die Umsetzung von **38** mit

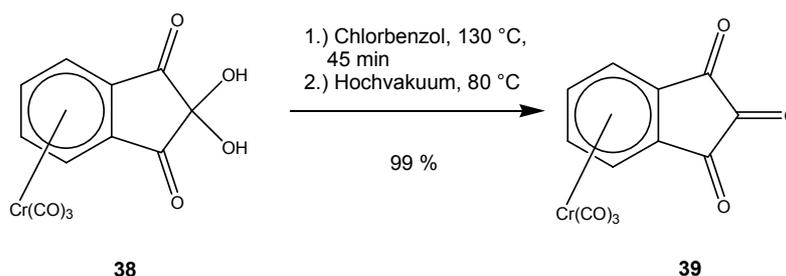
Vinylolithium wahrscheinlich zu einer noch höheren Anzahl von Produkten und damit zu einer sehr unselektiven Reaktion und nur sehr schwer trennbaren Produktmischungen führen würde.

Von LEINWEBER wurden bereits Versuche zur Dehydratisierung von **38** durchgeführt. Eine Trocknung im Vakuum (10^{-3} bar), eine azeotrope Trocknung mit Benzol oder Chloroform im Wasserabscheider oder Trocknung mit einem Molsieb in THF (bis zu 3 Wochen) führten nicht zum Produkt **39**.^[16,17] Dehydratisierungen mit Thionylchlorid scheiden für den Komplex aus, da hier aufgrund des oxidativen Charakters sofort eine Dekomplexierung eintritt.

Eine Vorschrift zur Dehydratisierung von Ninhydrin durch azeotrope Trocknung mit Chlorbenzol wurde von GILL et al. veröffentlicht.^[41]



Die Anwendung dieser Vorschrift auf den Komplex **38** führte zur Bildung eines dunkelvioletten, nahezu unlöslichen Feststoffs, bei dem es sich vermutlich um das gewünschte Produkt **39** handelt.



Aufgrund der schlechten Löslichkeit des erhaltenen Feststoffs konnte bisher kein NMR-Spektrum (^1H und ^{13}C) gemessen werden. Als Lösungsmittel wurden z. B. CDCl_3 , d_6 -Aceton, d_8 -THF, d_6 -DMSO und d_7 -DMF verwendet. Das IR-Spektrum (ATR) zeigt im Gegensatz zum Edukt keine OH-Bande für ein Hydrat. Die Schwingungen für die CrC=O -Liganden erscheinen als starke Banden bei 1976 und 1904 cm^{-1} , die Ketogruppen eine mittelstarke Bande bei 1712 cm^{-1} .

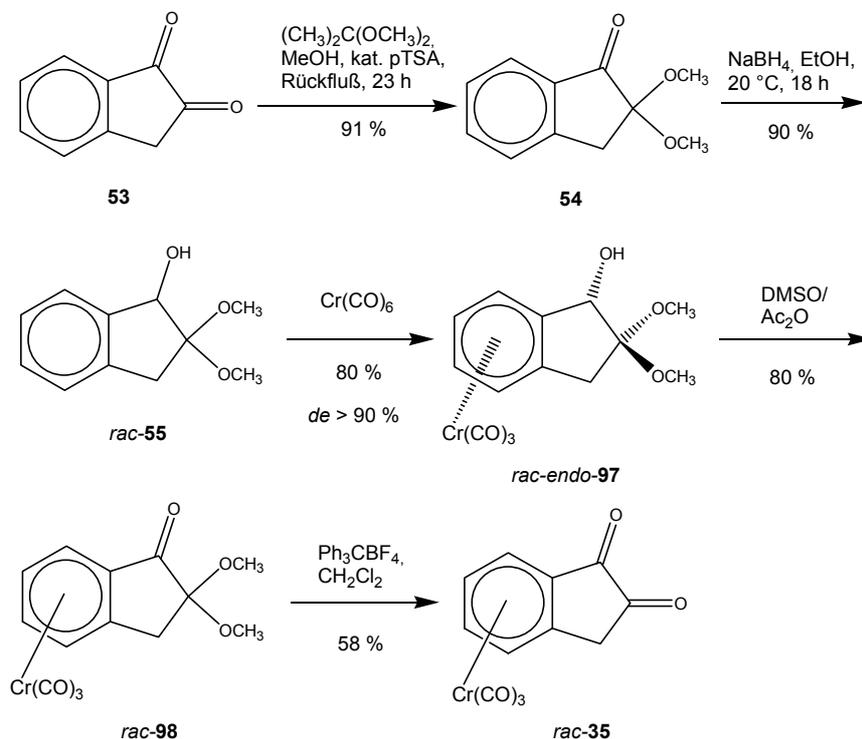
Obwohl die Darstellung von **39** hiermit nicht bewiesen ist, gibt es deutliche Anzeichen dafür. Die Suche nach einem für ein NMR-Spektrum geeigneten Lösungsmittel dauert noch an.

3. Darstellung von enantiomerenreinem Tricarbonyl(η^6 -indan-1,2-dion)chrom(0) (**35**)

3.1 Einführung

Eine zu SCHMALZ analoge Methode wurde von LEINWEBER zur Synthese des racemischen Tricarbonyl(η^6 -indan-1,2-dion)chrom(0) (**35**) verwendet.^[16,17] Dazu ging er vom 1,2-Indandion (**53**) aus.

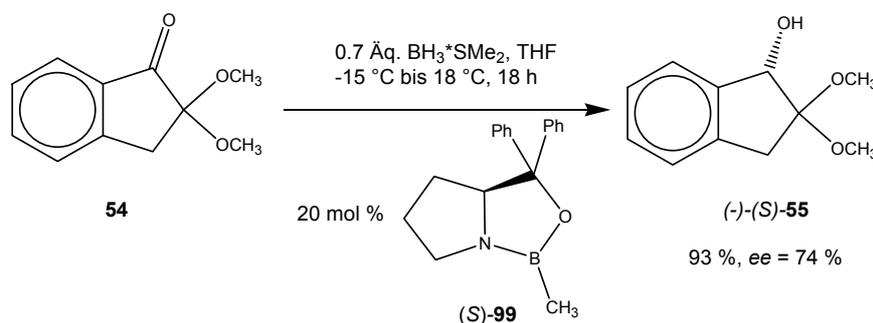
Eine Oxidation von benzylichen Hydroxygruppen in Tricarbonylchrom-Komplexen wie *rac-endo-97* ist aufgrund der Gefahr einer Dekomplexierung schwierig durchführbar. Deshalb wurde von LEINWEBER eine Vorschrift von LEVINE et al. angewendet, welche mit einer Mischung aus DMSO und Acetanhydrid arbeitet. In dieser Vorschrift war z.B. eine Oxidation des Tricarbonylchrom-Komplex des 1-Indanols in 76 % Ausbeute möglich.^[42] LEINWEBER erhielt auf diesem Weg das Produkt *rac-98* in 76 % Ausbeute.



Die Darstellung des enantiomerenreinen Komplexes sollte also vom enantiomerenreinen Alkohol **55** ausgehen.

3.2 Darstellung von enantiomerenreinem 2,2-Dimethoxyindan-1-ol (55)

Es wurde von versucht, (-)-(S)-2,2-Dimethoxyindan-1-ol [(-)-(S)-55] enantiomerenrein nach einer Methode von E.J. Corey zur asymmetrischen Reduktion von Ketonen (CBS-Reduktion) darzustellen. Das bisher beste Ergebnis wurde von WILHELM im Rahmen seiner Diplomarbeit erhalten.^[26] Er verwendete ein käufliches Oxazaborolidin [(S)-99] mit einer Methylgruppe am Boratom und erhielt nach Variation der Menge an Borandimethylsulfid eine optische Reinheit von 74 % *ee* bei einer Ausbeute von 93 %.

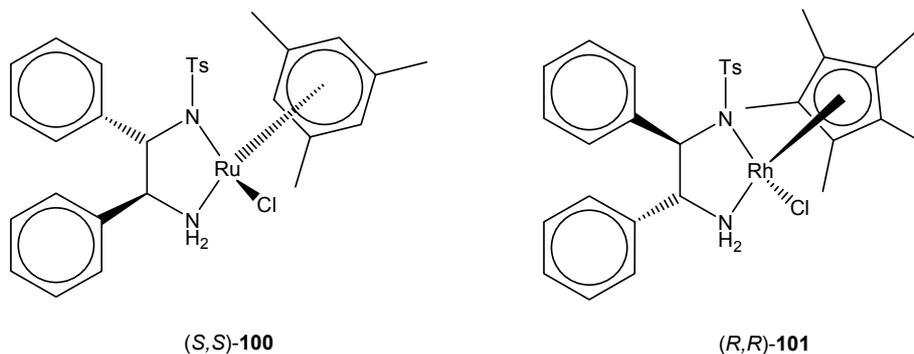


Zur Verbesserung des Enantiomerenüberschusses sollte zur Reduktion die Verwendung chiraler Übergangsmetallkatalysatoren untersucht werden.

3.2.1 Transferhydrierung von 2,2-Dimethoxyindan-1-on (54) mit chiralen Ruthenium-Katalysatoren (nach Noyori)

Eine sehr effiziente und moderne Methode zur asymmetrischen Reduktion prochiraler Ketone zu enantiomerenreinen Alkoholen ist die asymmetrische Transferhydrierung nach NOYORI, der 2001 zusammen mit KNOWLES und SHARPLESS den Chemie-Nobelpreis erhielt.

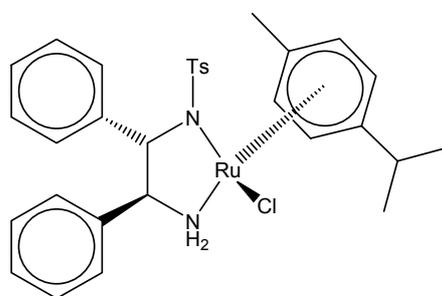
Die ersten Vertreter dieser Katalysatoren waren Ruthenium-Komplexe mit einem Binaphthyl-Liganden. Neuere Vertreter dieser Katalysatoren sind Ruthenium-Aren-Komplexe mit chiralen monotosylierten Aminliganden wie z.B. (*S,S*)-**100** oder Rhodium-Komplexe wie (*R,R*)-**101**.



Der Katalysator (S,S)-100 reduziert nach NOYORI mit HCO₂H/Et₃N (5:2) als Wasserstoffquelle 1-Indanon in 99 % Ausbeute und 99 % *ee* zu (S)-1-Indanol.^[43] Beim Katalysator (R,R)-101 erhält man mit Isopropanol als Wasserstoffquelle unter Zusatz von ^tBuOK (R)-1-Indanol in 43 % Ausbeute und 97 % *ee*.^[44]

Sets aus der Ru-Komponente und verschiedenen chiralen Liganden sind bereits kommerziell erhältlich, wodurch sich *in situ* verschiedene Katalysatoren herstellen lassen.

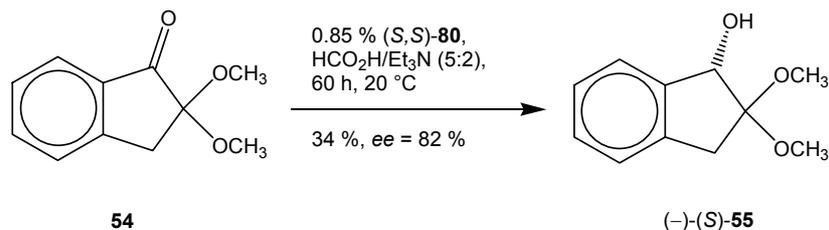
Für Systeme wie α -Ketoacetale wurden solche Katalysatoren noch nicht verwendet. Beim 1-Indanon wurden jedoch mit dem Katalysator (S,S)-102 99 % Ausbeute und *ee* = 99 % erhalten.



(S,S)-102

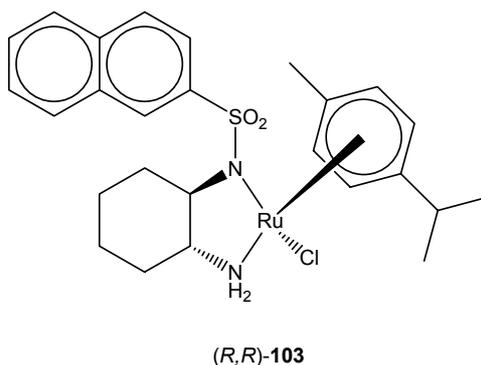
Der Katalysator (S,S)-102 wurde uns freundlicherweise von Prof. Ikaria (Tokyo Institute of Technology) zur Verfügung gestellt.

Zur Synthese von (-)-(S)-2,2-Dimethoxyindan-1-ol [(-)-(S)-55] wurden zunächst 3 mol % (S,S)-102 und als Wasserstoffquelle HCO₂H/Et₃N (5:2) eingesetzt, wobei bei einer Ausbeute von 82 % nur 75 % *ee* erhalten wurden. Bei einer Verringerung der Katalysatormenge auf 0.85 mol % sank zwar die Ausbeute drastisch auf 34 %, jedoch wurde der Enantiomerenüberschuß auf 82 % erhöht.

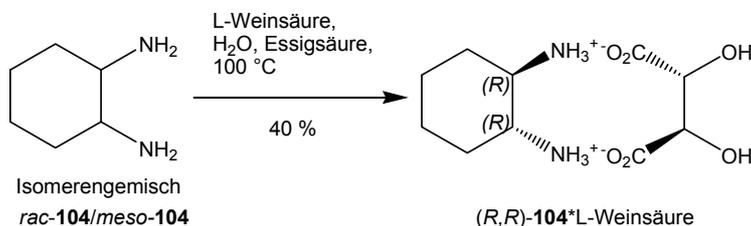


Das Produkt wurde durch Vergleich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums des von LEINWEBER dargestellten Racemats^[16,17] identifiziert und die *ee* im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum durch ein NMR-Shift-Experiment mit Eu(hfc)_3 bestimmt. Die optische Rotation in CHCl_3 beträgt $[\alpha]_{20}^D = -20.1$ ($c=1 \text{ g/100 mL}$).

Um den Enantiomerenüberschuß zu verbessern, wurde ein Katalysator von KNOCHEL^[45] verwendet, welcher als chiralen Baustein enantiomerenreines (*R,R*)-1,2-Diaminocyclohexan [(*R,R*)-**104**] enthält und statt einer Tosylgruppe eine 2-Naphthylsulfonyl-Gruppe.

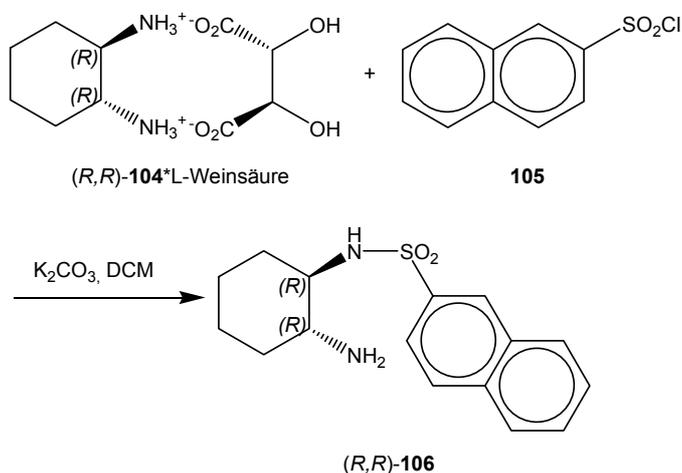


Für die Darstellung des (*R,R*)-1,2-Diaminocyclohexans [(*R,R*)-**104**] wurde eine Vorschrift von JACOBSEN zur Racematspaltung mit Weinsäure modifiziert.^[46]

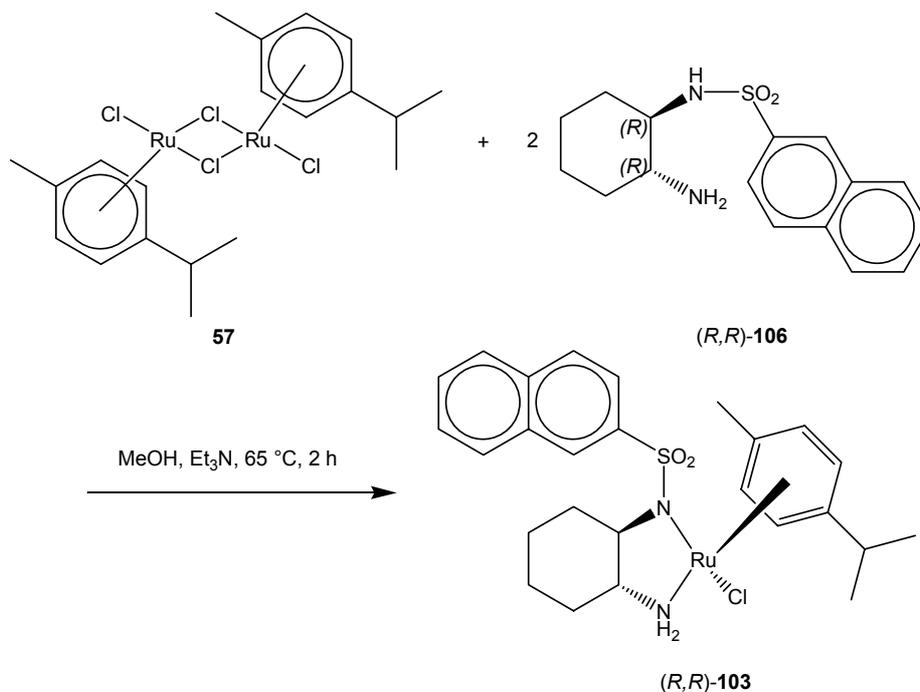


Der Unterschied zur Originalvorschrift besteht lediglich in der Verwendung des *cis/trans*-Isomergemisches von 1,2-Diaminocyclohexan statt des *trans*-Enantiomergemisches. Dieses stellt jedoch eine deutliche Kostenersparnis dar. Das erhaltene Weinsäuresalz liegt nach Umkristallisation aus Wasser enantiomerenrein vor.

Für die Bildung des Sulfonamids wurde nicht wie bei KNOCHEL^[45] das Hydrochlorid des Diamins, sondern direkt das Weinsäuresalz aus der Racematspaltung verwendet. Für die Darstellung der tosylierten Verbindung wurde diese Methode ebenfalls verwendet.

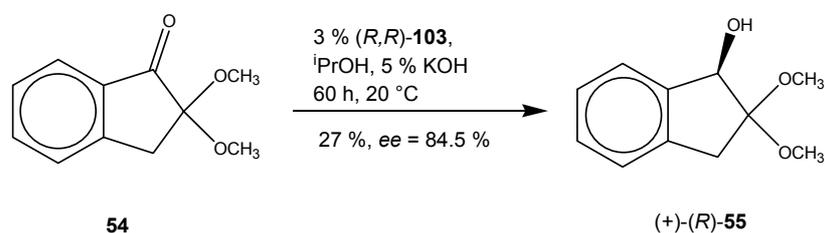


Der Katalysator lässt sich dann *in situ* durch zweistündiges Erhitzen des Liganden und des Ruthenium-Dimers $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})]_2$ (**57**) in Methanol und Triethylamin als Base darstellen.



Die Transferhydrierung von **54** mit 3 mol % (R,R) -103 in Isopropanol als Wasserstoffquelle und 5 mol % KOH lieferte (+)- (R) -2,2-Dimethoxyindan-1-ol [(+)-

(*R*)-**55**] mit einer Ausbeute von nur 27 % und einem Enantiomerenüberschuß von beachtlichen 84.5 % [bestimmt im GC als (*S*)-O-Acetylmandelsäureester].

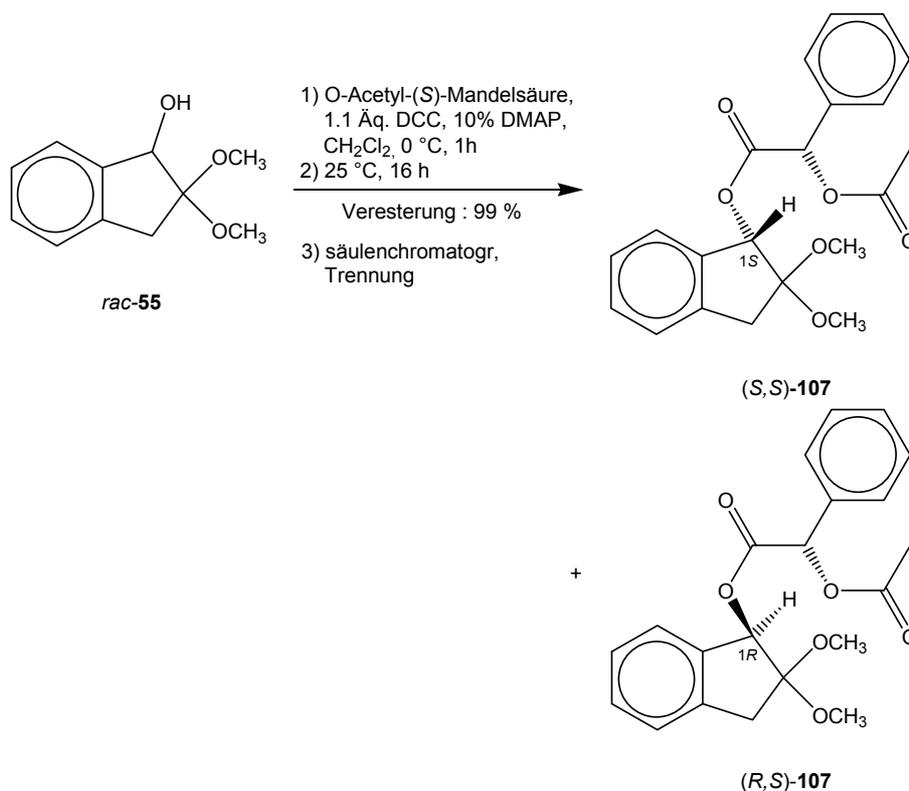


Bei 84.5 % *ee* handelt es sich zwar um ein gutes Resultat, jedoch war das Ziel ein Enantiomerenüberschuß über 99 %. Dieses verhindert möglicherweise eine Präkoordination des Katalysators an eine der beiden Acetalsauerstoffe des Edukts.

3.2.2 Racematspaltung von 2,2-Dimethoxyindan-1-ol (**55**) durch Veresterung mit (*S*)-*O*-Acetylmandelsäure

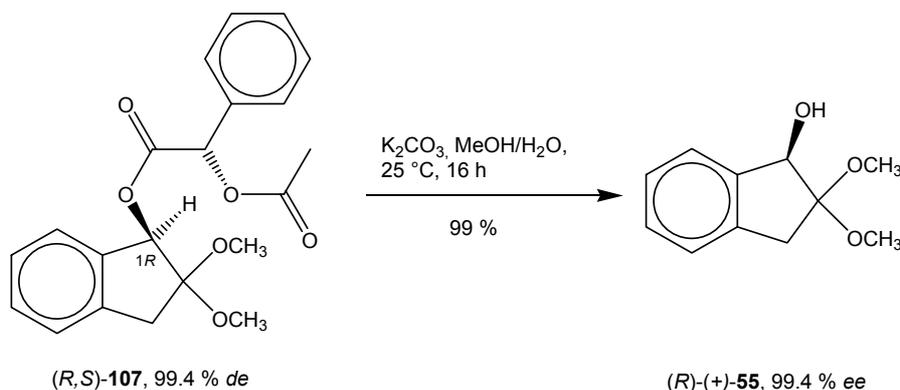
Um einen Enantiomerenüberschuß von über 99 % zu erreichen, wurde schließlich eine klassische Racematspaltung in Erwägung gezogen, da sich hier der Enantiomerenüberschuß des Produkts hauptsächlich auf die Trennung der Diastereomere zurückführen lässt. Als kostengünstiges Reagenz zur Racematspaltung wurde (*S*)-(+)-Mandelsäure ausgesucht, welche an der α -Hydroxyfunktion acetyliert wurde.

Eine Standardmethode zur nahezu quantitativen Bildung von Estern ist die Verwendung von Dicyclohexylcarbodiimid („DCC“) als Kupplungsreagenz und *N,N*-Dimethyl-4-aminopyridin („DMAP“) als nucleophilen Katalysator. Für die Veresterung von *rac*-**55** mit (*S*)-*O*-Acetylmandelsäure [(*S*)-**59**] wurde mit 1.1 Äq. DCC und 10 mol % DMAP in Dichlormethan erst 1 h bei 0 °C, dann 16 h bei 25 °C gerührt. Dabei bildete sich ein unlöslicher Niederschlag von Dicyclohexylharnstoff. Die Ausbeute der Veresterung betrug nach säulenchromatographischer Trennung 99 %.



Das Problem war schließlich die Trennung der beiden Diastereomere (*R,S*)-**107** und (*S,S*)-**107**. Die Ausbeute bei der Trennung ist sehr variabel und hängt von der zu

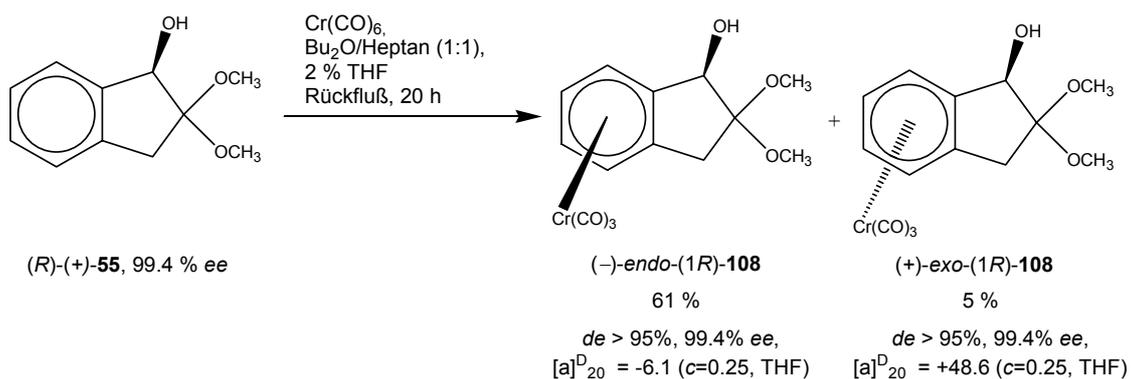
erzielenden Enantiomerenreinheit ab. Die säulenchromatographische Trennung führte in allen Fällen zu einem *de* von mindestens 98 %, im besten Fall von 99.4 % *de* (aus GC). Durch Verseifung des Esters mit Kaliumcarbonat in wasserhaltigem Methanol bei 25 °C wurde ohne weitere Neutralisation der fast enantiomerenreine Alkohol (+)-(*R*)-2,2-Dimethoxyindan-1-ol [(+)-(*R*)-**55**] in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten.



Da bei einem Enantiomerenüberschuß von 99.4 % eine weitere Optimierung nicht nötig war, wurde der erhaltene Alkohol einer Komplexierung mit Chromhexacarbonyl unterzogen.

3.3 Darstellung von (–)-*pR*-Tricarbonyl(η^6 -indan-1,2-dion)chrom(0)

Die Komplexierung von (+)-(*R*)-2,2-Dimethoxyindan-1-ol [(+)-(*R*)-**55**] mit Chromhexacarbonyl sollte mit einer möglichst hohen *endo*-Selektivität bezüglich des Alkohols durchgeführt werden, da das *exo*-Produkt zwar immer noch enantiomerenrein anfallen, jedoch später zu dem anderen Enantiomer des Diketons führen würde. Als beste Lösungsmittelmischung für die *endo*-Komplexierung wurde für das Racemat von LEINWEBER eine 1:1-Mischung aus Dibutylether und Heptan sowie ein Zusatz von 2 % THF gefunden. Eine Komplexierung mit Chromhexacarbonyl und diesem Lösungsmittelgemisch für 20 h unter Rückfluß lieferte mit einer guten 12:1-Selektivität (–)-*endo*-Tricarbonyl(η^6 -2,2-dimethoxyindan-1*R*-ol)chrom(0) [(–)-*endo*-(1*R*)-**108**] in 61 % Ausbeute. Das *exo*-Produkt (+)-*exo*-Tricarbonyl(η^6 -2,2-dimethoxyindan-1*R*-ol)chrom(0) [(+)-*exo*-(1*R*)-**75**] konnte nach mit der geringen Ausbeute von 5 % erhalten werden. Beide Verbindungen lassen sich säulenchromatographisch problemlos trennen.



Durch eine Kristallisation aus einer Mischung von TBME und Petrolether konnte ein für eine Röntgenstrukturanalyse verwendbarer Kristall von $(-)\text{-endo-(1R)-108}$ erhalten werden.

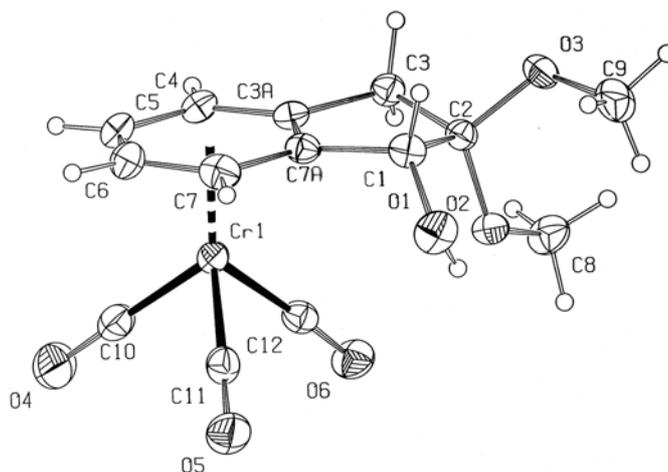


Abb. 4: Struktur von $(-)\text{-endo-(1R)-108}$ im Kristall

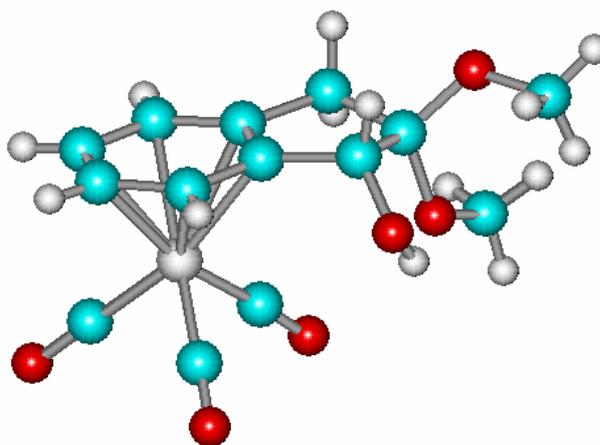


Abb. 5: Struktur von $(-)\text{-endo-(1R)-108}$ im Kristall
 (Darstellung des Kugel-Stab-Modells mit HyperChem 7.2).

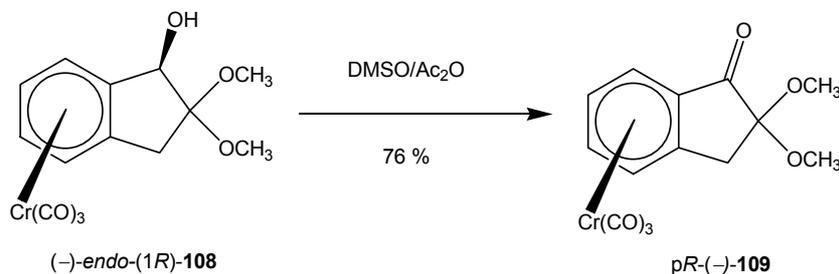
In der Tabelle 1 sind ausgewählte Bindungslängen von (-)-endo-(1*R*)-**108** dargestellt.

Cr1-C10	1.820(3)	Cr1-C3a	2.256(2)	C3-C3a	1.496(3)
Cr1-C11	1.828(3)	O1-C1	1.404(3)	C3a-C4	1.397(3)
Cr1-C12	1.833(2)	O4-C10	1.170(3)	C3a-C7a	1.407(4)
Cr1-C5	2.191(2)	O5-C11	1.155(3)	C4-C5	1.401(4)
Cr1-C6	2.201(2)	O6-C12	1.152(2)	C5-C6	1.405(5)
Cr1-C7	2.202(2)	C1-C7a	1.498(3)	C6-C7	1.399(4)
Cr1-C7a	2.236(2)	C1-C2	1.555(3)	C7-C7a	1.415(3)
Cr1-C4	2.242(2)	C2-C3	1.525(3)		

Tab. 1: Ausgewählte Bindungslängen [Å] von (-)-endo-(1*R*)-**108** im Kristall.

Aufgrund der hohen Güte der aus dieser Röntgenstrukturanalyse erhaltenen Daten lässt sich eindeutig die absolute Konfiguration des zur Komplexbildung eingesetzten Liganden als *R*-Konfiguration bestätigen. Daraus folgt, daß sich für alle vorigen Stufen inklusive der Diastereomere der Racematspaltung die absolute Konfiguration der Produkte exakt bestimmen lässt. Des weiteren lässt sich die Bestimmung der Konfiguration sogar bis auf die dünnschichtchromatographische Trennung bei der Säulenchromatographie der diastereomeren Mandelsäureester und deren GC zurückführen. Dieses stellt für die spätere Handhabung einen nicht zu unterschätzenden Vorteil dar.

Um zum enantiomerenreinen Diketon-Komplex zu kommen, wurde in der nächsten Stufe der Alkohol mittels einer *Swern*-Oxidation mit DMSO und Essigsäureanhydrid zum Keton oxidiert.

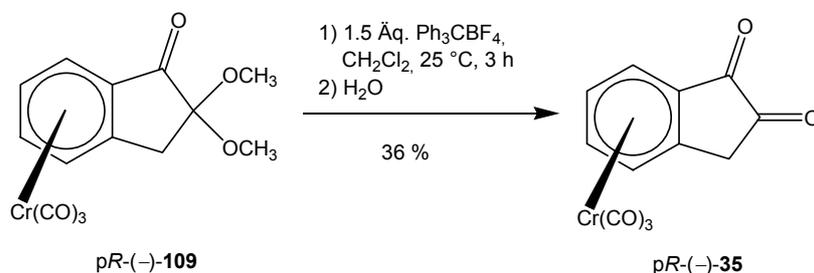


Das Keton (-)-Tricarbonyl(η^6 -2,2-dimethoxy-indan-1-on)chrom(0) (pR-**109**) wurde in einer guten Ausbeute von 76 % erhalten. Höhere Ausbeuten sind bei Oxidation, welche an einem Tricarbonylchrom-Komplex durchgeführt werden nur selten zu erreichen, weil jede Oxidationsreaktion eine Gefahr einer Dekomplexierung birgt. Dieses ist auch daher ersichtlich, daß man bei der Aufarbeitung dieser Reaktion penibel darauf achten muss, daß sämtliches verbleibendes DMSO durch mehrmaliges waschen der organischen Phase mit Wasser entfernt wird. Bleibt auch nur eine Spur DMSO bei der kompletten Entfernung des Lösungsmittels der Extraktion zurück, so erfolgt schlagartig eine komplette Dekomplexierung des Produkts.

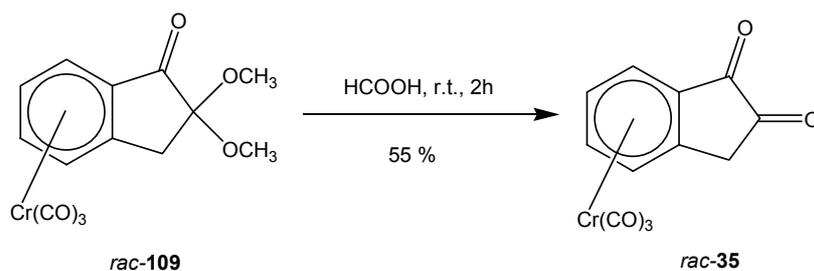
Beim erhaltenen Produkt (-)-Tricarbonyl(η^6 -2,2-dimethoxyindan-1-on)chrom(0) (pR-**109**) handelt es sich um einen rot-orangen Feststoff, welcher als Chiralitätselement im Gegensatz zum Edukt nur noch die planare Chiralität vorweist, d.h. ohne das Tricarbonylchrom-Fragment würde es sich beim reinen Liganden eine achirale Verbindung mit einer Symmetrieebene handeln. Dieses äußert sich z.B. in einer optischen Rotation von $[\alpha]_{20}^D = -561.0$ ($c=0.05$, THF) im Vergleich zum Alkohol-Komplex *endo*-(-)-(1R)-**108** mit $[\alpha]_{20}^D = -6.1$ ($c=0.25$, THF). Die höhere Verdünnung beim Keton-Komplex war wegen der intensiven Farbe notwendig, durch die der Detektor des Polarimeters sonst kein Licht empfangen konnte.

Bei der letzten Stufe zur Darstellung des enantiomerenreinen Diketon-Komplexes handelt es sich um die Deacetalisierung des verbleibenden Dimethylacetals. Nach vielen erfolglosen Versuchen, bei denen entweder andere Produkte oder Zersetzungsprodukte erhalten wurden, fand LEINWEBER für das Racemat als Reagenz zur Deacetalisierung das Tetrafluoroborat-Salz des Tritylium-Kations heraus.^[47] Lässt man (-)-Tricarbonyl(η^6 -2,2-dimethoxyindan-1-on)chrom(0) [(-)-pR-**109**] mit 1.5 Äquivalenten

Ph₃CBF₄ in Dichlormethan 3 Stunden bei 25 °C rühren und hydrolysiert dann mit Wasser, so erhält man mit einer maximalen Ausbeute von 36 % (–)-Tricarbonyl(η⁶-indan-1,2-dion)chrom(0) [(–)-(pR-35)] mit einer optischen Rotation von [α]₂₀^D = –36.0 (c=0.017, THF) :



Als neue Methode zur Deacetalisierung des racemischen Acetal-Komplexes *rac-109* wurde dieser mit Ameisensäure umgesetzt und der Diketon-Komplex *rac-35* in 55 % Ausbeute erhalten.

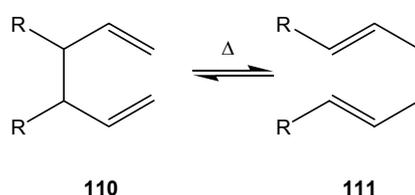


4. Reaktionen von Tricarbonyl(η^6 -indan-1,2-dion)chrom(0)

4.1 Versuche zur dianionischen Oxy-Cope-Umlagerung von Tricarbonyl(η^6 -indan-1,2-dion)chrom(0)

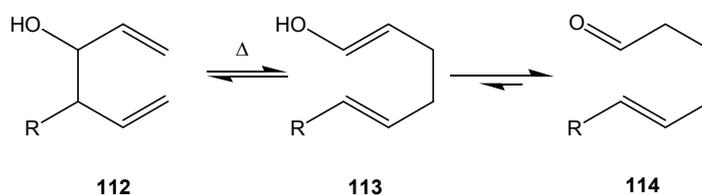
4.1.1 Einführung : Bekannte Oxy-Cope-Umlagerungen

Bei der ursprünglichen COPE-Umlagerung handelt es sich um eine thermische, reversible sigmatrope Umlagerung von substituierten 1,5-Hexadienen wie **110** zu den isomeren Verbindungen **111**.^[48]

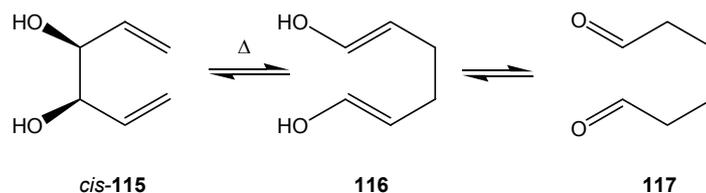


Bei der Umlagerung handelt es sich um einen konzertierten Prozess, d.h. es werden gleichzeitig Bindungen gebildet und gebrochen. Diese electrocyclische Reaktion folgt dabei den Regeln von WOODWARD und HOFFMANN.

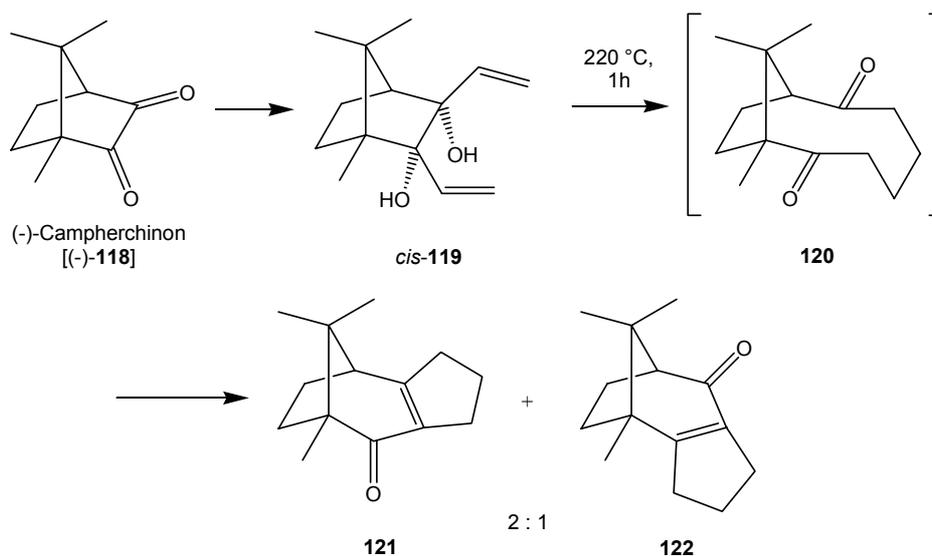
Die Reaktion wird durch Substituenten wie R = Ph, CN und CO₂R begünstigt und nahezu irreversibel. Ersetzt man einen Rest R durch ein Heteroatom wie Sauerstoff (z.B. R = OH), dann spricht man von einer so genannten *Oxy-Cope-Umlagerung*. Bei der Umlagerung von **112** entsteht zunächst ein Enol **113**, welches zur stabileren Carbonylverbindung **114** tautomerisiert.



Ersetzt man schließlich einen weiteren Rest R durch eine Hydroxygruppe, so erhält man entsprechend aus dem Diol *cis*-**115** nach der Umlagerung das zweifache Enol **116**, welches dann zur Dicarbonylverbindung **117** tautomerisiert.



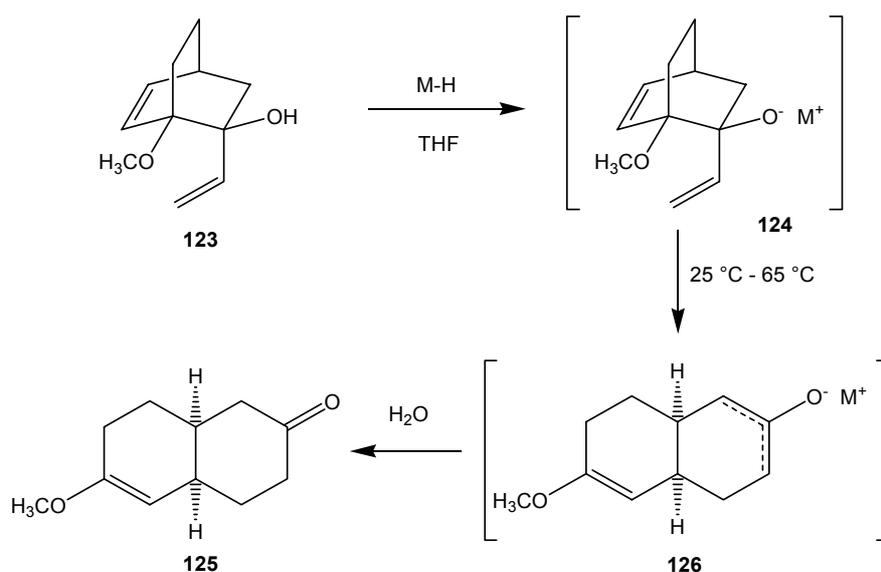
Besonders bei cyclischen Diolen kann in einigen Fällen die gebildete Dicarbonylverbindung in einer transannularen Reaktion weiterreagieren. Bereits im Jahr 1966 beobachteten BROWN et al. bei der thermischen Oxy-Cope-Umlagerung (1h bei 220 °C) von *cis*-**119**, welches sich aus (-)-Campherchinon [(-)-**118**] darstellen lässt, isolierten sie nicht die erwartete Dicarbonylverbindung **120**, sondern die beiden Produkte **121** und **122** im Verhältnis 2:1.^[49]



Die Produkte **97** und **98** entstehen vermutlich aus dem intermediär gebildeten Diketon **96** durch eine transannulare Reaktion. Die gleichen Produkte würde man bei einer baseninduzierten intramolekularen Aldolreaktion mit anschließender Dehydratisierung erhalten.

Da es sich bei den thermischen Oxy-Cope-Umlagerungen drastische Reaktionsbedingungen vorliegen, welche nicht mit allen Startmaterialien verträglich und im Labor teilweise schwer durchführbar sind, wurden Anstrengungen unternommen, diese Reaktion unter deutlich milderen Bedingungen durchzuführen. Dazu stellten EVANS und GOLOB im Jahr 1975 erstmals eine anionische Oxy-Cope-

Umlagerung als Beispiel einer Oxy-Anionen-beschleunigten pericyclischen Reaktion vor. Aus der Deprotonierung des Allylkohols **123**, einem [2.2.2]-Bicyclus, mit Kalium- oder Natriumhydrid entsteht das Alkoholat **124**, welches bereits zwischen 25 °C und 65 °C durch eine anionische Oxy-Cope-Umlagerung zum [4.0.4]-Bicyclus **125** umlagert. Nach Protonierung erhält man das Tetralin-Derivat **126**, welches auch durch die thermische Umlagerung des Allylkohols entsteht.^[50]

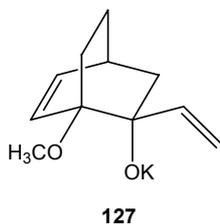


Der Abbau der Ringspannung des Bicyclus bei der Umlagerung zum Tetralin-Derivat **125** und die Resonanzstabilisierung des gebildeten Enolats sind der Grund für die starke Beschleunigung der Reaktion. Durch diese Stabilisierung wird das Gleichgewicht vollständig auf die Produktseite verschoben. Oxy-Cope- und anionische Oxy-Cope-Umlagerungen sind deshalb auch nicht reversibel.

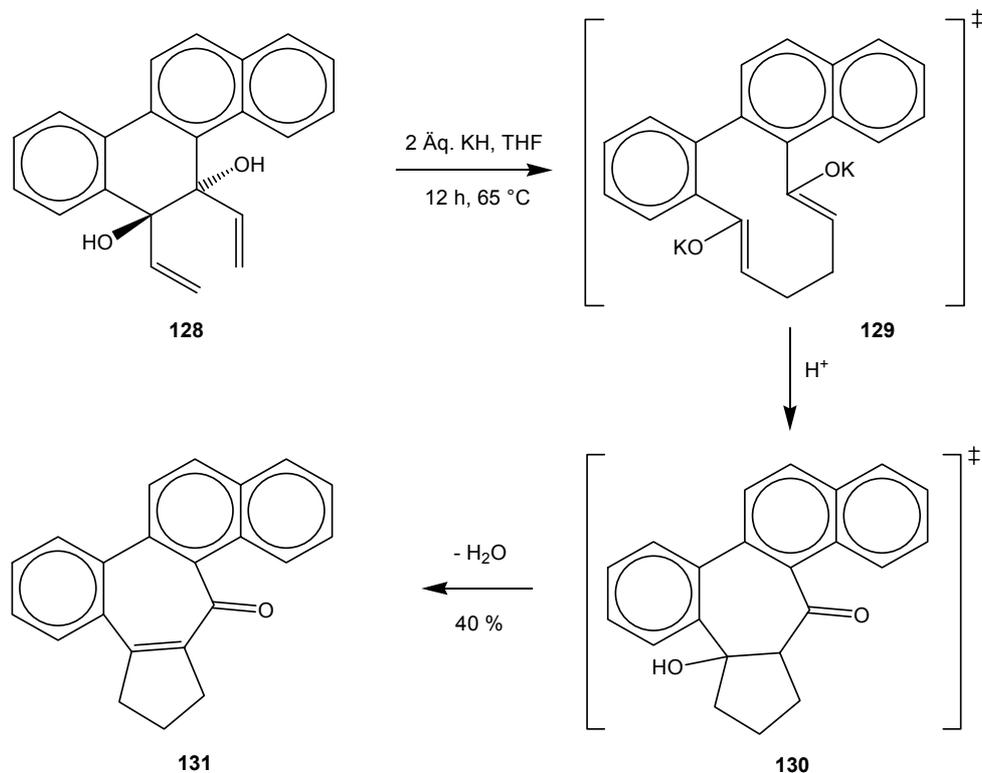
Eine weitere Besonderheit von [3.3]-sigmatropen Umlagerungen ist, daß die Chiralität von asymmetrischen Zentren auf das Produkt übertragen wird, d.h. es findet keine Racemisierung statt.

Die oben dargestellte anionische Oxy-Cope-Reaktion läuft nicht mit Kationen wie $M = Li$ oder $M = MgBr$ ab. Die Reaktion mit $M = K, Na$ kann durch Zugabe von Kronenethern wie 18-Krone-6 ($M = K$) oder 15-Krone-5 ($M = Na$) zusätzlich beschleunigt werden. Bei Kalium als Kation ist die Beschleunigung aufgrund der größeren Dissoziation vom Anion am größten. Die intermediären Enolate der Umlagerung lassen sich als Silylether isolieren.

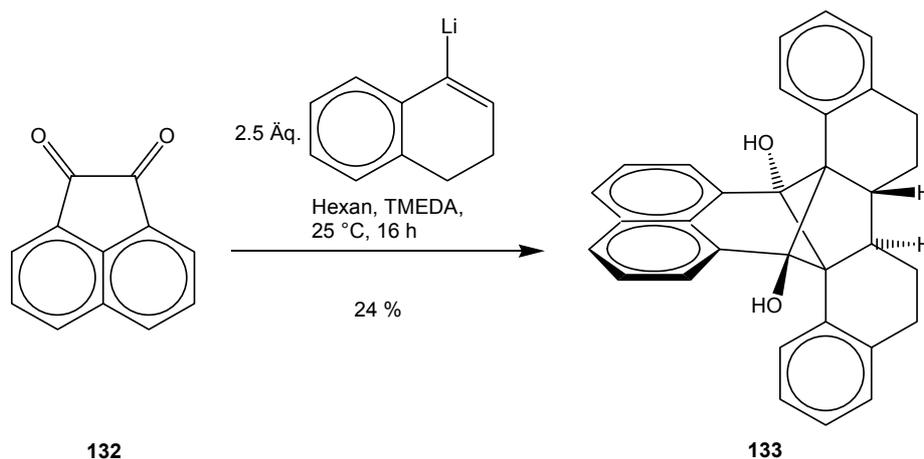
Aus der Tatsache, daß die zu **123** isomere Verbindung **127** auch nach 24 h bei 65 °C nicht umlagert wird die Schlussfolgerung gezogen, daß es sich bei der Umlagerung wirklich um einen konzertierten Prozess und nicht um einen radikalischen Mechanismus handelt.



Bis zum Jahr 1982 waren keine dianionischen Oxy-Cope-Umlagerungen bekannt. In diesem Jahr veröffentlichten SWAMINATHAN et al. die Umlagerung des aus Chrysenchinon gewonnenen *trans*-Diols **128**. Nach Deprotonierung des Diols mit Kaliumhydrid in THF und 12 h Reaktion bei 65 °C wurde nach Hydrolyse das durch eine intramolekulare Aldolkondensation erhaltene Benzotroponderivat **131** erhalten.^[51]

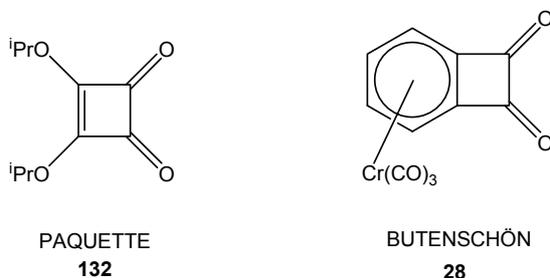


ALDER et al. veröffentlichten 1990 eine eindeutig dianionische Oxy-Cope-Umlagerung.^[52] Die Generierung des Dianions erfolgt dabei durch den zweifachen Angriff eines Kohlenstoff-Nucleophils auf ein 1,2-Diketon. Erst wenn die zweifache Addition erfolgt ist, kann es zur Umlagerung kommen, da die an der Umlagerung beteiligten Doppelbindungen erst durch die Kohlenstoff-Nucleophile ins Molekül eingebracht werden.



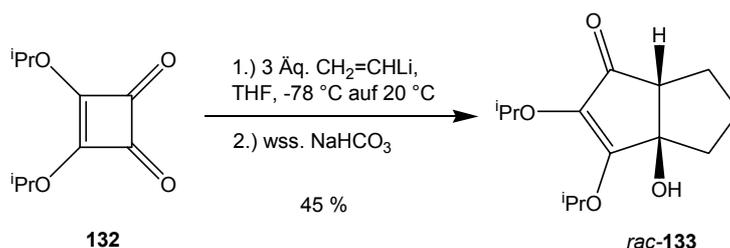
1-Tetralon wird in einer Shapiro-Reaktion in 1-(3,4-Dihydronaphthyl)lithium überführt.^[53] Bei 0 °C wird 1,2-Acenaphthochinon (**132**) zugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der erste Schritt ist die *trans*-Addition von zwei 1-(3,4-Dihydronaphthyl)lithium-Molekülen, an die sich eine dianionische Oxy-Cope-Umlagerung anschließt. Darauf folgt eine doppelt gekreuzte $[2\pi + 2\pi]$ -Cycloaddition, durch die nach Protonierung mit 1 M Salzsäure das Tricyclo[4.3.0.0^{5,9}]nonandiol **133** entsteht. Der genaue Mechanismus der intramolekularen $[2\pi + 2\pi]$ -Cycloaddition der beiden Enolatgruppen konnte bisher nicht aufgeklärt werden. Es sind ionische, radikalische und radikal-anionische Übergangszustände denkbar.

Das Gebiet der dianionischen Oxy-Cope-Umlagerungen wird bis dato nur von wenigen Arbeitsgruppen behandelt. Ein Durchbruch auf diesem Gebiet gelang im Jahr 1993 den Gruppen um PAQUETTE und BUTENSCHÖN. Dabei wurden von beiden als Ausgangsmaterialien substituierte Cyclobutendione verwendet. Im Fall von PAQUETTE wurden Quadratsäureester wie **132** verwendet. BUTENSCHÖN setzte für seine Reaktionen den Tricarbonylchrom(0)-Komplex des Benzocyclobutendions (**28**) ein. Bei den Reaktionen von PAQUETTE handelt es im Gegensatz zu denen von BUTENSCHÖN streng genommen nur ein wenigen Fällen um eine echte dianionische Umlagerung, sondern meistens um eine Folge aus konrotatorischer Ringöffnung und elektrocyclischer Reaktion. Dies wird hier später genauer beleuchtet.

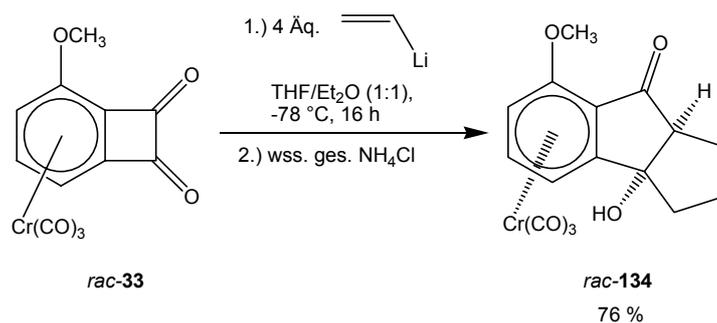


In beiden Fällen wird bei einer Umlagerung die hohe Ringspannung des Cyclobutendions abgebaut, was zu einer deutlichen Begünstigung der Umlagerung führen sollte. Über die Umlagerung von **28** mit Vinylolithium wurde bereits in der Einleitung dieser Arbeit berichtet.

Die 1993 von PAQUETTE veröffentlichte Umlagerung des Diisopropylesters der Quadratsäure (**132**) mit Vinylolithium läuft bereits zwischen $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und Raumtemperatur ab und liefert so milde Reaktionsbedingungen. Bei der Reaktion entsteht aus dem intermediär gebildeten Achtring-Umlagerungsprodukt bei der Hydrolyse das durch intramolekulare Aldolreaktion gebildete Diquinan *rac*-**133**.^[54]



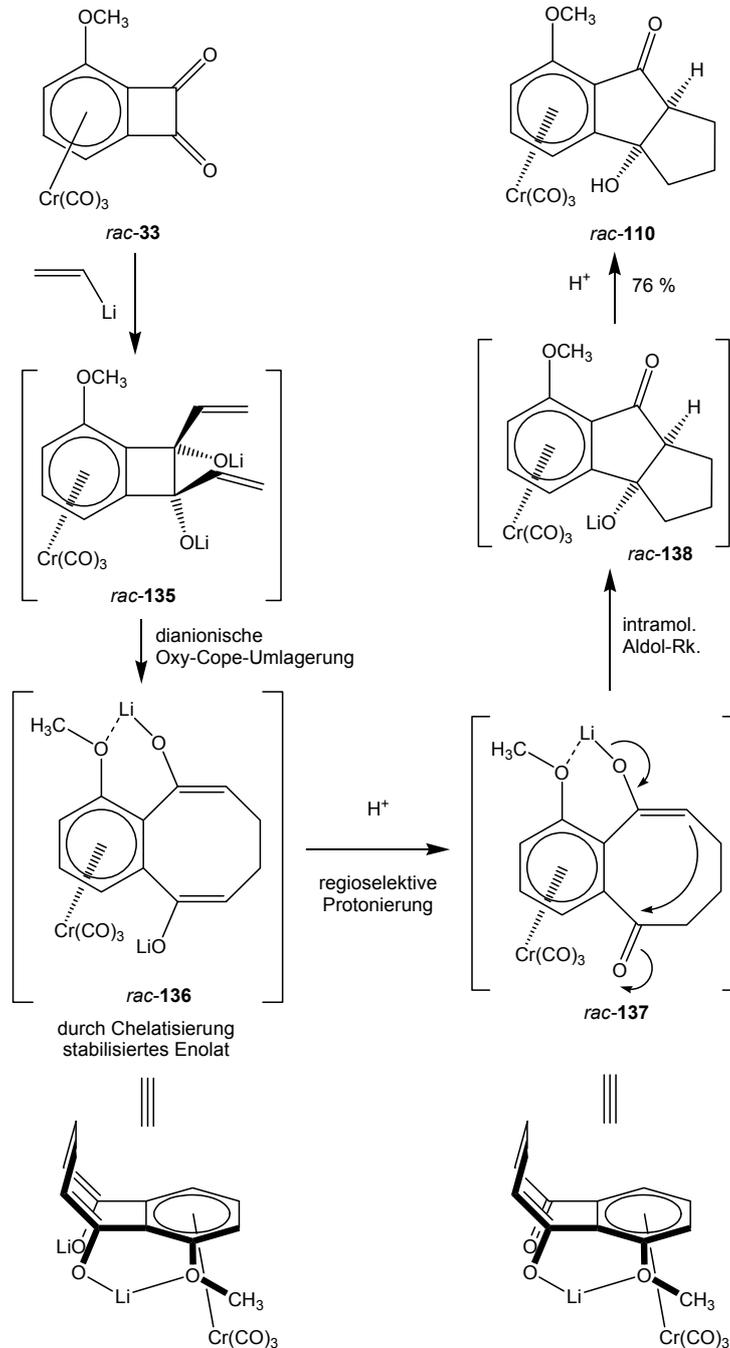
Die Vorzüge bei der Verwendung von Tricarbonylchrom(0)-Komplexen erkennt man besonders deutlich bei der von DONGOL durchgeführten dianionischen Oxy-Cope-Umlagerung des *rac*-Tricarbonyl(η^6 -3-Methoxybenzocyclobutendion)chrom(0) (*rac*-**33**). Die direkt vergleichbare Reaktion mit Vinylolithium liefert in 16 h bei konstant -78 °C nach Hydrolyse mit NH_4Cl -Lsg. in einer Ausbeute von 76 % diastereomerenrein die Verbindung *rac*-**134**. Diese ist ebenfalls das Produkt einer sich an die Umlagerung anschließende intramolekulare Aldol-Reaktion.^[15,55]



Durch den sterischen Einfluss des Tricarbonylchrom(0)-Fragments verläuft die Addition der Vinylgruppen an *rac*-**33** *cis-anti*-selektiv. Die *syn*-periplanare Anordnung der Vinylgruppen begünstigt eine dianionische Oxy-Cope-Umlagerung deutlich. Bei der Reaktion entsteht diastereoselektiv nur ein einziges Produkt in der hohen Ausbeute von 76 %. Sicherlich wird die Umlagerung auch durch den Abbau der Ringspannung des Vierringes begünstigt. Die Reaktion findet vollständig bei -78 °C statt, wobei es sich um sehr milde Bedingungen für derartige Reaktionen handelt. Der große Unterschied zur Reaktion von Paquette liegt jedoch darin, daß es sich bei *rac*-**33** um eine planar chirale Verbindung handelt, welche bei Einsatz des bisher unbekanntenen enantiomerenreinen **33** in einer vollständig diastereoselektiven Reaktion zu enantiomerenreinen Produkten führt. Das Tricarbonylchrom-Fragment als temporäres Chiralitätselement kann dann durch eine Dekomplexierung entfernt werden, wodurch ein enantiomerenreiner, metallfreier und hoch funktionalisierter Polycyclus erhalten werden kann. Die Quadratsäureester nach PAQUETTE liefern wegen der Symmetrie des Edukts racemische Gemische und schlechte *syn*-Selektivitäten bei der der Addition der Vinylgruppen.

Ein wichtiger Aspekt wurde bisher vernachlässigt. Die Verbindung *rac*-**134** kann aus *rac*-**33** nur dann diastereoselektiv entstehen, wenn die sich an die Umlagerung anschließende intramolekulare Aldol-Reaktion diastereoselektiv abläuft. Dieses ist jedoch nur möglich, wenn die Protonierung des intermediären Di(enolats) *rac*-**136**

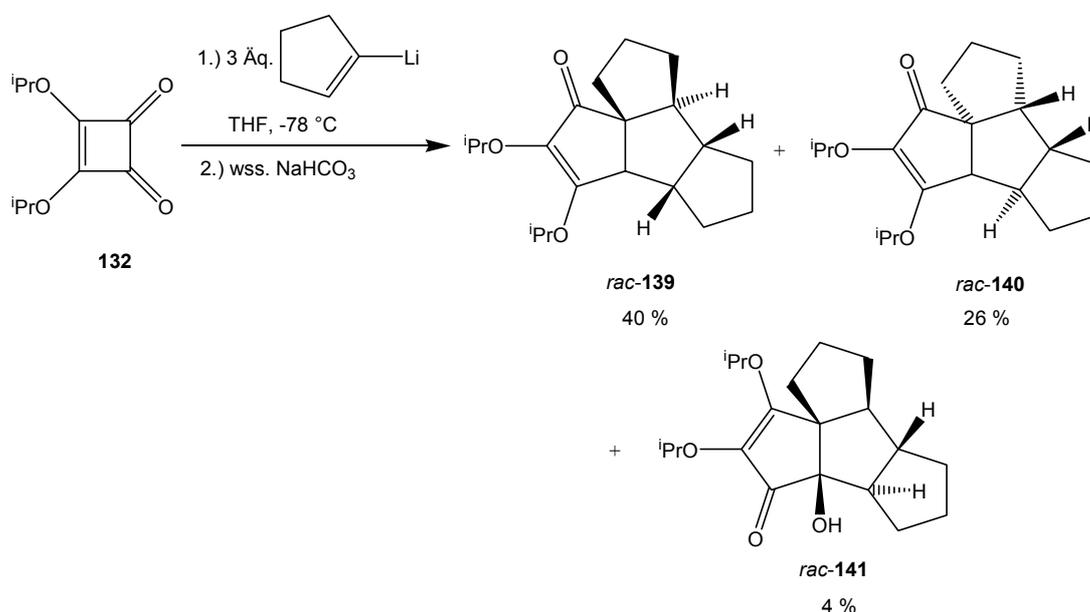
regioselektiv stattfindet. Es wird vermutet, daß durch die Methoxygruppe in *rac-33* eine Seite des ansonsten symmetrischen Di(enolats) *rac-136* durch Chelatisierung stabilisiert und eine Protonierung am nun reaktiveren Enolat statt findet.^[15,55] Die Aldolreaktion kann statt über das Enolat auch über das entsprechende Enol ablaufen.



Die intramolekulare Aldolreaktion von *rac*-**137** zu *rac*-**138** verläuft diastereoselektiv, weil das Enolat das die Carbonylgruppe von der dem Tricarbonylchrom-Fragment abgewandten Seite her angreift.

Bei der Umsetzung von Quadratsäureestern nach PAQUETTE lässt sich noch ein weiterer Unterschied zu den Umlagerungen mit Tricarbonylchrom(0)-Komplexen erkennen.

Wird **132** mit 1-Cyclopentenyllithium unter den oben beschriebenen Bedingungen umgesetzt, bilden sich drei verschiedene Polyquinane mit einer Gesamtausbeute von 70 %. Hauptprodukte sind die beiden Diastereomere *rac*-**139** (40 %) und *rac*-**140** (26 %). Außerdem entsteht noch in 4 % Ausbeute das Isomer *rac*-**141**.^[56]

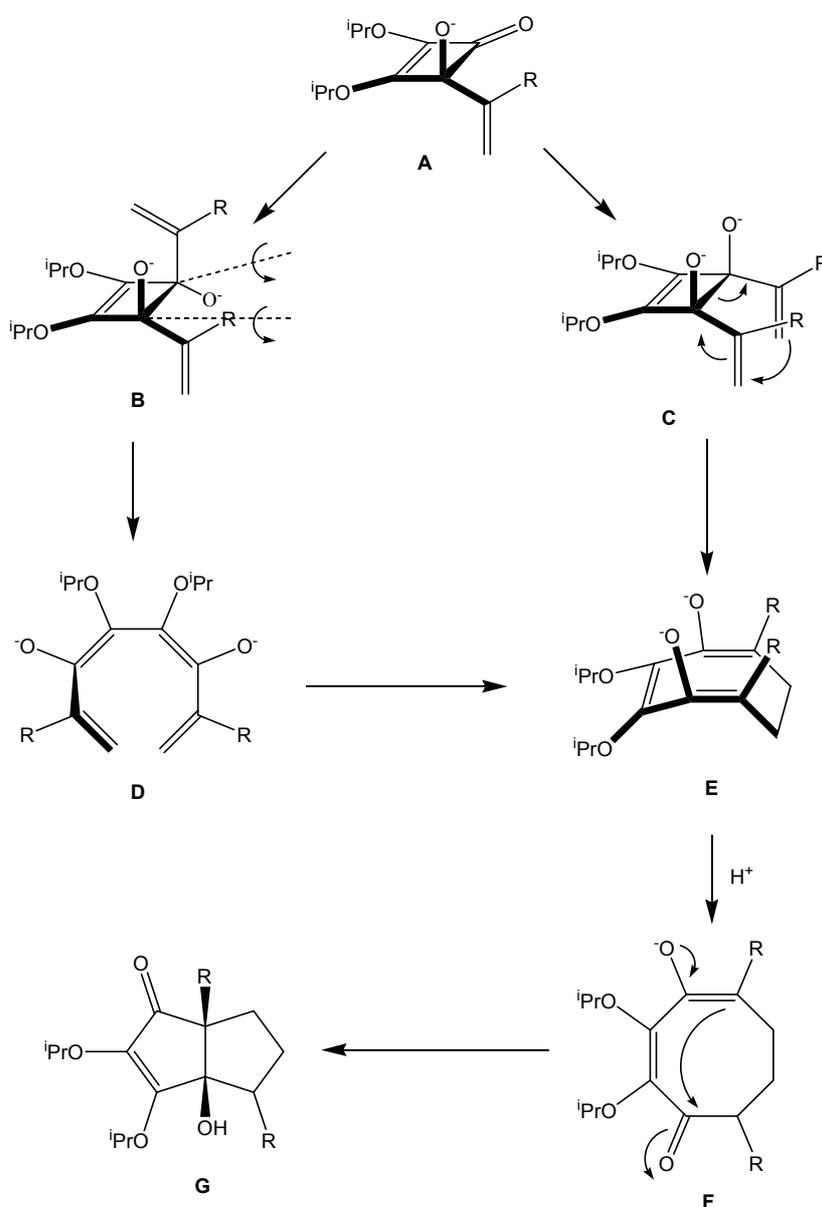


Diese drei Produkte können nicht alle durch eine dianionische Oxy-Cope-Umlagerung entstanden sein. Es muss also mehrere Mechanismen geben, die zu der Produktverteilung führen. Zur Aufklärung wurden die intermediär entstehenden Di(enolate) mit Trimethylsilylchlorid abgefangen. Aus deren Konfiguration und Konstitution konnte auf die möglichen Reaktionswege geschlossen werden.

Der Tetracyclus *rac*-**140** ist das Produkt einer dianionischen Oxy-Cope-Umlagerung mit nachfolgender Aldolreaktion. Im ersten Schritt bildet sich das *syn*-1,2-Additionsprodukt, das zum Di(enolat) umlagert. Die Umlagerung verläuft über einen bootförmigen sechsgliedrigen Übergangszustand. Rechnungen haben ergeben, daß

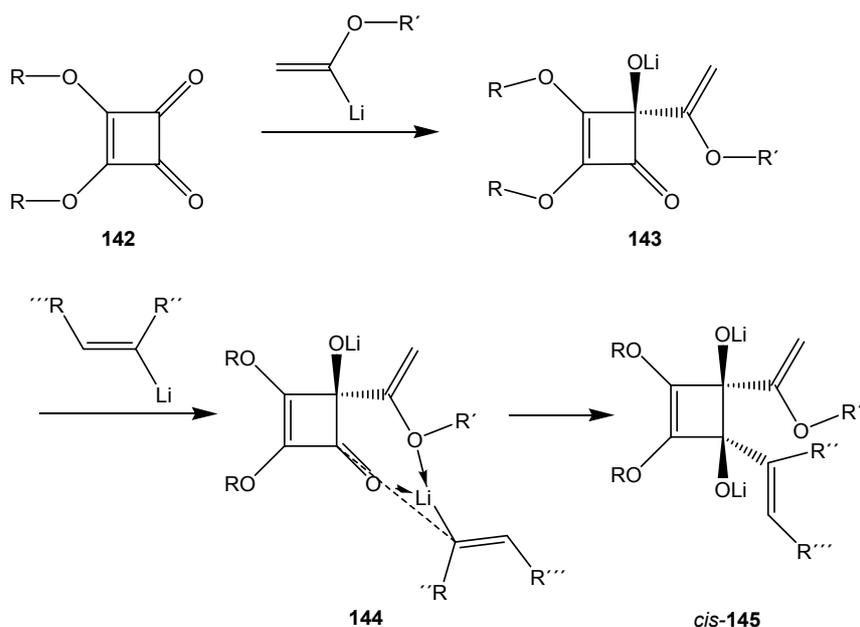
dieser Verlauf energetisch deutlich günstiger ist als der über einen sesselförmigen Übergangszustand. Nach Protonierung erfolgt dann die Aldolreaktion zu *rac*-140.

Das Hauptprodukt *rac*-139 entsteht dagegen durch die bevorzugte *trans*-Addition der beiden Vinylanionen. An die Addition schließen sich dann eine konrotatorische Ringöffnung und eine konrotatorische Electrocyclisierung an. Dieses scheint auch für weniger substituierte Vinylolithiumderivate der bevorzugte Reaktionsweg zu sein. Ein möglicher Mechanismus für monosubstituierte Vinylolithiumderivate ist im folgenden dargestellt.



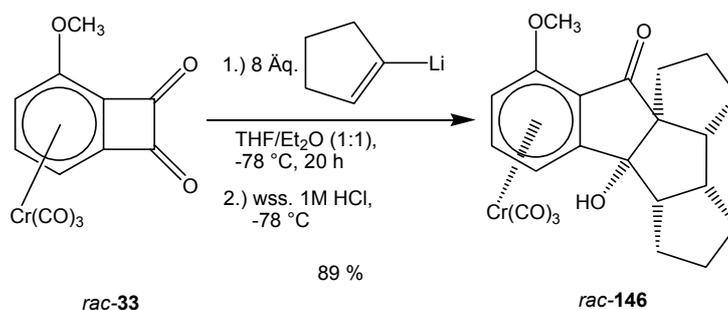
Der Pfad **A** → **C** → **E** → **F** → **G** beschreibt eine normale dianionische Oxy-Cope-Umlagerung mit anschließender intramolekularer Aldolreaktion. Der Weg **A** → **B** beschreibt die bevorzugte *trans*-Addition der Vinylolithiumderivate und sollte wegen des größeren Abstands der Doppelbindungen eher zu einer konrotatorischen Ringöffnung (**B** → **D**) als zu einer dianionischen Oxy-Cope-Umlagerung führen. Über eine electrocyclische Reaktion (**D** → **E**) erhält man dann das gleiche Produkt wie bei der Umlagerung. Im Fall der Reaktion von Cyclopentenyllithium führt der Weg **A** → **B** → **D** → **E** → **F** → **G** zu einem anderen Diastereomer (*rac*-**139**) als der Weg über die dianionische Oxy-Cope-Umlagerung (*rac*-**140**).

Eine bevorzugte *syn*-Addition ist möglich, wenn die erste Vinylolithiumverbindung einen zur Chelatisierung fähigen Substituenten (z.B. OCH₃) trägt. Es wurde auch über die Verwendung chiraler Acetale für eine stereoselektive Reaktion berichtet. Dadurch läuft der Reaktionsweg über eine dianionische Oxy-Cope-Umlagerung bevorzugt ab.^[57]



Das Nebenprodukt *rac*-**141** der Reaktion mit Cyclopentenyllithium entsteht vermutlich durch eine 1,4-Addition, d.h. die zweite Addition des Vinylolithiumderivats findet am Enolether des Isopropoxy-Substituenten statt. Eine konrotatorische Ringöffnung und Cyclisierung führt dann letztendlich nach einer intramolekularen Aldolreaktion beider Aufarbeitung zum Produkt *rac*-**142**.

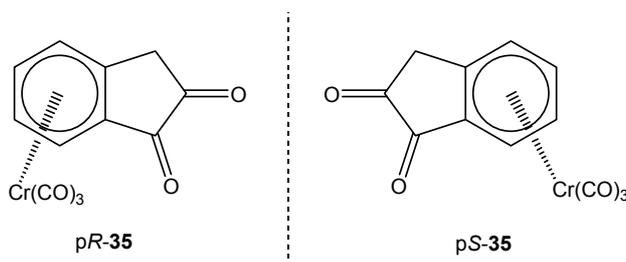
Im Gegensatz zu diesen Reaktionen mit Quadratsäureestern erhielt DONGOL bei der Reaktion von Cyclopentenyllithium mit *rac*-Tricarbonyl(η^6 -3-methoxybenzocyclobutendion)chrom(0) (*rac*-**33**) in 89 % Ausbeute diastereomerenrein das Tetraquinan *rac*-**146**. Die Konfigurationen der asymmetrischen Zentren wurden durch eine Kristallstrukturanalyse bestätigt.^[15,55]



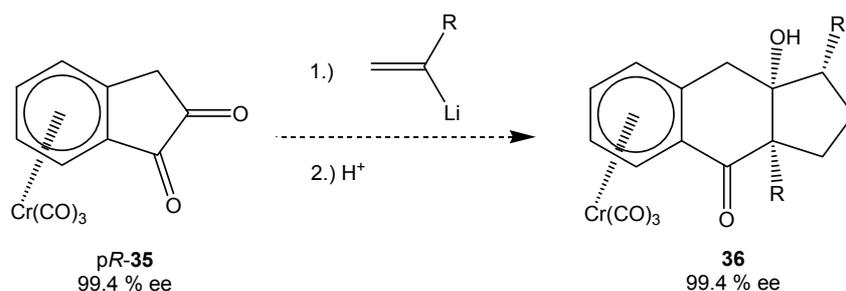
An diesen Beispielen sieht man, daß die dianionische Oxy-Cope-Umlagerung von cyclischen Diketonen bei der Verwendung von Tricarbonylchrom(0)-Aren-Komplexen unter sehr milden Bedingungen (meistens reichen $-78\text{ }^\circ\text{C}$), hohen Ausbeuten (bis 89 %), und hoher Diastereoselektivität (bis $de > 95\%$) verlaufen. Bei der bisher noch nicht durchgeführten Verwendung enantiomerenreiner planar chiraler Komplexe könnte eine vollständige Enantioselektivität erreicht werden. Nach Dekomplexierung des Tricarbonylchrom(0)-Fragments würden hoch funktionalisierte polycyclische Verbindungen mit hohem Enantiomerenüberschuß erhalten werden.

4.1.2 Dianionische Oxy-Cope-Umlagerungen von Tricarbonyl(η^6 -indan-1,2-dion)chrom(0) (**35**)

Interessant sollte nun die dianionische Oxy-Cope-Umlagerung des zum Tricarbonyl(η^6 -benzocyclobutendion)chrom(0) (**28**) homologen, planar chiralen Tricarbonyl(η^6 -indan-1,2-dion)chrom(0) (**35**) sein dessen diastereoselektive Synthese bereits in Kapitel 3 beschrieben wurde. Die beiden Enantiomere *pR*-**35** und *pS*-**35** seien hier noch einmal abgebildet.

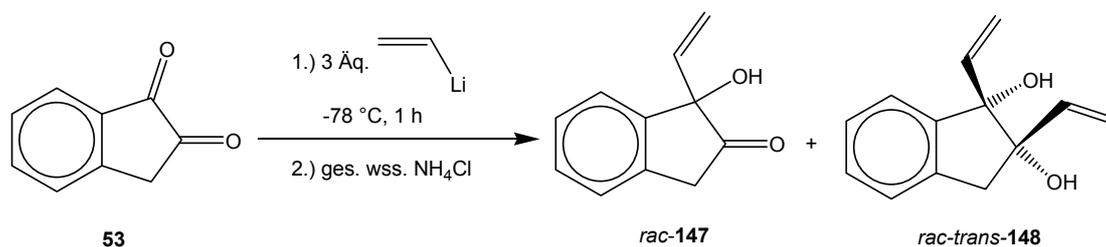


Die dianionische Oxy-Cope-Umlagerung des enantiomerenreinen (99.4 % *ee*) Komplexes *pR*-**35** mit monosubstituierten Alkenyllithiumderivaten sollte nach intramolekularer Aldol-Reaktion das ebenfalls das enantio- und diastereomerenreine Umlagerungsprodukt **36** liefern.

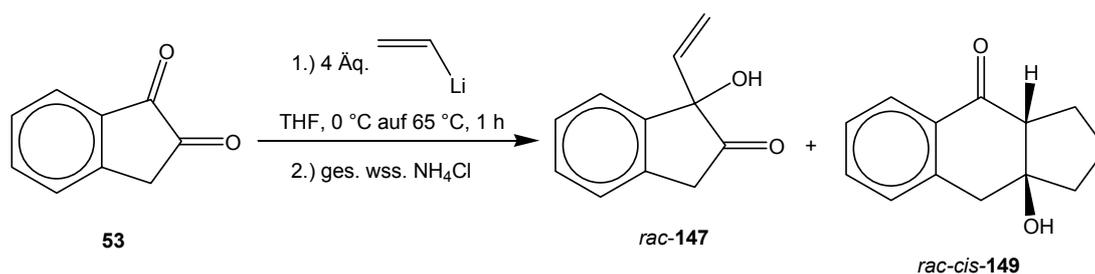


Neben der erfolgreichen Umlagerung zahlreicher offenkettiger aromatischer und aliphatischer Diketone mit Vinylolithium wurde 1998 von CLAUSEN auch die dianionische Oxy-Cope-Umlagerung des unkomplexierten Indan-1,2-dions (**53**) durchgeführt.^[58,59] Bei der Umsetzung mit 3 Äq. Vinylolithium bei -78 °C für 1 h und anschließender Aufarbeitung mit ges. wss. Ammoniumchlorid-Lsg erhielt er kein Produkt einer dianionischen Oxy-Cope-Umlagerung, sondern in 11 % Ausbeute das Monoadditionsprodukt *rac*-**147** und als Hauptprodukt in 45 % Ausbeute *trans*-1,2-

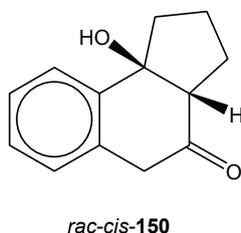
Divinyl-1,2-indandiol (*rac*-**148**), das Produkt einer *anti*-Addition von zwei Molekülen Vinylolithium an Indan-1,2-dion (**53**) in hoher Diastereomerenreinheit (*de* > 95 %).



Erst nach Erhitzen unter Rückfluß reagiert das Dianion von *rac*-*trans*-**148** weiter. Nach saurer Hydrolyse mit ges. wss. Ammoniumchlorid-Lsg. erhielt CLAUSEN in 20 % Ausbeute das Monoadditionsprodukt *rac*-**147** und in 28 % Ausbeute den Tricyclus *rac*-*cis*-**149**. Dieser Tricyclus ist das Produkt einer dianionischen Oxy-Cope-Umlagerung mit anschließender intramolekularer Aldol-Reaktion.^[58,59]

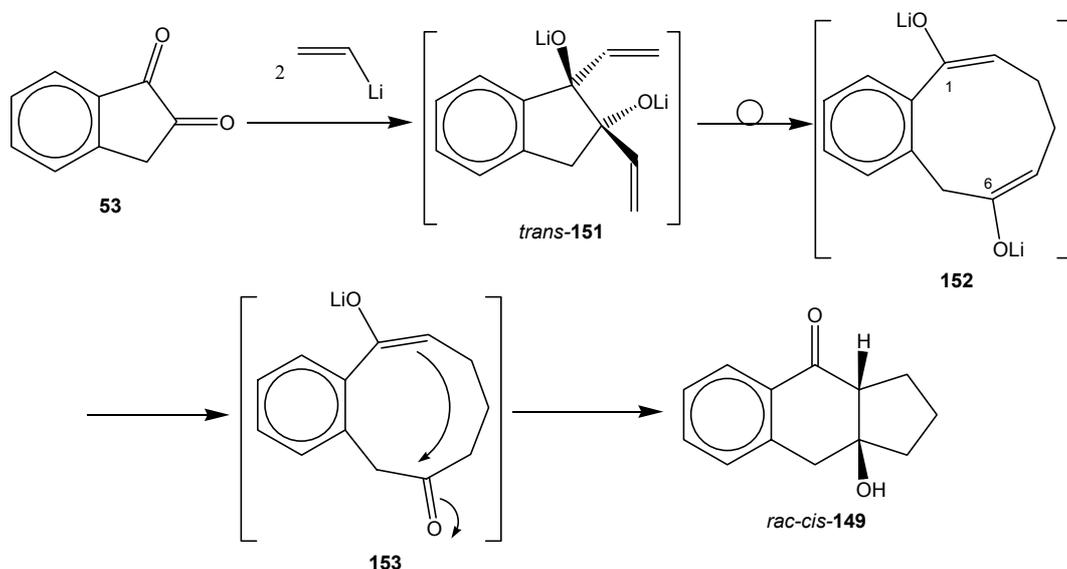


Es bildet sich ausschließlich der Tricyclus **149** und nicht das ebenfalls denkbare Regioisomer 9b-Hydroxy-1,2,3,3a,4,5,9b-hexahydrocyclopenta[*a*]naphthalin-4-on (*rac*-*cis*-**150**).

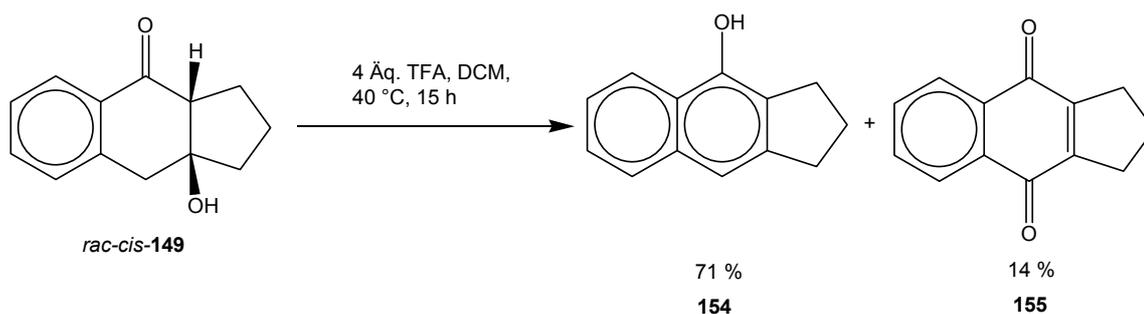


Die erste Protonierung muss deshalb selektiv am Enolat an C-6 von **152** erfolgen. Diese Enolatfunktion steht nicht in Konjugation mit dem Aromaten und ist dadurch basischer als die zum Aromaten konjugierte Enolatfunktion an C-1 von **152**. Der intramolekulare Angriff des Enolats von **153** erfolgt dann schneller als die zweite Protonierung, so daß

kein Cyclononanderivat isoliert werden kann. Die relative Konfiguration des Tricyclus *rac*-**149** konnte spektroskopisch bestimmt werden.

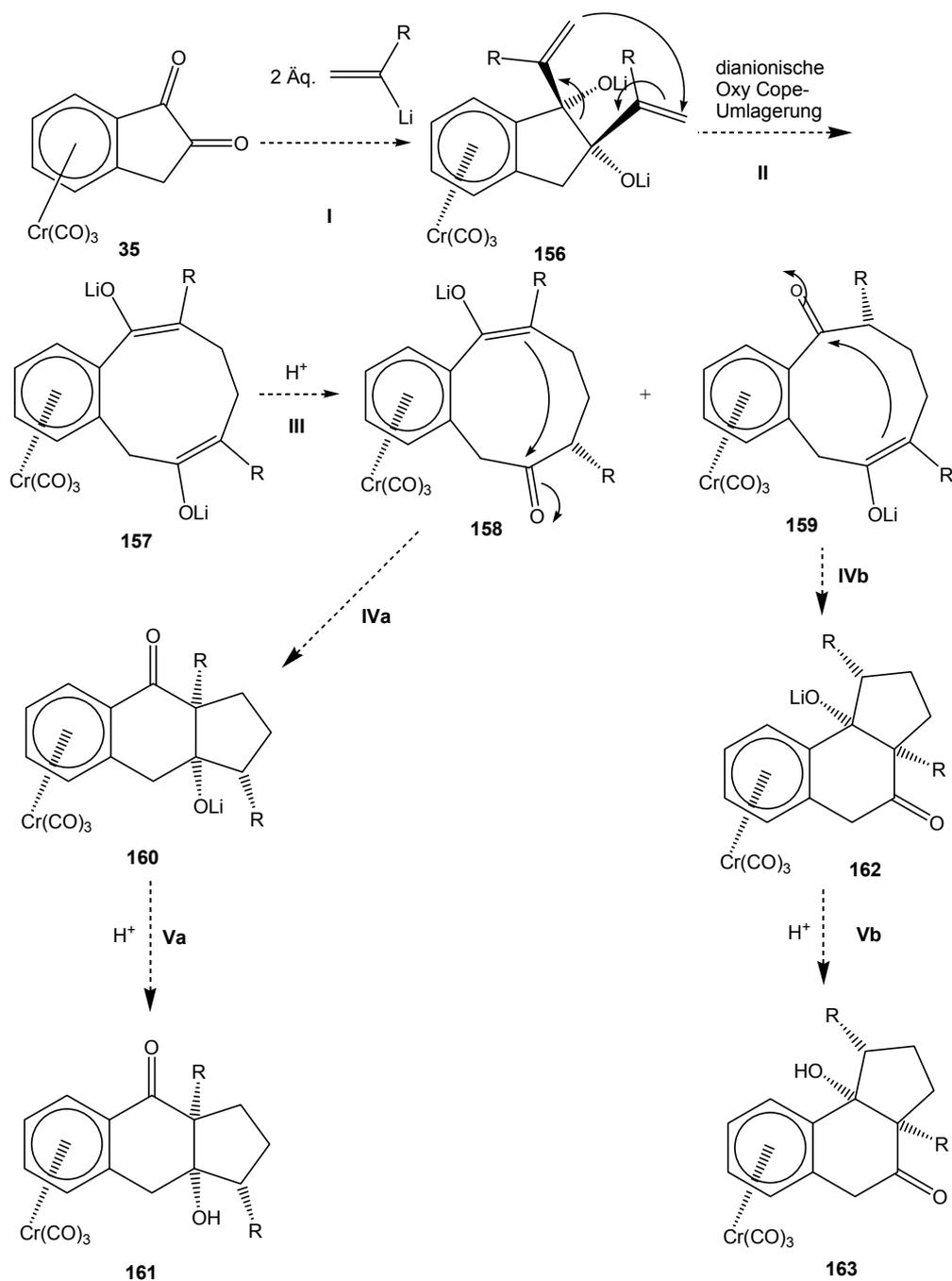


Bei der Umsetzung des Tricyclus *rac*-**149** mit Trifluoressigsäure (TFA) in Dichlormethan (DCM) unter Rückfluß wurde Wasser eliminiert und CLAUSEN erhielt nicht das direkte Eliminierungsprodukt, sondern in 71 % Ausbeute das α -Naphtholderivat **154**. Als Nebenprodukt konnte in 14 % Ausbeute das 1,4-Naphthochinon **155** isoliert werden.^[58,59]



Die Übertragung dieser Reaktionen auf zunächst racemisches und später enantiomerenreines Tricarbonyl(η^6 -indan-1,2-dion)chrom(0) (**35**) sollte aufgrund des sterischen Einflusses des Tricarbonylchrom(0)-Fragments zu bevorzugter *syn*-Addition der Alkenyllithium-Derivate und durch die dadurch begünstigte dianionische Oxy-Cope-Umlagerung zu deutlich milderen Reaktionsbedingungen und höheren Ausbeuten führen. Bereits die Addition an die beiden Ketone sollte durch den zusätzlichen Elektronenzug des Tricarbonylchrom(0)-Fragments schneller verlaufen.

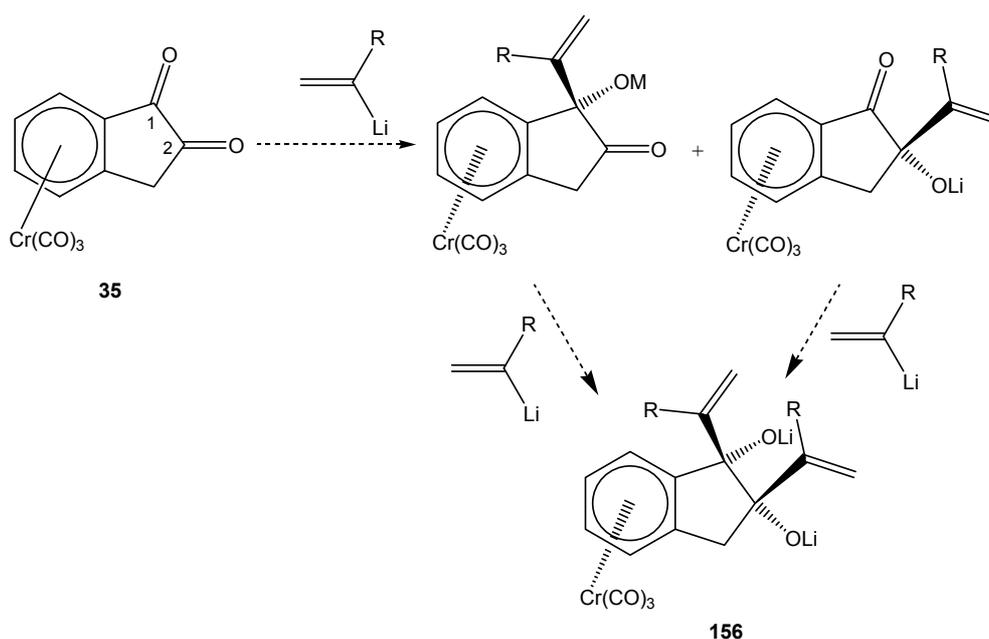
Ein möglicher Mechanismus der dianionischen Oxy-Cope-Umlagerung von Tricarbonyl(η^6 -indan-1,2-dion)chrom(0) (**35**) mit substituierten Vinylolithium-Derivaten wird im folgenden vorgeschlagen.



Im ersten Schritt findet eine *syn*-1,2-Diaddition von zwei Vinylolithium-Derivaten an das Diketon **35** statt. Dieses Dianion **156** lagert in einer dianionischen Oxy-Cope-Umlagerung zu einem cyclischen Neunring-Di(enolat) **157** um. Bei der sauren

Aufarbeitung wird eines der beiden Enolate von **157** protoniert, wobei das gebildete Keton mit dem verbleibenden Enolat in einer intramolekularen Aldoladdition zum jeweiligen Tricyclus weiterreagiert (**160** bzw. **162**). Dabei sollte das Di(enolat) **157** normalerweise in einer Konformation des Cyclononans vorliegen, bei der die Protonierung nur von der Peripherie aus möglich ist, wodurch das entstehende neue Stereozentrum am Rest R diastereoselektiv gebildet wird. Eine anschließende zweite Protonierung führt dann zum tricyclischen Endprodukt (**161** bzw. **163**), welches bei einfach substituierten Vinylolithium-Derivaten zu drei, bei zweifach substituierten zu fünf neuen Stereozentren führt. Ob letztendlich das Produkt auf dem Weg **I** → **II** → **III** → **IVa** → **Va** oder **I** → **II** → **III** → **IVb** → **Vb** gebildet wird, hängt ausschließlich vom ersten Protonierungsschritt **III** ab. Wie zuvor beim Mechanismus für das unkomplexierte Indan-1,2-dion besprochen wurde, sollte wegen der erhöhten Stabilität des zum Aromaten konjugierten Enolats der Reaktionsweg **III** → **IVa** → **Va** bevorzugt sein.

Ebenfalls berücksichtigt werden muss, daß die Addition der beiden Alkenyllithium-Verbindungen schrittweise und nicht konzertiert stattfindet. Da die Carbonylgruppe an C-2 in **35** normalerweise reaktiver als die zum Aromaten konjugierte an C-1 sein sollte, müsste die erste Addition an C-2 stattfinden. Die zweite Addition würde dann zum gleichen Dianion **156** führen. Die Reaktionsgeschwindigkeit beider möglicher Wege sollte auch aus sterischen Gründen etwas unterschiedlich sein.



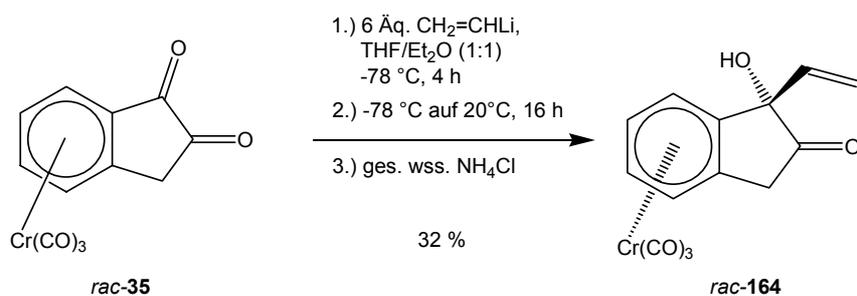
Im Gegensatz zu diesen theoretischen Überlegungen zeigen die Reaktionen des unkomplexierten Indan-1,2-dions, daß als Monoadditionsprodukt sowohl bei tiefer als auch bei hoher Temperatur ausschließlich die Addition an C-1 isoliert wird. Dieses kann bedeuten, daß eine zweite Addition ausschließlich aus der 2-Vinylverbindung stattfindet oder das Monoadditionsprodukt an C-1 nicht vollständig weiterreagiert.

Die Reaktion mit Vinylolithium wurde schließlich mit *rac*-Tricarbonyl(η^6 -indan-1,2-dion)chrom(0) (*rac*-**35**) durchgeführt. Bei den Standardbedingungen (-78 °C, THF/Et₂O) wurde kein isolierbares Produkt erhalten, also wurden die Reaktionsbedingungen folgendermaßen variiert :

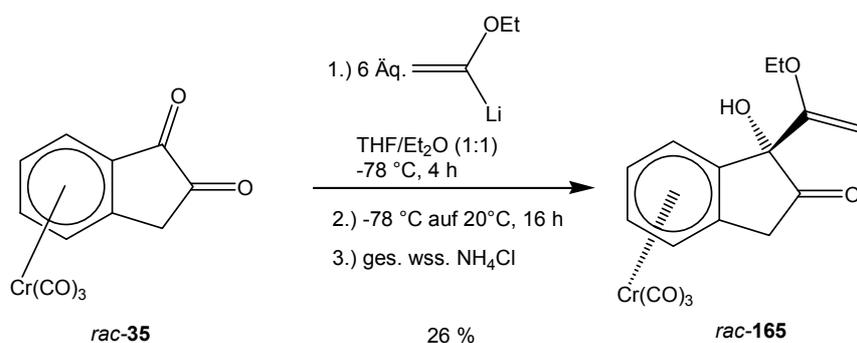
- A) Temperatur : -78 °C bis 65 °C
- B) Reaktionszeit : 2 h bis 4 d
- C) Äquivalente Alkenyllithium : 3 Äq. Bis 20 Äq.
- D) Art der Zugabe : Edukt zu Vinylolithium und umgekehrt
- E) Zusatz von Lewisäuren wie CeCl₃ oder BF₃*Et₂O bei -78 °C
- F) Säuren zur Aufarbeitung : ges. wss. NH₄Cl, verd. wss. NH₄Cl, H₂O, 1M wss. HCl ; alle bei -78 °C
- G) Zusatz von TMEDA zur Beschleunigung d. Reaktion

Bei allen diesen Reaktionsbedingungen wurde kein Produkt einer dianionischen Oxy-Cope-Umlagerung isoliert. In den meisten Fällen, besonders bei höherer Temperatur, wurden ausschließlich Zersetzungsprodukte oder unidentifizierbare und nicht trennbare Produktgemische erhalten. In diesen Gemischen konnte allerdings kein Produkt einer Umlagerung gefunden werden.

Das einzige isolierbare Produkt war in wenigen Fällen das Monoadditionsprodukt an C-1. Bei der Umsetzung von *rac*-Tricarbonyl(η^6 -indan-1,2-dion)chrom(0) (*rac*-**35**) mit 6 Äq. Vinylolithium in THF/Et₂O (1:1) zunächst für 4 h bei -78 °C und dann über Nacht (16 h) von -78 °C auf 20 °C wurde in 32 % Ausbeute das unbekannte Monoaddukt *rac*-*endo*-Tricarbonyl(η^6 -1-vinyl-2-oxo-indan-1-ol)chrom(0) (*rac*-*endo*-**164**) als oranger Feststoff (Smp. 145 °C) erhalten.



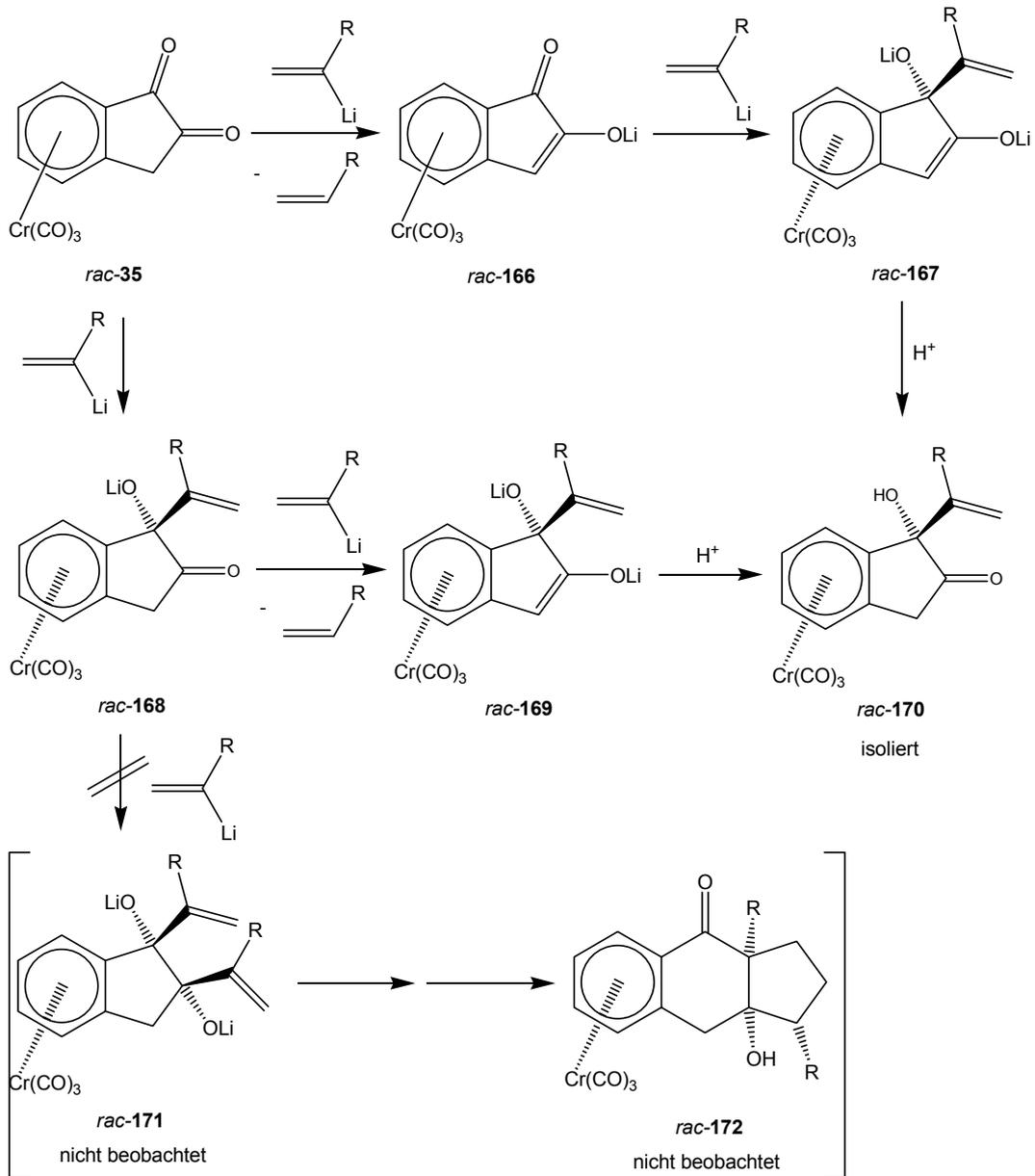
Bei der entsprechenden Umsetzung von *rac*-Tricarbonyl(η^6 -indan-1,2-dion)chrom(0) (*rac-35*) mit 6 Äq. 1-Ethoxy-1-lithioethen in THF/Et₂O (1:1) zunächst für 4 h bei -78 °C und dann über Nacht (16 h) von -78 °C auf 20 °C wurde in 26 % Ausbeute das unbekannte Monoaddukt *rac-endo*-Tricarbonyl(η^6 -1-(1-ethoxyvinyl)-2-oxoindan-1-ol)chrom(0) (*rac-165*) als gelboranges viskoses Öl erhalten.



Daß im Gegensatz zu der Reaktion mit unkomplexiertem Indan-1,2-dion auch bei höherer Temperatur kein Umlagerungsprodukt gefunden werden konnte, lässt auf eine veränderte Reaktivität von Tricarbonyl(η^6 -indan-1,2-dion)chrom(0) (**35**) schließen. Ein weiterer Aspekt der Reaktivität von Tricarbonylchromkomplexen wurde in diesem Zusammenhang bisher vernachlässigt, nämlich die erhöhte Acidität benzyli-scher Protonen. Eine benzyliche Deprotonierung lässt sich, wie bereits in der Einleitung dieser Arbeit erwähnt wurde, bereits bei weit weniger elektronenarmen als der hier in α -Position zu einem Keton stehenden CH₂-Gruppe deprotonieren. Bei der Reaktion von **35** mit der starken Base Vinyl-lithium könnte die Deprotonierung der benzyli-schen CH₂-Gruppe sogar vor einem nucleophilen Angriff an C-1 stattfinden, was zunächst zu einem Enolat führen würde. Dieses wäre dann vollständig mit dem aromatischen System konjugiert und dementsprechend stabil. Die verbleibende Carbonylgruppe an C-

1 könnte dann mit einem weiteren Molekül Vinylolithium nach saurer Aufarbeitung zum isolierten Monoadditionsprodukt führen.

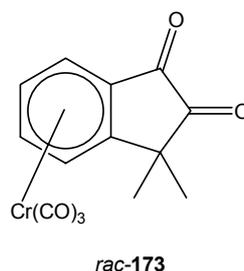
Der umgekehrte Weg, bei dem zuerst die Addition an C-1 und dann die Deprotonierung der benzylichen CH₂-Gruppe stattfindet, wäre natürlich auch eine Möglichkeit und würde zum gleichen Produkt führen. Allerdings wäre hier die Chance für eine zweite Addition größer, was allerdings nicht experimentell bestätigt werden konnte.



Die Reaktion des weniger basischen VinylCeCl_2 mit *rac*-Tricarbonyl(η^6 -indan-1,2-dion)chrom(0) (*rac*-**35**) lieferte leider nur in Spuren das Monoaddukt (*rac*-**165**) und kein Produkt einer doppelten Addition oder einer dianionischen Oxy-Cope-Umlagerung.^[39]

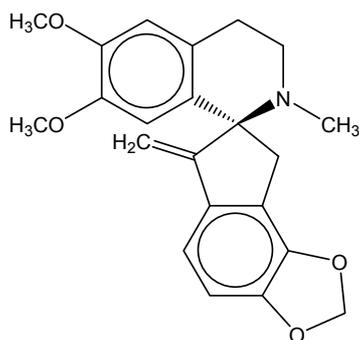
Diese Reaktion sollte vielleicht noch mehrmals wiederholt werden, da die Cer-organischen Verbindungen sehr empfindlich auf die Reaktionsbedingungen bei ihrer Darstellung reagieren, besonders auf Spuren von Wasser. Da sich Cer(III)chlorid in THF nur wenig löst, wird normalerweise eine Suspension in THF hergestellt. Diese entsteht aber erst nach langem rühren (ca. 16 h) in THF.

Da auch diese Versuche kein befriedigendes Ergebnis brachten, wurde über eine Modifikation von Tricarbonyl(η^6 -indan-1,2-dion)chrom(0) (**35**) in der Weise nachgedacht, daß keine aciden Protonen mehr im Molekül vorhanden sind. Als robustes Edukt für die dianionische Oxy-Cope-Umlagerung sollte also der bisher unbekannte, mit Methylgruppen substituierte Komplex *rac*-**173** dargestellt und eingesetzt werden.



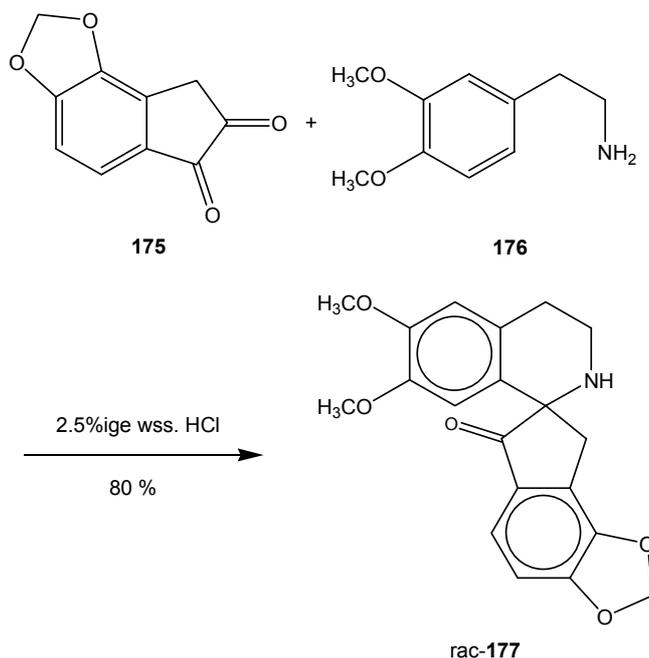
4.2 Versuche zur Synthese von Spirobenzylisochinolin-Komplexen : Ein Weg zu enantiomerenreinen Spirobenzylisochinolin-Alkaloiden

Die Synthese von biologisch aktiven Spirobenzylisochinolin-Alkaloiden wie Ochotensimin (**174**) geht normalerweise von Protoberin-Derivaten aus und führt über eine photochemische Umlagerung immer zu racemischen Gemischen.^[60,61]



Ochotensimin (**174**)

Eine andere Synthese nach McLEAN et al. geht von substituierten Indan-1,2-dionen und Phenylethylamin-Derivaten aus, die unter Einwirkung von Mineralsäuren in einer Pictet-Spengler-Cyclisierung zu den entsprechenden Spiro-Verbindungen reagieren. Die Reaktion des substituierten Indan-1,2-dions **175** mit dem Phenylethylamin-Derivat **176** in 2.5%iger Salzsäure lieferte das Produkt *rac*-**177** in 80 % Ausbeute.^[62] Aus *rac*-**177** wird nach einer *N*-Methylierung und einer Wittig-Reaktion racemisches Ochotensimin *rac*-**174** erhalten.

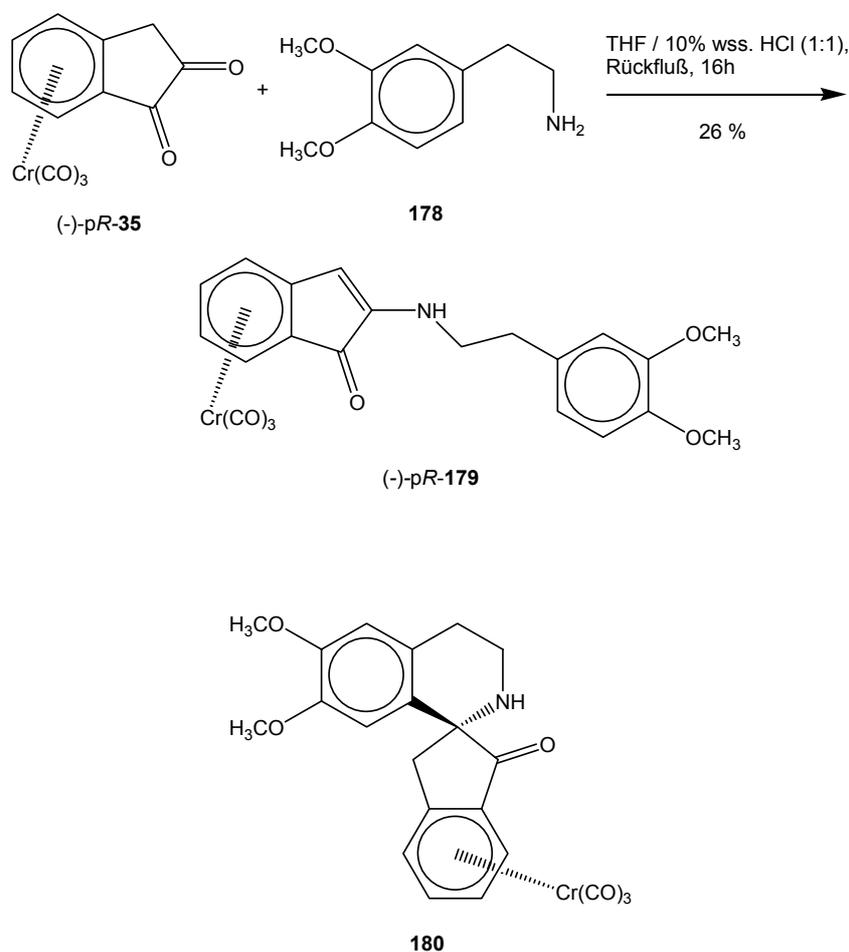


Als Säure für die Pictet-Spengler-Cyclisierung wird auch Phosphorsäure eingesetzt.^[60]

Die Enantiomere der bei diesen Reaktionen als Racemat anfallenden Produkte müssen erst durch eine Racematspaltung getrennt werden. Stereoselektive Synthesen sind bisher eher unbekannt.

Im ersten Schritt der Pictet-Spengler-Reaktion bildet sich ein Iminium-Ion, welches dann mit dem Aromaten des Phenylethylamins eine elektrophile aromatische Substitution zum Spirobenzylisochinolin eingeht. Der Einsatz des enantiomerenreinen Komplexes **35** kann zu einer stereoselektiven Bildung des Spirobenzylisochinolins führen, da der Cyclisierungsschritt durch den sterischen Einfluß des Tricarbonylchrom-Fragments diastereoselektiv verlaufen sollte.

Die Reaktion von (-)-p*R*-Tricarbonyl(η^6 -indan-1,2-dion)chrom(0) [(-)-p*R*-**35**] mit 2-(3,4-Dimethoxyphenyl)-ethylamin (**178**) in einer 1:1-Mischung aus THF und 10%iger Salzsäure führte nach 16 h unter Rückfluß zum Produkt (-)-p*R*-Tricarbonyl{ η^6 -2-[2-(3,4-Dimethoxyphenyl)-ethylamino]inden-1-on}chrom(0) [(-)-p*R*-**179**], welches als violetter Feststoff mit einer optischen Rotation von $[\alpha]_{20}^D = -720.0$ ($c=0.01$, THF) erhalten wurde.



Das Cyclisierungsprodukt **180** konnte leider nicht isoliert werden. Bei (-)-pR-**179** handelt es sich um die Imin-Vorstufe von **180**, welche offensichtlich vollständig zum konjugierten Enamin tautomerisiert ist.

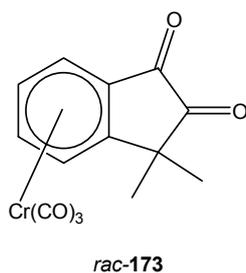
Die Konstitution des planar chiralen Komplexes (-)-pR-**179** wurde spektroskopisch eindeutig bestimmt. Im IR-Spektrum ist bei $\tilde{\nu} = 3351 \text{ cm}^{-1}$ eine breite Bande für ein Amin zu erkennen. Bei 1958 cm^{-1} und 1872 cm^{-1} sind zwei intensive Banden für die CrC=O-Schwingungen zu erkennen. Im IR-Spektrum bei 1695 cm^{-1} und im ^{13}C -NMR (CDCl_3) bei $\delta = 190.3$ sind die Signale für eine Carbonylgruppe zu finden, welche für ein α,β -ungesättigtes Keton sprechen. Das Signal der CO-Liganden erscheint im ^{13}C -NMR bei $\delta = 232.7$. Die Resonanz des einzelnen Protons des Enamins an C-3 ist im ^1H -NMR (CDCl_3) bei $\delta = 5.23$ zu finden und deutet auf eine Konjugation zum komplexierten aromatischen System hin. Die Unterscheidung von den Resonanzen des komplexierten aromatischen Systems, welche zwischen $\delta = 5.75$ und 6.76 als ABCD-System auftreten, erfolgte durch ein 2D-Spektrum (HMQC). Das Massenspektrum zeigt den höchsten Peak bei $m/z = 361$, was dem Verlust von drei CO-Liganden am Chromatom entspricht.

Abschließend ist zu sagen, daß die Cyclisierungsreaktion zu **180** durch die Verwendung unterschiedlicher Reaktionsbedingungen noch Potential für weitere Reaktionen bietet, zumal aus Zeitgründen nur zwei Versuche hierzu durchgeführt werden konnten. Außerdem stellt das isolierte Produkt (-)-pR-**179** die unmittelbare Vorstufe für die Verbindung **180** da. Neue Reaktionen sollten allerdings erst vom Racemat von **35** ausgehen.

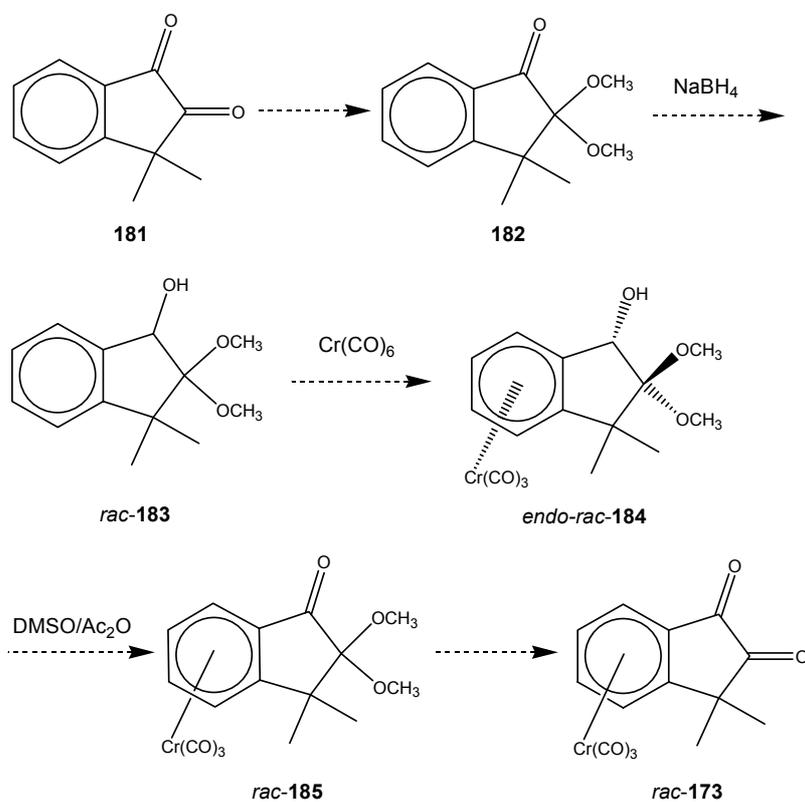
5. Darstellung von *rac*-Tricarbonyl(η^6 -3,3-dimethylindan-1,2-dion)chrom(0) (*rac*-173)

5.1 Einführung

Um die Enolisierung der Carbonylgruppe am C-2 des Tricarbonyl(η^6 -indan-1,2-dion)chrom(0) (**35**) völlig zu verhindern, sollte der bisher unbekannte Komplex des 3,3-Dimethyl-1,2-indandions, *rac*-Tricarbonyl(η^6 -3,3-dimethylindan-1,2-dion)chrom(0) (*rac*-173), dargestellt werden.



Als Strategie zur Synthese von *rac*-173 sollte zunächst die dem Indan-1,2-dion entsprechende Syntheseroute angewendet werden.



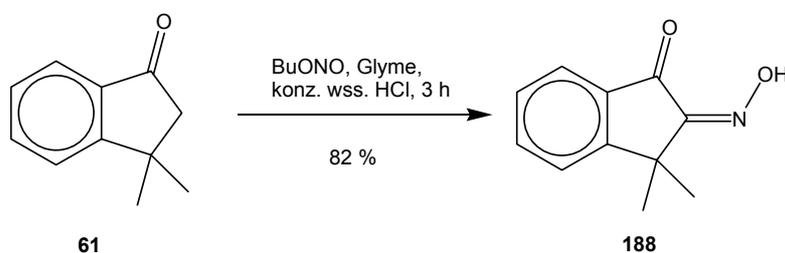
Ausgehend vom literaturbekannten 3,3-Dimethylindan-1,2-dion (**181**) sollte zunächst das Dimethylacetal **182** dargestellt werden, welches dann zum Alkohol *rac*-**183** reduziert wird. Hier hätte sich auch die Gelegenheit für eine asymmetrischen Reduktion geboten, welche dann letztendlich zum enantiomerenreinen Komplex **173** geführt hätte. Eine diastereoselektive Komplexierung mit Chromhexacarbonyl, Oxidation mit DMSO/Ac₂O und Entschützung des Acetals sollte dann zum racemischen Komplex *rac*-Tricarbonyl(η^6 -3,3-dimethylindan-1,2-dion)chrom(0) (*rac*-**173**) führen.

5.2 Darstellung von *rac*-Tricarbonyl(η^6 -3,3-dimethylindan-1,2-dion)chrom(0) (*rac*-**173**)

Die Synthese von 3,3-Dimethylindan-1,2-dion (**181**) geht von 3,3-Dimethylindan-1-on (**61**) aus, welches direkt aus Benzol durch eine Friedel-Crafts-Acylierung von 3,3-Dimethylacrylsäurechlorid mit Aluminiumchlorid (**60**) dargestellt wird.^[63]

Aus der Umsetzung von 4,7-Dimethylindan-1-on (**186**) mit Butylnitrit und konz. wss. HCl in Ethylenglykolmonomethylether („Glyme“) erhielten CAVA et al. in 73 % Ausbeute 4,7-Dimethylindan-1-on-2-oxim (**187**).^[64] Bei der direkten Umsetzung der Vorschrift von CAVA et al. durch SUDO und SAIGO wurde 3,3-Dimethylindan-1-on-2-oxim (**188**) in 73 % Ausbeute erhalten.^[65]

Bei einer deutlich höhere Konzentration der Reaktionsmischung, d.h. 5.3 mL Glyme pro g Edukt (Lit.: 15 mL Glyme pro g Edukt) und eine vereinfachte Aufarbeitung (keine Umkristallisation notwendig) wurde bei der Reaktion von 3,3-Dimethylindan-1-on eine Ausbeute von 82 % an 3,3-Dimethylindan-1-on-2-oxim (**188**) erhalten.

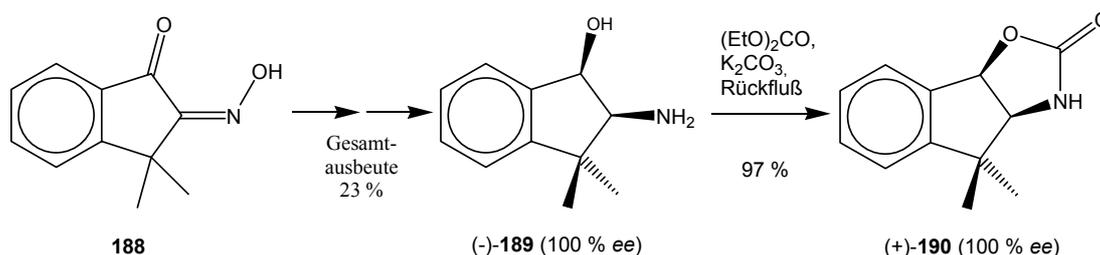


Die Aufarbeitung wurde dahingehend vereinfacht, daß die Reaktionsmischung nach der Reaktion in Eiswasser gegossen wurde und der ausfallende Feststoff nach dem Auftauen des Eises abgesaugt und mit Wasser und etwas Petrolether gewaschen wurde. Nach Trocknung auf einem Filterpapier an der Luft wurde 3,3-Dimethylindan-1-on-2-

oxim als beiger Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 145 °C (Lit. 145-147 °C ^[66]) erhalten. Die Identifikation erfolgte zunächst über das bekannte IR-Spektrum der Verbindung, andere Spektren waren nicht bekannt.^[67]

Das ¹H-NMR-Spektrum (200 MHz) von 3,3-Dimethyl-indan-1-on-2-oxim (**188**) in CDCl₃ zeigt bei δ = 1.68 ein Singulett für die beiden Methylgruppen und jeweils als Multipllett die vier Signale der aromatischen Protonen bei δ = 7.45, 7.53, 7.71 und 7.86 als ABCD-System.

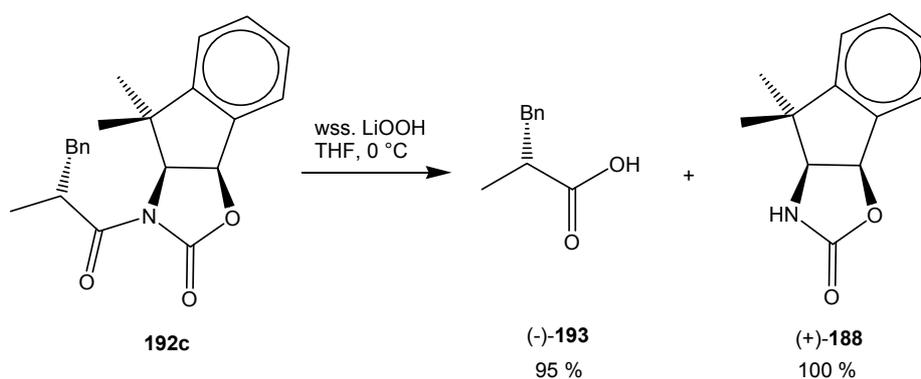
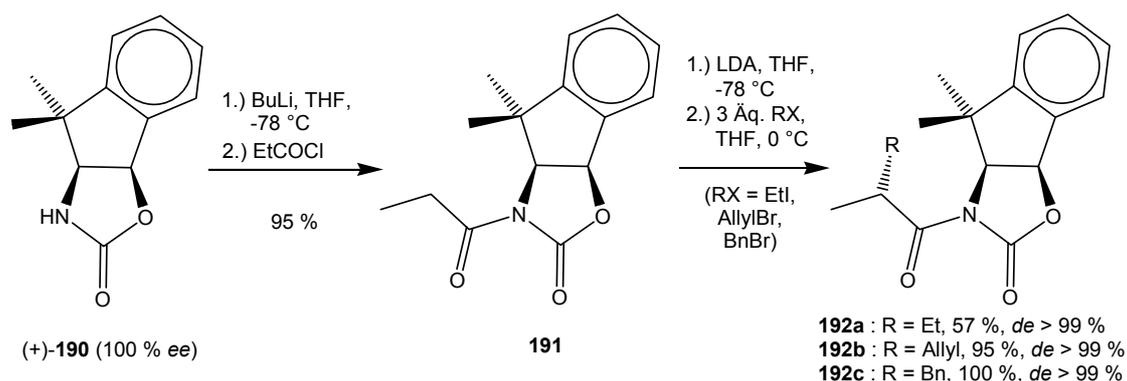
Eine interessante Anwendung von 3,3-Dimethyl-indan-1-on-2-oxim (**188**) wurde 1995 von SUDO und SAIGO veröffentlicht. Durch eine Sequenz aus einer Reduktion mit NaBH₄, Acylierung mit Acetanhydrid/Pyridin, Reduktion mit BH₃·THF und Trennung des racemischen Gemisches durch Kristallisation mit (*S*)-Mandelsäure wurde der enantiomerenreine Aminoalkohol (-)-*cis*-2-Amino-3,3-dimethyl-1-indanol [(-)-**189**] in 23 % Gesamtausbeute ausgehend vom Oxim **188** erhalten. Durch weitere Reaktion mit Diethylcarbonat/K₂CO₃ wurde das chirale Auxiliar (+)-**190** erhalten.^[68]



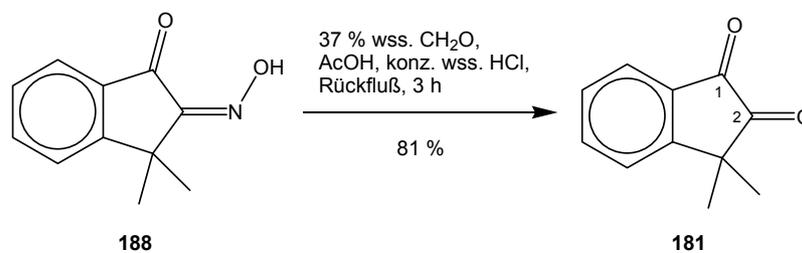
Das chirale Oxazolinidon-Auxiliar (+)-**188** ist dem bekannten EVANS-Auxiliar analog und kann für diastereoselektive Alkylierungen eingesetzt werden.

Die *N*-Acylierung von (+)-**188** mit Propionsäurechlorid und Pyridin führte zur chiralen *N*-Acylverbindung (+)-**189**. Eine diastereoselektive Deprotonierung mit LDA in THF bei -78 °C und Zugabe von z.B. Ethyliodid, Allylbromid oder Benzylbromid führt bei Ausbeuten zwischen 57 und 100 % mit exzellenter Stereoselektivität (*de* > 99 %) zu den entsprechenden chiralen, α-alkylierten Carbonylverbindungen **190a-c**. Die nach der Reinigung erhaltenen diastereomerenreinen Verbindungen **190a-c** können dann bei 0 °C mit wss. Lithiumhydroperoxid in THF gespalten werden.^[68]

Im Fall von R = Bn erhielten SUDO und SAIGO so die enantiomerenreine Carbonsäure (-)-**191** in 95 % Ausbeute und quantitativ das chirale Auxiliar (+)-**188**, welches für weitere Reaktionen eingesetzt werden kann.



Die Darstellung von 3,3-Dimethylindan-1,2-dion (**181**) erfolgte nach einer Vorschrift von KOELSCH et al. aus 3,3-Dimethyl-indan-1-on-2-oxim (**188**) durch eine Reaktion mit 37 % igem Formalin, Essigsäure und konz. wss. HCl unter Rückfluß für 3 h.^[69] Die heiße Reaktionsmischung wurde nach der Reaktion mit Wasser verdünnt, wobei beim Abkühlen ein oranger Feststoff ausfiel. Dieser wurde abgesaugt und mit Wasser und Petrolether gewaschen. Nach Trocknung an der Luft wurde 3,3-Dimethylindan-1,2-dion (**181**) ohne weitere Reinigung als oranger Feststoff (Smp. 105 °C, Lit. 106-107 °C^[69]) in 81 % Ausbeute erhalten.



In der Originalvorschrift wurde zusätzlich eine Reinigung durch Destillation im Hochvakuum und anschließendes Umkristallisieren aus Essigsäure durchgeführt, was sich als unnötig herausstellte.

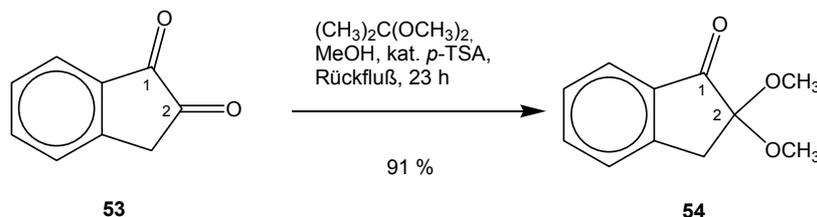
An spektroskopischen Daten waren bis dato nur das IR-Spektrum und ein Massenspektrum bekannt. Deshalb wurde ein IR mit der ATR-Methode, ein $^1\text{H-NMR}$ und ein $^{13}\text{C-NMR}$ gemessen.

Das Infrarotspektrum (ATR) zeigt bei $\tilde{\nu} = 1759\text{ cm}^{-1}$ eine mittelstarke und bei 1718 cm^{-1} eine starke Bande für die beiden Carbonylgruppen des Diketons.

Im $400.1\text{ MHz-}^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in CDCl_3 und TMS als Standard erkennt man bei $\delta = 1.48$ ein Signal für die beiden Methylgruppen und bei $\delta = 7.51, 7.61, 7.80$ und 7.90 die Signale der vier aromatischen Protonen als ABCD-System.

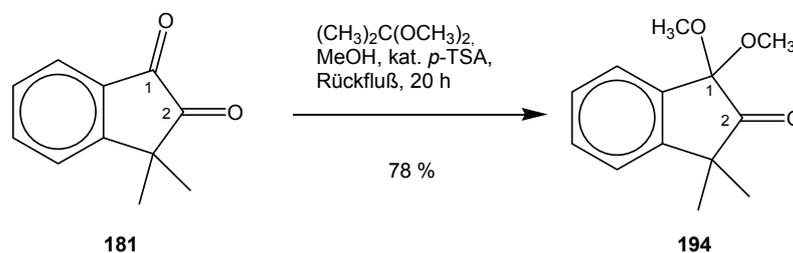
Das $100.6\text{ MHz-}^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum wurde in CDCl_3 mit TMS als Standard und mit der APT-Methode aufgenommen. Man erkennt bei $\delta = 25.4$ ein Signal für die beiden Methylgruppen. Bei $\delta = 187.6$ ist das Signal der Carbonylgruppe an C-1 und bei $\delta = 205.6$ das entsprechende Signal für C-2 zu erkennen. Durch die starke Hochfeldverschiebung α,β -ungesättigter Ketone und besonders zu Aromaten konjugierter Ketone wie C-1 lassen sich diese von aliphatischen Ketonen im $^{13}\text{C-NMR}$ sehr gut unterscheiden.

Zur Darstellung des Dimethylacetals von 3,3-Dimethylindan-1,2-dion (**181**) sollte nun eine Methode nach LEINWEBER zur Darstellung von **54** benutzt werden. Er erhielt bei der Reaktion von Indan-1,2-dion mit Acetondimethylacetal in Methanol und einer katalytischen Menge *p*-Toluolsulfonsäure in 91 % Ausbeute das Dimethylacetal an C-2 (**54**).^[16,17]



Bei der analogen Umsetzung von 3,3-Dimethylindan-1,2-dion (**181**) wurde überraschenderweise nicht das Acetal an C-2 erhalten, sondern in 78 % Ausbeute das

bisher unbekannte 1,1-Dimethoxy-3,3-dimethylindan-2-on (**194**), bei dem das Acetal an C-1 lokalisiert ist.

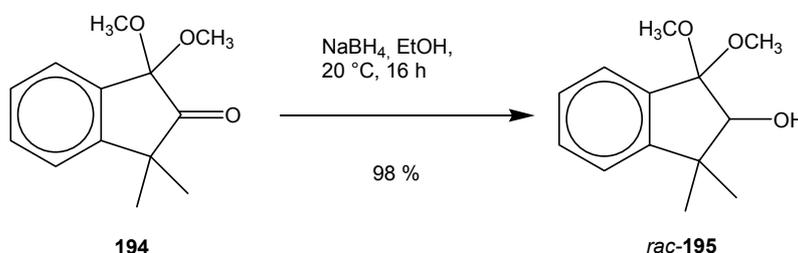


Die Konstitution wurde durch das IR-Spektrum (ATR) mit einer Bande für die Ketogruppe bei 1754 cm^{-1} und dem entsprechendem Signal im ^{13}C -NMR (APT, CDCl_3 , TMS) bei $\delta = 214.1$ bestimmt. Diese beiden Signale lassen eindeutig auf ein nicht zum Aromaten konjugiertes Keton und somit auf eine Acetalisierung an C-1 schließen. Die Signale für die Acetal-Methylgruppen erscheinen im ^1H -NMR (CDCl_3) bei $\delta = 3.46$ und im ^{13}C -NMR bei $\delta = 51.1$. Die vier Signale für das aromatische System erscheinen durch die fehlende Konjugation zum Keton nun deutlich zu hohem Feld verschoben bei $\delta = 7.34, 7.37, 7.46,$ und 7.52 als ABCD-System.

Sowohl das angestrebte Acetal an C-2 als auch das Diacetal konnten bei dieser Reaktion noch nicht einmal in Spuren isoliert werden.

Um einen elektronenreicheren Liganden und möglicherweise einen Zugang zum enantiomerenreinen Diketon-Komplex zu erhalten, wurde 1,1-Dimethoxy-3,3-dimethylindan-2-on (**194**) mit Natriumborhydrid in Ethanol zum Alkohol reduziert.

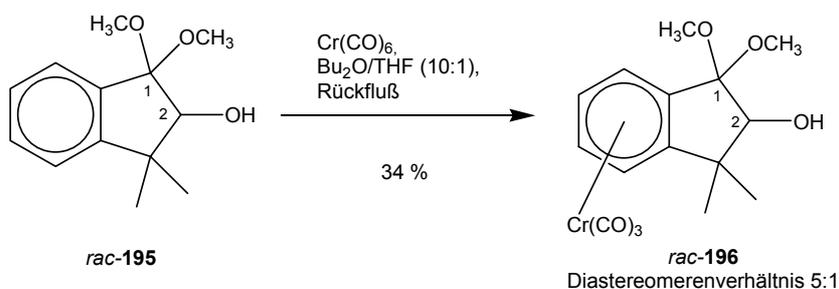
Dabei wurde nach 16 h bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ das α -Hydroxyacetal *rac*-1,1-Dimethoxy-3,3-dimethyl-2-indanol (*rac*-**195**) in 98 % Ausbeute erhalten.



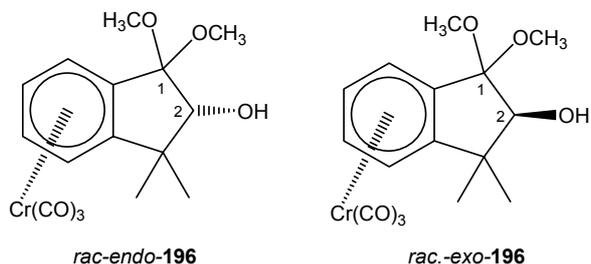
Die Verbindung *rac*-**196** wurde spektroskopisch eindeutig identifiziert. Im IR-, dem ^1H -NMR- und dem ^{13}C -NMR-Spektrum ist der entstandene Alkohol unter gleichzeitigem Verschwinden aller Signale für ein Keton eindeutig zu erkennen. Da es sich bei *rac*-**196**

um eine chirale Verbindung handelt, sind sowohl die diastereotopen Signale der beiden Methylgruppen als auch der Methoxygruppen im $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) deutlich unterscheidbar. Die beiden Methylgruppen an C-3 erscheinen nun bei $\delta = 1.12$ und 1.36 , die Methoxygruppen bei $\delta = 3.30$ und 3.50 . Die erhöhte Elektronendichte durch die Abwesenheit elektronenziehender Substituenten im Molekül erkennt man durch die nochmals stark zu hohem Feld verschobenen Signale der aromatischen Protonen bei $\delta = 7.23, 7.25, 7.31$ und 7.40 .

Die Komplexierung von *rac*-**195** mit Chromhexacarbonyl in Dibutylether/THF (10:1) für 20 h unter Rückfluß führte in 34 % Ausbeute zu einem chromatographisch nicht trennbaren 5:1-Diastereomerenmischung von *rac*-Tricarbonyl(η^6 -1,1-Dimethoxy-3,3-dimethyl-2-indanol)chrom(0) (*rac*-**196**).



Die beiden möglichen Diastereomere *rac*-Tricarbonyl(η^6 -1,1-dimethoxy-3,3-dimethyl-2-indanol)chrom(0) (*rac*-**196**) haben die folgenden Strukturen :



Aus einer Mischung von Diethylether und Petrolether konnten einige für eine Röntgenstrukturanalyse und ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum verwendbare Kristalle des Hauptdiastereomers erhalten werden. Eine vollständige Trennung durch Umkristallisation war jedoch nicht möglich. Das Hauptdiastereomer wurde durch die Kristallstrukturanalyse als *rac*-*exo*-Tricarbonyl(η^6 -1,1-Dimethoxy-3,3-dimethyl-2-

In der Tabelle 2 sind ausgewählte Bindungslängen von *rac-exo-196* aufgeführt.

Cr1-C12	1.829(2)	O1-C2	1.414(2)	C3-C3a	1.516(3)
Cr1-C13	1.840(3)	O2-C1	1.418(2)	C3a-C4	1.402(3)
Cr1-C14	1.843(2)	O3-C1	1.398(2)	C3a-C7a	1.419(3)
Cr1-C5	2.213(2)	O4-C12	1.159(3)	C4-C5	1.419(3)
Cr1-C6	2.205(2)	O5-C13	1.142(4)	C5-C6	1.387(4)
Cr1-C7	2.207(2)	O6-C14	1.158(3)	C6-C7	1.424(3)
Cr1-C7a	2.227(2)	C1-C7a	1.520(2)	C7-C7a	1.401(3)
Cr1-C4	2.228(2)	C1-C2	1.557(3)		
Cr1-C3a	2.248(2)	C2-C3	1.561(3)		

Tab. 2: Ausgewählte Bindungslängen [Å] von *rac-exo-196* im Kristall.

Aus den Torsionswinkeln des komplexierten aromatischen Systems lässt sich erkennen, daß der Aromat geringfügig um 0.14 bis 2.25 ° verdrillt ist. Dieses stellt jedoch für die meisten unsymmetrischen Tricarbonylchrom-Aren-Komplexe keine Besonderheit dar.

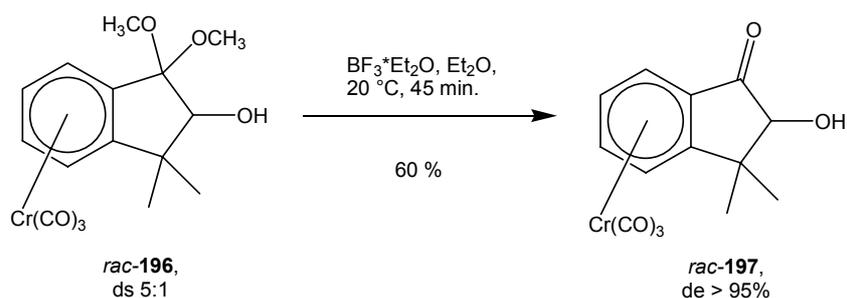
Das Diastereomerengemisch *rac*-Tricarbonyl(η^6 -1,1-dimethoxy-3,3-dimethyl-2-indanol)chrom(0) (*rac-196*) ist durch die vorliegenden spektroskopischen Daten eindeutig identifiziert worden. Durch die Messung eines C,H-COSY-NMR-Spektrums konnten die ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Signale (APT) eindeutig den beiden Diastereomeren zugeordnet werden.

Offensichtlich findet im Fall des Liganden *rac*-1,1-Dimethoxy-3,3-dimethyl-2-indanol (*rac-195*) keine bevorzugte Präkomplexierung des Alkohols statt, welche zum Komplex *rac-endo-196* als Hauptprodukt führen würde. Jedoch lässt sich aus der Kristallstruktur erkennen, daß die Methoxygruppe in *syn*-Stellung zum Alkohol zur Seite des aromatischen Rings hin verdreht ist. Wenn die gleiche Situation bereits im Liganden vorliegt, ist die dem Alkohol abgewandte Seite des Aromaten sterisch weniger abgeschirmt und wird schneller komplexiert (kinetische Kontrolle), was zum beobachteten Diastereomerenverhältnis führen könnte.

Zwei weitere Schlussfolgerungen lassen sich aus den vorliegenden Ergebnissen treffen. Zum einen ist die Lage des Acetals an C-1 nun endgültig bewiesen und zum anderen lässt sich der eingesetzte Ligand aufgrund der schlechten Trennbarkeit der

diastereomeren Komplexe nicht für eine Darstellung des enantiomerenreine Diketon-Komplexes einsetzen.

Als nächste Reaktion sollte nun die Deacetalisierung des erhaltenen Komplexes *rac*-**196** durchgeführt werden. Dazu wurde das 5:1-Diastereomerengemisch bei 20 °C für 45 min. mit Bortrifluoridetherat in Diethylether gerührt. Dabei wurde ein Farbumschlag von gelb nach rot beobachtet. Nach der Hydrolyse wurde in 60 % Ausbeute der rote α -Hydroxyketon-Komplex *rac*-Tricarbonyl(η^6 -3,3-dimethylindan-1-on-2-ol)chrom(0) (*rac*-**197**) erhalten. Da dieser laut $^1\text{H-NMR}$ als ein einziges Diastereomer (*de* > 95 %) erhalten wurde, muss durch die Lewisäure nach der Deacetalisierung eine Epimerisierung des entstandenen α -Hydroxyketons stattgefunden haben. Welches der beiden möglichen Diastereomere erhalten wurde, konnte nicht festgestellt werden. Dazu wäre eine Kristallstrukturanalyse oder ein NOE-Experiment mit einem Derivat notwendig, bei dem ein CO-Ligand am Chrom mit z.B. PPh_3 ausgetauscht wurde.

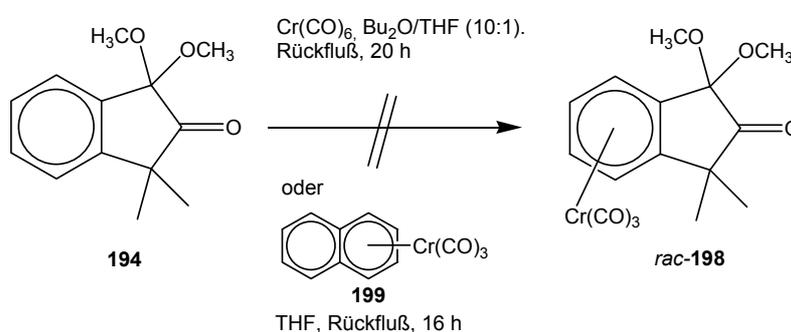


Ansonsten lässt sich die Konstitution von *rac*-**171** durch die erhaltenen spektroskopischen Daten eindeutig bestimmen. Im IR-Spektrum erkennt man die entstandene Ketogruppe bzw. im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum das Verschwinden der Methoxygruppen des Acetals.

Eine Oxidation des Hydroxyketons *rac*-**197** mit DMSO und Acetanhydrid führte leider nicht zum entsprechenden Diketon-Komplex *rac*-**173**, sondern nach anfänglicher Farbvertiefung bereits nach ca. 30 min. zu vollständiger Dekomplexierung. Vorher war durch DC-Kontrolle kaum ein Umsatz zu beobachten. Eine Oxidation mit DDO wurde in diesem Zusammenhang nicht versucht, da diese Reaktionen nach zu langer Reaktionszeit (wenige Minuten) zur Zersetzung führen. Da andere Oxidationsmethoden bisher nicht mit der Oxidationsempfindlichkeit von Tricarbonylchrom-Komplexen vereinbar sind, sollte schließlich ein neuer Weg zur Darstellung des Diketon-Komplexes *rac*-**173** gefunden werden.

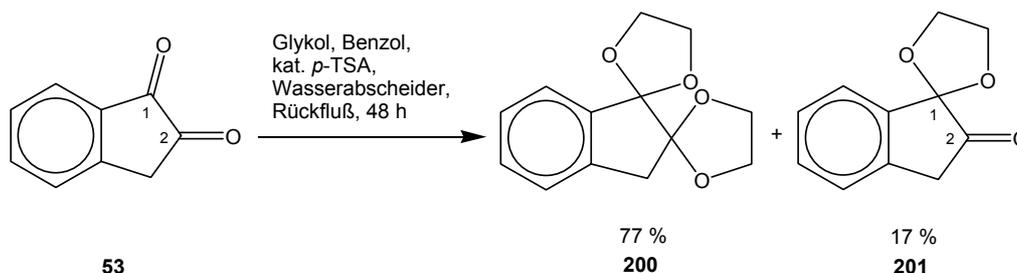
Das Acetal 1,1-Dimethoxy-3,3-dimethylindan-2-on (**194**) möglicherweise direkt komplexiert werden, was die Synthese des Diketon-Komplexes sogar um eine Stufe, nämlich eine Oxidation des Alkohols, verkürzen könnte.

Zur Darstellung von *rac*-Tricarbonyl(η^6 -3,3-dimethylindan-1,2-dion)chrom(0) (*rac*-**198**) sollte nun das Acetal **194** mit Chromhexacarbonyl unter Standardbedingungen (Dibutylether/THF 10:1, Rückfluß, 20 h) komplexiert werden. Sowohl mit dieser Methode als auch unter deutlich milderen Bedingungen mit Tricarbonyl(η^6 -Naphthalin)chrom(0) (**199**) („Kündig-Reagenz“) in siedendem THF wurden nur die Edukte oder Zersetzungsprodukte erhalten.



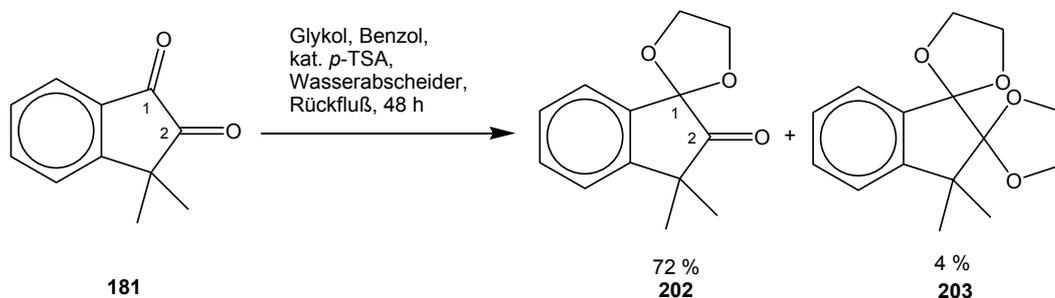
Diese Instabilität des Acetals **194** bei der Komplexierung ist möglicherweise auf die geringere Stabilität von Methylacetalen gegenüber cyclischen Acetalen zurückzuführen. Deshalb sollte das entsprechende Acetal mit dem für cyclische Acetale häufig verwendeten Ethylenglykol dargestellt werden.

Bei der Acetalisierung von Indan-1,2-dion (**53**) mit 3 Äq. Glykol an einem Dean-Stark-Wasserabscheider mit Benzol als Lösungsmittel und einer katalytischen Menge *p*-Toluolsulfonsäure erhielt LEINWEBER nach 48 h Reaktionszeit zwei Produkte.^[16,17] Als Hauptprodukt erhielt er in 77 % Ausbeute das Diacetal 1,2-Bis(ethylendioxy)indan (**200**) und als Nebenprodukt das Monoacetal 1-Ethylendioxyindan-2-on (**201**).



Im Gegensatz zum von LEINWEBER erhaltenen Dimethylacetal von Indan-1,2-dion (**54**), welches an C-2 lokalisiert ist, wird in diesem Fall wie bei der Darstellung des Dimethylacetals von 3,3-Dimethylindan-1,2-dion das Monoacetal an C-1 (**201**) erhalten. Diese Regioselektivität lässt sich auch angesichts des Mechanismus einer Acetalisierung nicht ohne weiteres erklären.

Die Umsetzung von 3,3-Dimethylindan-1,2-dion (**181**) unter den exakt gleichen Bedingungen führte zu den bisher unbekanntenen analogen Produkten, allerdings mit völlig anderen Ausbeuten an Mono- und Diacetal. Als Hauptprodukt wurde das Monoacetal 1-Ethylendioxy-3,3-dimethylindan-2-on (**202**) in 72 % Ausbeute und mit 4 % nur in Spuren das Diacetal 1,2-Bis(ethylendioxy)-3,3-dimethylindan (**203**) erhalten.



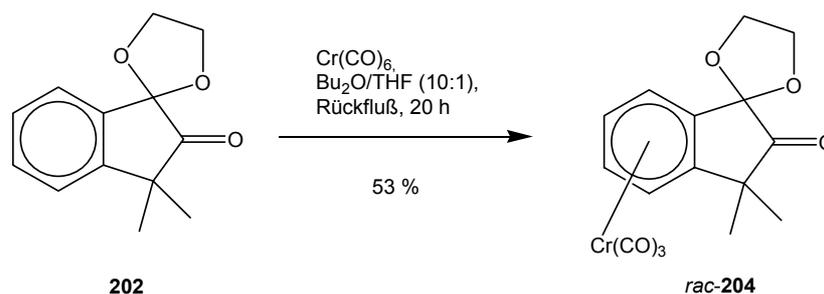
Die beiden Produkte wurden spektroskopisch eindeutig identifiziert. Die Lage des Acetals im Monoacetal **202** wurde durch das IR-Spektrum, ein ^{13}C -NMR-Spektrum und den Vergleich mit dem analogen Dimethylacetal **194** eindeutig bestimmt.

Bis auf kleine Änderungen im Produktverhältnis wurde auch bei doppelter Reaktionszeit, großem Überschuss an Glykol oder niedriger Konzentration der Reaktionsmischung keine dramatische Änderung beobachtet. Für die Probleme der zweiten Acetalisierung können in diesem Fall sowohl sterische Gründe (Hinderung durch Methylgruppen) als auch elektronische (das Keton an C-2 ist elektronenreicher als im Indan-1,2-dion) verantwortlich sein. Eine sterische Hemmung der zweiten Acetalisierung würde in diesem Fall direkt einer kinetischen Hemmung entsprechen, d.h. durch eine noch längere Reaktionszeit oder eine sehr hohe Konzentration an Glykol könnte das die Produktverteilung möglicherweise auf die Seite des Diacetals verschoben werden.

Da es sich beim Monoacetal 1-Ethylendioxy-3,3-dimethylindan-2-on (**202**) eindeutig um das Hauptprodukt der Acetalisierung handelt, sollte dieses zuerst auf eine mögliche

Komplexierung untersucht werden, zumal später eine einfache Deacetalisierung Erfolg versprechender als eine doppelte Deacetalisierung sein sollte.

Bei der Reaktion von 1-Ethylendioxy-3,3-dimethylindan-2-on (**202**) mit Chromhexacarbonyl unter Standardbedingungen (Dibutylether/THF 10:1, Rückfluß, 20 h) wurde nun der entsprechende, unbekannte Komplex *rac*-Tricarbonyl(η^6 -1-Ethylendioxy-3,3-dimethylindan-2-on)chrom(0) (*rac*-**204**) als gelber Feststoff in 53 % Ausbeute erhalten.



Die Konstitution des planar chiralen Komplexes *rac*-**204** wurde spektroskopisch eindeutig bestimmt. Im IR-Spektrum sind bei $\tilde{\nu} = 1959 \text{ cm}^{-1}$, 1900 cm^{-1} und 1869 cm^{-1} drei neue intensive Banden für die CrCO-Schwingungen zu erkennen. Im ^{13}C -NMR (d_6 -Aceton) erscheint das Signal der CO-Liganden bei $\delta = 232.0$. Die Signale der aromatischen Protonen erscheinen aufgrund der Komplexierung stark hochfeldverschoben zwischen $\delta = 5.64$ und 5.88 als ABCD-System.

Aus Diethylether und Petrolether konnte ein für eine Röntgenstrukturanalyse verwendbarer Kristall erhalten werden.

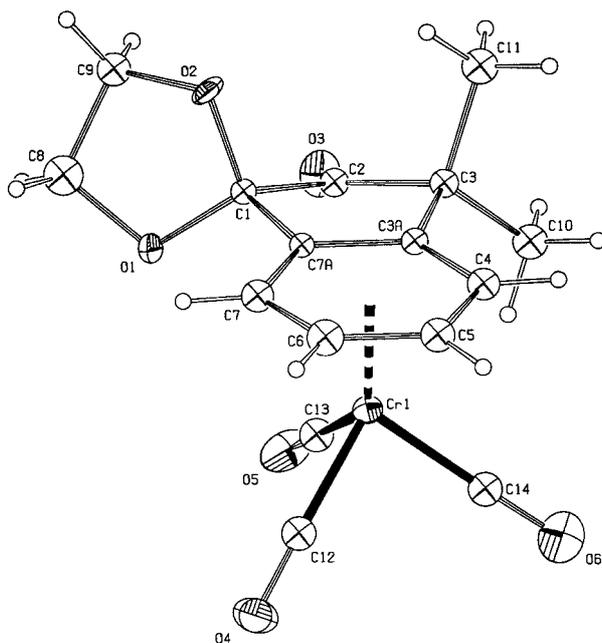


Abb. 8: Struktur von *rac*-204 im Kristall.

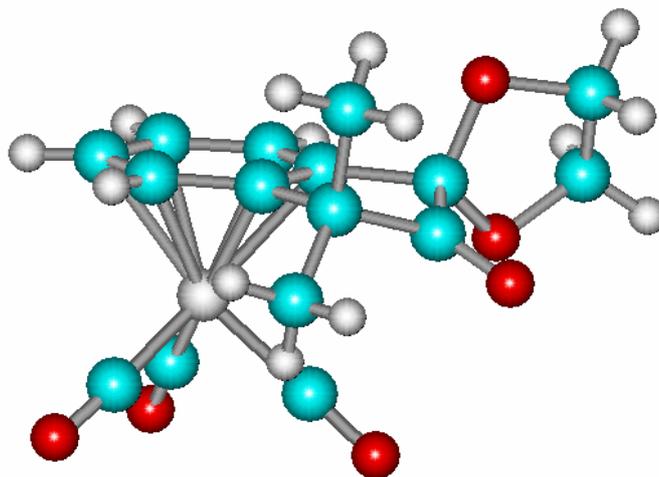


Abb. 9: Struktur von *rac*-204 im Kristall aus einem anderen Blickwinkel (Darstellung des Kugel-Stab-Modells mit HyperChem 7.2).

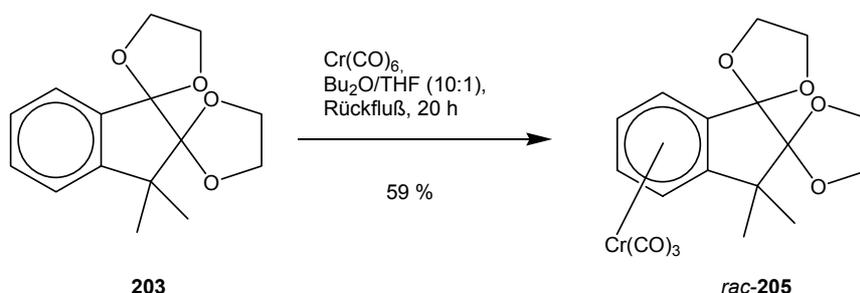
In der Tabelle 3 und sind ausgewählte Bindungslängen von *rac*-**204** aufgeführt.

Cr1-C12	1.813(8)	O3-C2	1.209(5)	C3-C3a	1.529(6)
Cr1-C13	1.824(6)	O1-C1	1.416(7)	C3a-C4	1.379(6)
Cr1-C14	1.791(8)	O2-C1	1.409(11)	C3a-C7a	1.404(10)
Cr1-C5	2.194(6)	O4-C12	1.182(8)	C4-C5	1.414(7)
Cr1-C6	2.210(5)	O5-C13	1.155(5)	C5-C6	1.392(10)
Cr1-C7	2.212(5)	O6-C14	1.130(11)	C6-C7	1.357(7)
Cr1-C7a	2.209(11)	C1-C7a	1.536(13)	C7-C7a	1.392(9)
Cr1-C4	2.214(5)	C1-C2	1.518(9)		
Cr1-C3a	2.197(6)	C2-C3	1.518(7)		

Tab. 3: Ausgewählte Bindungslängen [Å] von *rac*-**204** im Kristall.

Es lässt sich aus der Kristallstruktur erkennen, daß durch den sterischen Einfluss des Tricarbonylfragments sowohl die Methylgruppen als auch die Acetal-Sauerstoffe etwas aus der Aromatenebene herausgedrängt werden. Dieses führt im Fünfring automatisch dazu, daß das Keton an C-2 zur Seite des Tricarbonylchrom-Fragments hingebogen wird.

Bei der analogen Komplexierung des nur als Nebenprodukt erhaltenen 1,2-Bis(ethylendioxy)-3,3-dimethylindan (**203**) mit Chromhexacarbonyl unter Standardbedingungen (Dibutylether/THF 10:1, Rückfluß, 20 h) wurde nun der unbekannte Komplex *rac*-Tricarbonyl[η^6 -1,2-Bis(ethylendioxy)-3,3-dimethylindan]chrom(0) (*rac*-**205**) als gelber Feststoff in 59 % Ausbeute erhalten.



Die Konstitution des planar chiralen Komplexes *rac*-**205** wurde spektroskopisch eindeutig bestimmt. Im IR-Spektrum sind bei $\tilde{\nu} = 1955 \text{ cm}^{-1}$ und 1904 cm^{-1} zwei

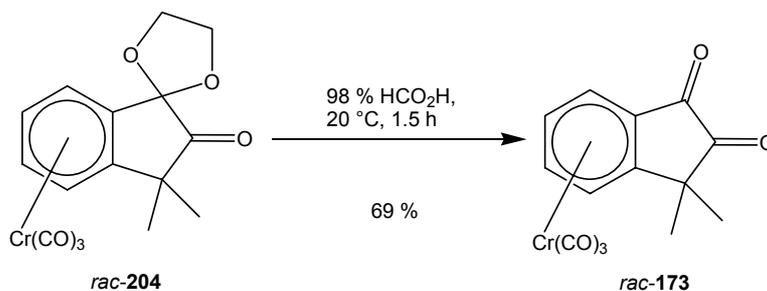
intensive Banden für die CrCO-Schwingungen zu erkennen. Eine Bande für ein Keton ist nicht mehr zu erkennen, dafür erscheinen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (d_6 -Aceton) nun zwischen $\delta = 3.60$ und 4.47 als Multipletts die acht Protonen der beiden cyclischen Acetale. Die Signale der aromatischen Protonen erscheinen im $^1\text{H-NMR}$ aufgrund der Komplexierung stark hochfeldverschoben bei $\delta = 5.31, 5.61, 5.85$ und 5.94 als ABCD-System.

Um zum Diketon-Komplex zu gelangen, sollte der Monoacetal-Komplex *rac*-Tricarbonyl(η^6 -1-Ethylendioxy-3,3-dimethylindan-2-on)chrom(0) (*rac-204*) deacetalisiert werden.

Diese Reaktion stellte sich als schwieriger heraus als geplant. Das Acetal zeigte sich gegenüber den meisten gängigen Säuren als erstaunlich resistent heraus. Mit üblichen anorganischen Säuren wie Salzsäure (1N bis konz.) und Schwefelsäure (1N bis 75 %) wurde auch bei der Mischung mit Lösungsmitteln wie THF und Dichlormethan sowohl eine Deacetalisierung als auch eine Dekomplexierung nicht oder nur in Spuren beobachtet. Speziellere Reagenzien wie Trityliumtetrafluoroborat in Dichlormethan führten ebenfalls nicht zum gewünschten Ergebnis. Mit Lewissäuren wie Bortrifluorid-Etherat in Diethylether erfolgte bei niedriger Konzentration an Lewissäure spurenweise eine Deacetalisierung (am Farbumschlag von gelb nach rot zu erkennen). Bei höherer Konzentration wurde hauptsächlich eine Dekomplexierung beobachtet. Schließlich wurden organische Säuren getestet. Mit Trifluoressigsäure erfolgte bei Verdünnung keine Reaktion. In der reinen Säure trat bereits nach kurzer Zeit Dekomplexierung ein. Mit Essigsäure erfolgte bei Raumtemperatur keine Reaktion und beim Erhitzen erfolgte unter vollständiger Grünfärbung der Lösung eine vollständige Dekomplexierung.

Während dieser Reaktionen wurden teilweise größere Mengen an dekomplexiertem Diketon gefunden. Dieses lässt darauf schließen, daß die Deacetalisierung am unkomplexierten Acetal bevorzugt verläuft.

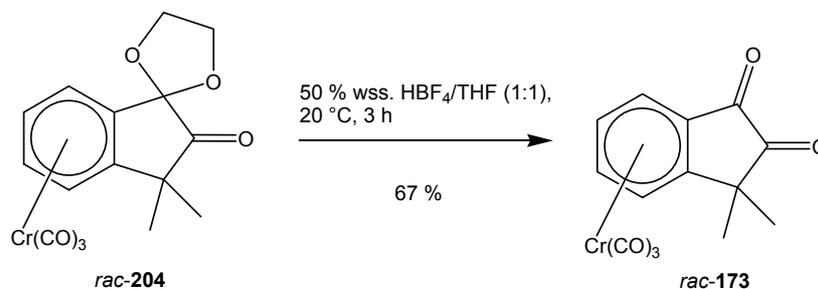
Einen Durchbruch brachte schließlich die Verwendung von etwa 98 %iger Ameisensäure (99-100 % funktioniert nicht). Damit wurde ohne zusätzliches Lösungsmittel nach 1.5 h bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ erstmals der unbekannte Diketon-Komplex *rac*-Tricarbonyl(η^6 -3,3-dimethylindan-1,2-dion)chrom(0) (*rac-173*) in 69 % Ausbeute als dunkelroter Feststoff erhalten.



Der Diketon-Komplex *rac-173* wurde spektroskopisch eindeutig bestimmt. Im IR-Spektrum sind neben zwei Banden für die beiden Ketone bei $\tilde{\nu} = 1755 \text{ cm}^{-1}$ und 1691 cm^{-1} noch drei intensive Banden für die CrCO-Schwingungen bei $1973, 1927$ und 1891 cm^{-1} zu erkennen. Im ^{13}C -NMR (d_6 -Aceton) erscheinen die Signale für die beiden Ketogruppen bei $\delta = 183.3$ (C-1) und $\delta = 200.5$ (C-2). Die Signale der Carbonylliganden erscheinen bei $\delta = 230.5$. Die Signale der aromatischen Protonen erscheinen im ^1H -NMR-Spektrum bei $\delta = 5.89, 6.03$ und 6.26 bis 6.34 als ABCD-System.

Bei der Deacetalisierung mit Ameisensäure trat bereits nach etwa drei Reaktionen das Problem auf, daß zuerst die Ausbeute immer schlechter wurde und schließlich kaum noch Produkt erhalten wurde. Nach zahlreichen weiteren Versuchen inklusive exotischen Reagenzien wie ethanolischer Thioharnstoff aber auch saure Kationentauscher (DOWEX) wurde als verlässliches Reagenz 50%ige wss. HBF_4 als 1:1-Mischung mit THF gefunden.

Damit wurde nach 3 h bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ der Diketon-Komplex *rac*-Tricarbonyl(η^6 -3,3-dimethylindan-1,2-dion)chrom(0) (*rac-173*) in 67 % Ausbeute als dunkelroter Feststoff erhalten .

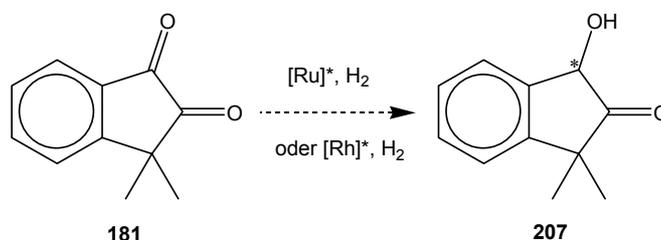


Auf diesem Weg konnten endlich auch für weitere Reaktionen verwendbare Mengen an *rac*-Tricarbonyl(η^6 -3,3-dimethylindan-1,2-dion)chrom(0) (*rac-173*) erhalten werden.

Als wichtigste Reaktion dieses neuen Komplexes sollten dianionische Oxy-Cope-Umlagerungen durchgeführt werden.

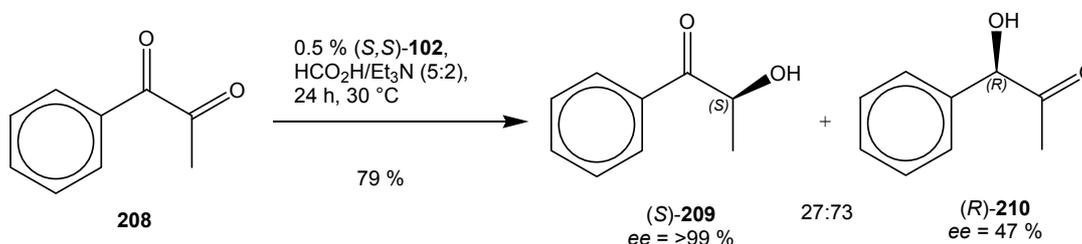
5.3 Synthese von Liganden für die Darstellung von enantiomerenreinem Tricarbonyl(η^6 -3,3-dimethylindan-1,2-dion)chrom(0) (**173**)

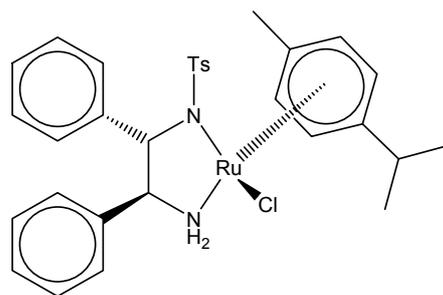
Um einen chiralen Liganden zur Darstellung enantiomerenreinem Tricarbonyl(η^6 -3,3-dimethylindan-1,2-dion)chrom(0) (**173**) zu erhalten, sollte 3,3-Dimethylindan-1,2-dion (**181**) in einer asymmetrischen Transferhydrierung zu 3,3-Dimethylindan-1-ol-2-on (**207**) reduziert werden.



Eine Synthese von chiralen 1,2-Hydroxyketonen bzw. 1,2-Diolen aus den entsprechenden 1,2-Dionen wurde von IKARIYA et al. vorgestellt.

Bei der Umsetzung von 1-Phenyl-propan-1,2-dion (**208**) mit 0.5 mol % (*S,S*)-**102** und HCO₂H/Et₃N (5:2) als Wasserstoffquelle wurden nach 24 h bei 30 °C die Produkte (*S*)-**209** und (*R*)-**210** im Verhältnis 27:73 und >99 bzw. 47 % *ee* erhalten. Bei anderen Reaktionsbedingungen dreht sich das Verhältnis um.^[70,71]

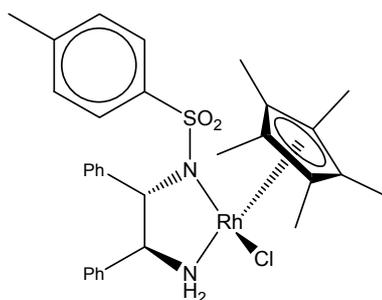
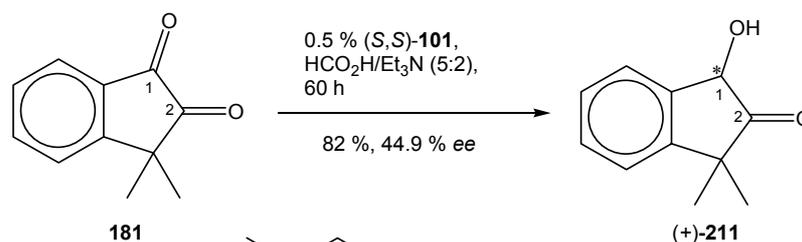




(*S,S*)-**102**

Für die Reduktion von 3,3-Dimethylindan-1,2-dion (**181**) wurde der Rhodium-Katalysator (*S,S*)-**101** verwendet. Mit 0.5 mol % (*S,S*)-**101** und HCO₂H/Et₃N (5:2) als Wasserstoffquelle wurde nach 60 h bei 25 °C (+)-3,3-Dimethylindan-1-ol-2-on (+)-**211** in 82 % Ausbeute mit 44.9 % *ee* (chirales GC) erhalten. Die absolute Konfiguration ist bisher unbekannt.

Der Katalysator (*S,S*)-**101** wurde uns freundlicherweise von Prof. Ikariya (Tokyo Institute of Technology) zur Verfügung gestellt.^[72]



(*S,S*)-**101**

Das Produkt (+)-**211** wurde spektroskopisch eindeutig identifiziert. Die regioselektive Reduktion von **181** an C-1 kann vermutlich auf die sterische Abschirmung von C-2 durch die beiden Methylgruppen an C-3 zurückgeführt werden.

Der niedrige Enantiomerenüberschuß von 44.9 % kann unter Umständen auf eine Epimerisierung von (+)-**211** während der Reduktion zurückgeführt werden. Allerdings wurde bei der Reduktion von **208** das Reduktionsprodukt an C-1 auch nur in 47 % *ee*

erhalten. Unter Umständen ist die Enantioselektivität für benzyliche Ketone bei diesen Reduktionen allgemein nicht so hoch wie für Reduktionen an C-2.

Die Reaktion sollte durch die Variation der Reaktionsbedingungen wie Wasserstoffquelle, Temperatur und Menge und Art des Katalysators genügend Potential für Optimierungen besitzen. Diese Optimierungen konnten jedoch aus Zeitmangel nicht durchgeführt werden.

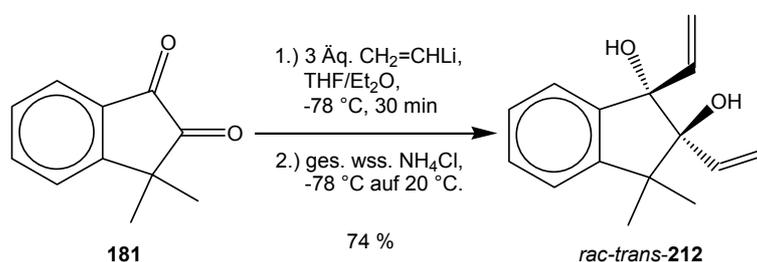
Eine Komplexierung von **211** unter Standardbedingungen war bisher nicht erfolgreich. Durch die Verwendung anderer Komplexierungsreagenzien oder des unbekanntes Acetals von **211** wäre diese Komplexierung sicherlich möglich.

Eine andere Synthese von enantiomerenreinem **173** könnte von enantiomerenreinem **35** ausgehend durch eine doppelte Methylierung mit Methyljodid und Base erfolgen. Versuche hierzu werden gerade durchgeführt.

6. Reaktionen von *rac*-Tricarbonyl(η^6 -3,3-dimethylindan-1,2-dion)chrom(0) (*rac*-173)

6.1 Dianionische Oxy-Cope-Umlagerungen mit *rac*-Tricarbonyl(η^6 -3,3-dimethylindan-1,2-dion)chrom(0) (*rac*-173)

Bei der Umsetzung von **181** mit 3 Äq. Vinylolithium bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ wurde von CLAUSEN ausschließlich das Diadditionsprodukt *rac*-*trans*-3,3-Dimethyl-1,2-divinyl-1,2-indandiol (*rac*-*trans*-**212**) in 74 % Ausbeute isoliert.^[58,59]



Die Bestimmung der relativen Konfiguration der Vinyl- bzw. Hydroxygruppen erfolgte durch eine Röntgenstrukturanalyse (Abb. 10).

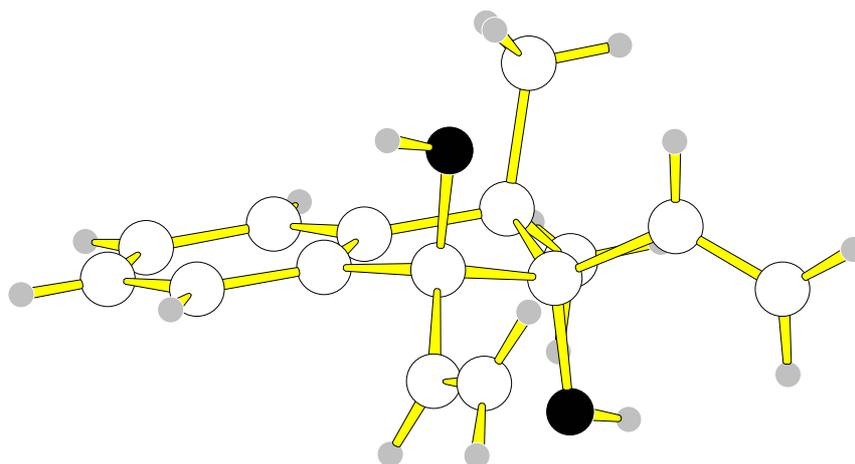
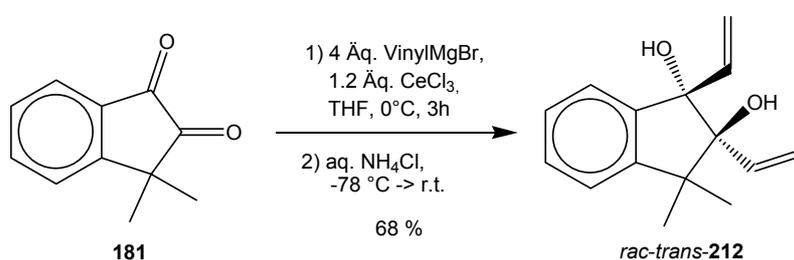


Abb. 10: Struktur von *rac*-*trans*-**212** im Kristall.^[58,59]

Eine bevorzugte *anti*-Diaddition findet in diesem Fall wahrscheinlich aus sterischen Gründen statt. Durch die sterisch anspruchsvollen Methylgruppen im Diketon **181** ist die Drehbarkeit der Vinylgruppen in den zunächst gebildeten Monoaddukten

eingeschränkt, wodurch eine zweite Addition in *anti*-Stellung zur ersten Vinylgruppe deutlich begünstigt sein sollte.

Um die Darstellung von *rac-trans*-**212** zu vereinfachen, wurde 3,3-Dimethyl-1,2-indandion (**181**) in THF in Anwesenheit einer Suspension von 1.2 Äq. wasserfreiem Cer(III)chlorid bei 0 °C mit 4 Äq. einer kommerziell erhältlichen 1.0 M Lösung von Vinylmagnesiumbromid in THF umgesetzt. Nach 3 h Reaktionszeit und Hydrolyse mit ges. wss. NH₄Cl-Lsg. bei -78 °C wurde *rac-trans*-3,3-Dimethyl-1,2-divinyl-1,2-indandiol (*rac-trans*-**212**) in 68 % Ausbeute erhalten. Die Identifizierung des Produkts erfolgte durch Spektrenvergleich.^[58,59]

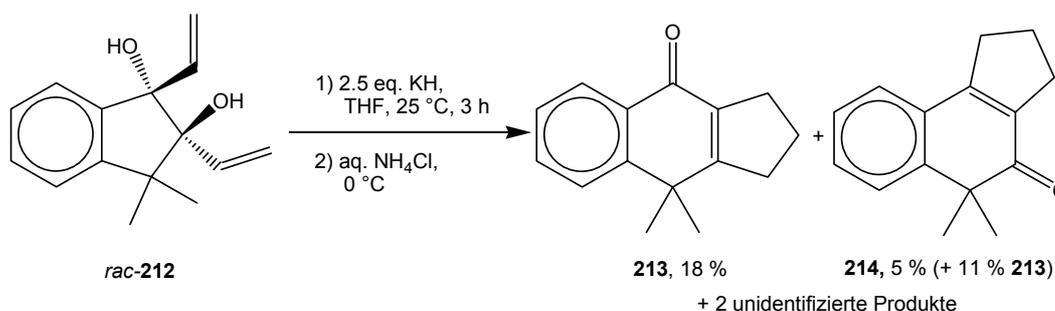


Durch den Zusatz des Cer(III)chlorid sollte sowohl eine Beschleunigung der normalerweise eher langsamen Reaktion von Grignard-Verbindungen erreicht werden. Zusätzlich bestand die Hoffnung, daß durch Chelatisierung teilweise auch das *syn*-Diadditionsprodukt mit anschließender dianionischer Oxy-Cope-Umlagerung entsteht. Produkte einer *syn*-Diaddition oder dianionischen Oxy-Cope-Umlagerung konnten jedoch nicht isoliert werden.

Eine dianionische Oxy-Cope-Umlagerung von *trans*-1,2-Divinyl-1,2-dialkoholen ist zumindest mit Kationen wie Lithium oder Natrium nicht begünstigt. In den ersten Veröffentlichungen über dianionische Oxy-Cope-Umlagerungen wurden die Umlagerungen durch die Deprotonierung von 1,2-Divinyl-1,2-diolen initiiert. Andererseits ist durch Untersuchungen der monoanionischen Oxy-Cope-Umlagerung bekannt, daß Kalium als Gegenion die Umlagerung stärker beschleunigt als Natrium oder Lithium.^[73] Die Darstellung von Vinylkalium ist jedoch nicht in größerem Maßstab durchführbar und wird von Nebenreaktionen begleitet,^[74] so daß dessen Verwendung nicht ratsam ist.

Bei der Umsetzung von *rac-trans*-3,3-Dimethyl-1,2-divinyl-1,2-indandiol (*rac-trans*-**212**) mit 2.5 Äq. Kaliumhydrid bei 25 °C, erhielt CLAUSEN nach saurer Hydrolyse vier Produkte, von denen zwei eindeutig identifiziert werden konnten.^[58,59] Die beiden

isomeren Tricyclen **213** und **214** sind die Produkte einer mono- oder dianionischen Oxy-Cope-Umlagerung mit nachfolgender Aldolkondensation. Der in 5 % Ausbeute entstehende Tricyclus **214** kann nur als eine mit seinem Isomer **213** verunreinigte Fraktion isoliert werden. Hauptprodukt ist der in 29 % Ausbeute gebildete Tricyclus **213**.

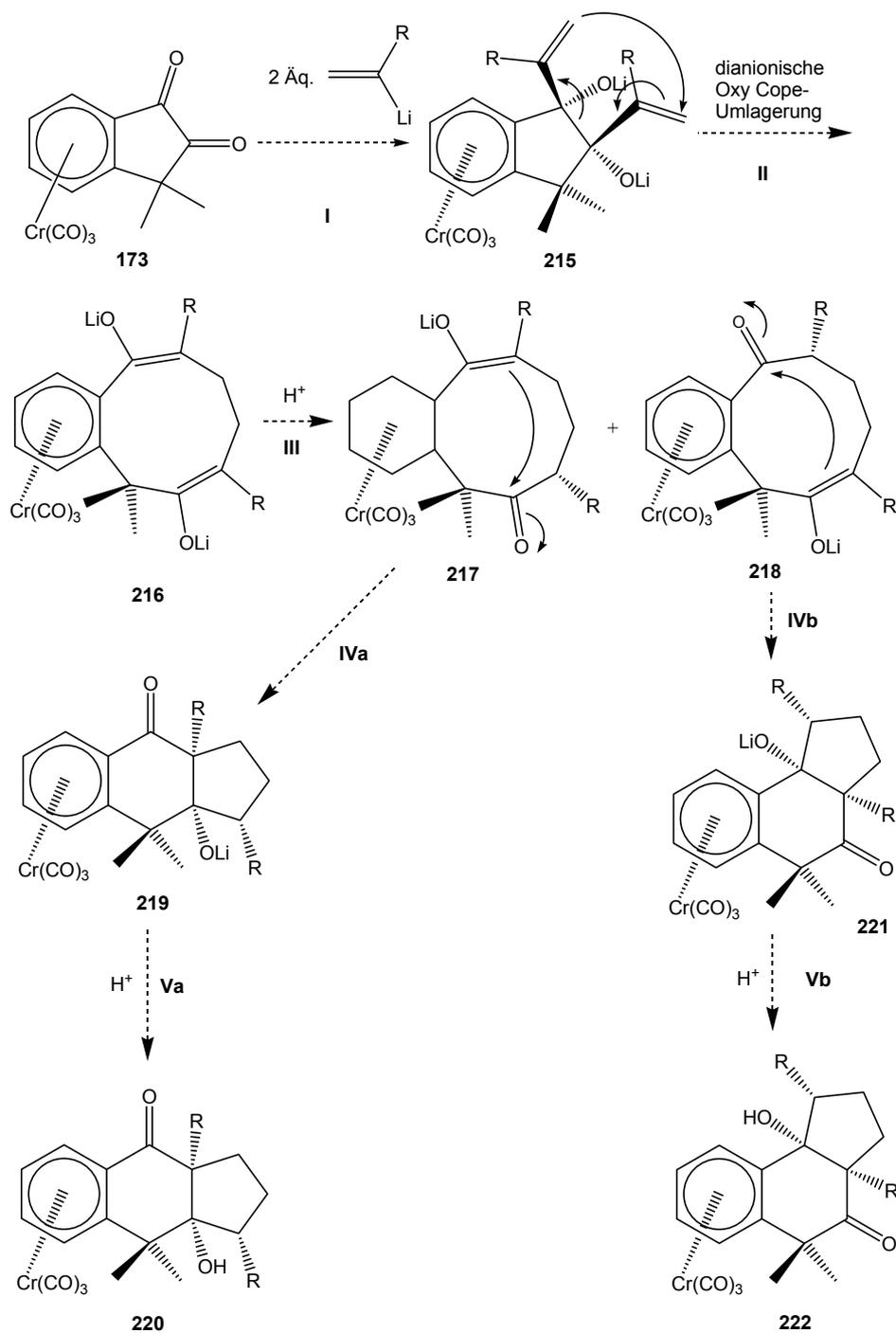


Die restlichen beiden bisher nicht identifizierten Produkte konnten in jeweils ca. 16 % Ausbeute isoliert werden. Aufgrund der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, in denen jeweils zwei Signale für Methylgruppen vorhanden sind, muss davon ausgegangen werden, daß cyclische unsymmetrische Verbindungen vorliegen.

Im Rahmen dieser Dissertation wurde diese Reaktion wurde die analoge Reaktion mit einer Verlängerung der Reaktionszeit auf 16 h und Hydrolyse mit verdünnter wss. NH_4Cl -Lsg bei -78 °C wiederholt. Es wurde jedoch ausschließlich ein bisher unidentifizierbares Produkt erhalten, welches nicht einem der von CLAUSEN erhaltenen Produkte entspricht.

Um den Problemen bei der *syn*-Diaddition und der Enolisierung von Tricarbonyl(η^6 -indan-1,2-dion)chrom(0) (**35**) zu entgehen, sollte nun die Umlagerung mit *rac*-Tricarbonyl(η^6 -3,3-dimethylindan-1,2-dion)chrom(0) (*rac*-**173**) durchgeführt werden.

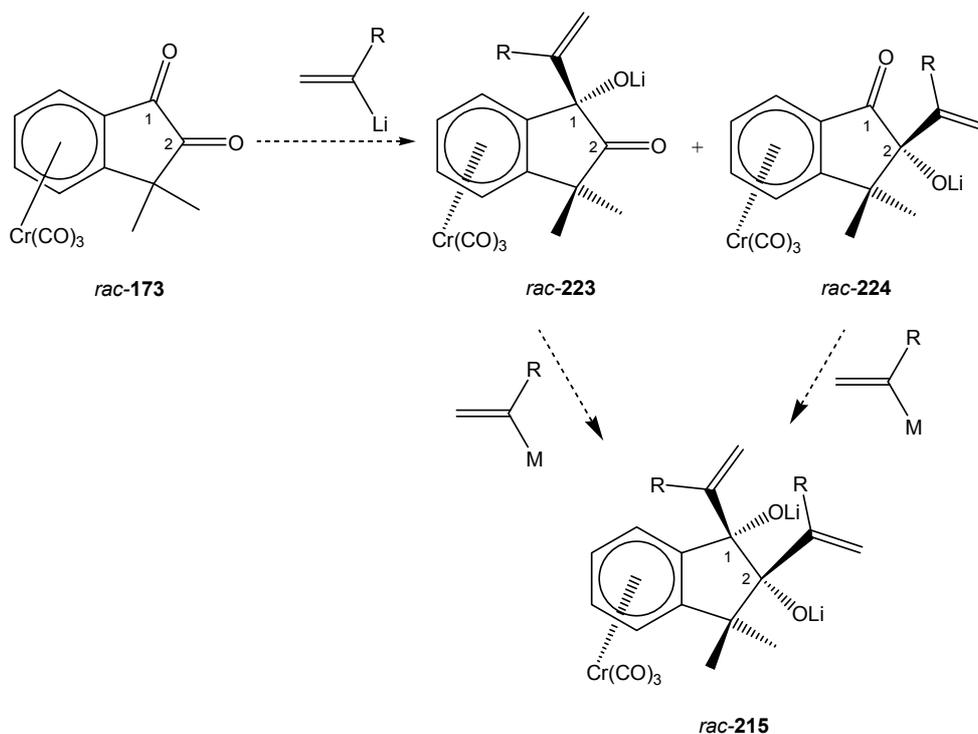
Ein möglicher Mechanismus der dianionischen Oxy-Cope-Umlagerung von *rac*-Tricarbonyl(η^6 -3,3-dimethylindan-1,2-dion)chrom(0) (*rac*-**173**) mit substituierten Vinylolithium-Derivaten entspricht dem von **35** wird im folgenden vorgeschlagen.



Der Mechanismus wurde für Tricarbonyl(η^6 -indan-1,2-dion)chrom(0) (**35**) bereits in Kapitel 5 beschrieben, also soll hier nur auf die potentiellen Unterschiede eingegangen

werden. Wie im Fall von **35** hängt es ausschließlich vom ersten Protonierungsschritt **III** ab, ob das Produkt auf dem Weg **I** → **II** → **III** → **IVa** → **Va** oder **I** → **II** → **III** → **IVb** → **Vb** gebildet wird. Aus Gründen der Stabilität bzw. Basizität der beiden Di(enolate), welche in Schritt **III** entstehen, sollte bevorzugt der Weg **III** → **IVa** → **Va** ablaufen. Durch die zusätzliche sterische Hinderung durch die beiden Methylgruppen in *rac*-Tricarbonyl(η^6 -3,3-dimethylindan-1,2-dion)chrom(0) (*rac*-**173**) kann eine Protonierung am normalerweise reaktiveren, nicht zum Aromaten konjugierten, Enolat aus kinetischen Gründen gehindert sein. Dadurch könnte auch dem zweite Reaktionsweg **I** → **II** → **III** → **IVb** → **Vb** einen größeren Anteil zur Produktverteilung liefern. Beim der Umlagerung des unkomplexierten 3,3-Dimethylindan-1,2-dions (**181**) nach CLAUSEN (s.o.) wurden ebenfalls beide Regioisomere des Tricyclus isoliert, was diese Theorie bekräftigt.

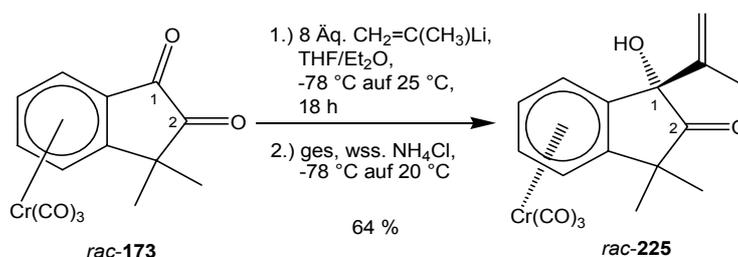
Daß die Addition der beiden Alkenyllithium-Verbindungen schrittweise und nicht konzertiert stattfindet, ist aufgrund der stärkeren sterischen Hinderung im *rac*-Tricarbonyl(η^6 -3,3-dimethylindan-1,2-dion)chrom(0) (*rac*-**173**) noch wichtiger als bei **35**. Hier sollte die Erste Addition der Alkenyllithium-Verbindung an C-1 aus sterischen Gründen bevorzugt sein, wodurch die zweite Addition an C-2 sterisch gehindert sein sollte und langsamer abläuft.



Der umgekehrte Weg, bei dem zuerst eine Addition an C-2 stattfindet ist bereits bei der ersten Addition durch den sterischen Einfluss weniger begünstigt. Die zweite Addition würde allerdings von der Peripherie des Monoaddukts aus stattfinden, wodurch diese begünstigt werden sollte.

Bei der Reaktion von Vinylolithium und mit *rac*-Tricarbonyl(η^6 -3,3-dimethylindan-1,2-dion)chrom(0) (*rac*-**173**) wurde bei den Standardbedingungen (-78 °C, THF/Et₂O) kein Umlagerungs- oder Additionsprodukt isoliert. Es wurden lediglich das Edukt, Zersetzungsprodukte und unidentifizierbare Produkte gefunden.

Bei der Umsetzung von *rac*-**173** mit 8 Äq. 2-Lithiopropan in THF/Et₂O (1:1) zunächst bei -78 °C und dann über Nacht (18 h) zwischen -78 °C und 25 °C wurde in 64 % Ausbeute das Monoaddukt *rac-endo*-Tricarbonyl(η^6 -1-vinyl-2-oxoindan-1-ol)chrom(0) (*rac-endo*-**225**) als oranges viskoses Öl erhalten.



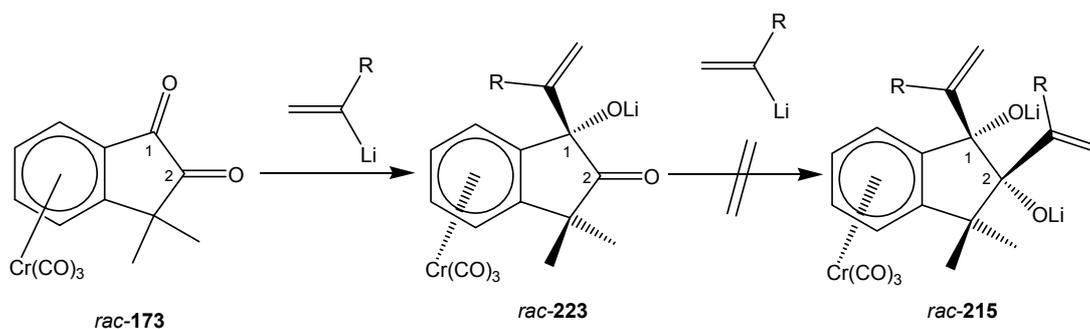
Das Produkt *rac*-**225** wurde spektroskopisch eindeutig identifiziert. Im IR-Spektrum (ATR) sind bei 1958 und 1867 cm⁻¹ zwei intensive Banden für die CrC=O - Schwingungen zu erkennen. Bei 3487 cm⁻¹ ist eine schwache Bande für den neu gebildeten Alkohol an C-1 und bei 1755 cm⁻¹ die Bande für die Ketogruppe an C-2 zu erkennen. Für eine Ketogruppe an C-1 wäre die Wellenzahl ca. 40 cm⁻¹ zu hoch. Im ¹³C-NMR-Spektrum (*d*₆-Aceton, APT) ist das Signal für die Ketogruppe bei $\delta = 213.0$ zu erkennen, was ebenfalls deutlich für ein Keton an C-2 spricht. Die C-Atome der CO-Liganden am Chrom treten bei $\delta = 233.2$ in Resonanz. Im ¹H-NMR-Spektrum (*d*₆-Aceton) erkennt man bei $\delta = 4.88$ die Hydroxygruppe an C-1. Bei $\delta = 1.88$ erscheint das Signale der Methylgruppe des Propenylrestes bzw. bei $\delta = 5.16$ und $\delta = 5.44$ die entsprechenden Protonen der Doppelbindung. Das komplexierte aromatische System erscheint bei $\delta = 5.60$ bis 6.01 als ABCD-System. Die Unterscheidung der Signale zwischen $\delta = 4.88$ und $\delta = 6.01$ erfolgte anhand eines 2D-Spektrums (HMQC).

Da in diesen Reaktionen keine Produkte eines Diaddukts oder einer dianionischen Oxy-Cope-Umlagerung erhalten wurden, wurden die Reaktionsbedingungen folgendermaßen variiert :

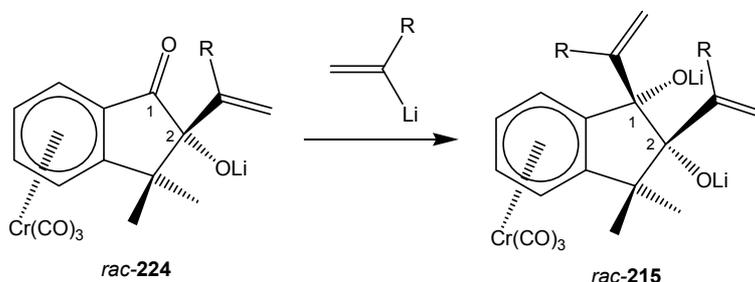
- A) Lösungsmittel : THF, Et₂O und Gemische
- B) Temperatur : -78 °C bis 65 °C
- C) Reaktionszeit : 16 h bis 5 d
- D) Äquivalente Alkenyllithium : 6 Äq. bis 20 Äq.
- E) Säuren zur Aufarbeitung : ges. wss. NH₄Cl, verd. wss. NH₄Cl, H₂O, 1M wss. HCl ; alle bei -78 °C
- G) Zusatz von TMEDA

Bei allen diesen Reaktionsbedingungen wurde kein Produkt einer dianionischen Oxy-Cope-Umlagerung isoliert. In den meisten Fällen, besonders bei höherer Temperatur, wurden ausschließlich Zersetzungsprodukte oder unidentifizierbare und nicht trennbare Produktgemische erhalten. In diesen Gemischen konnte allerdings kein Produkt einer Umlagerung gefunden werden.

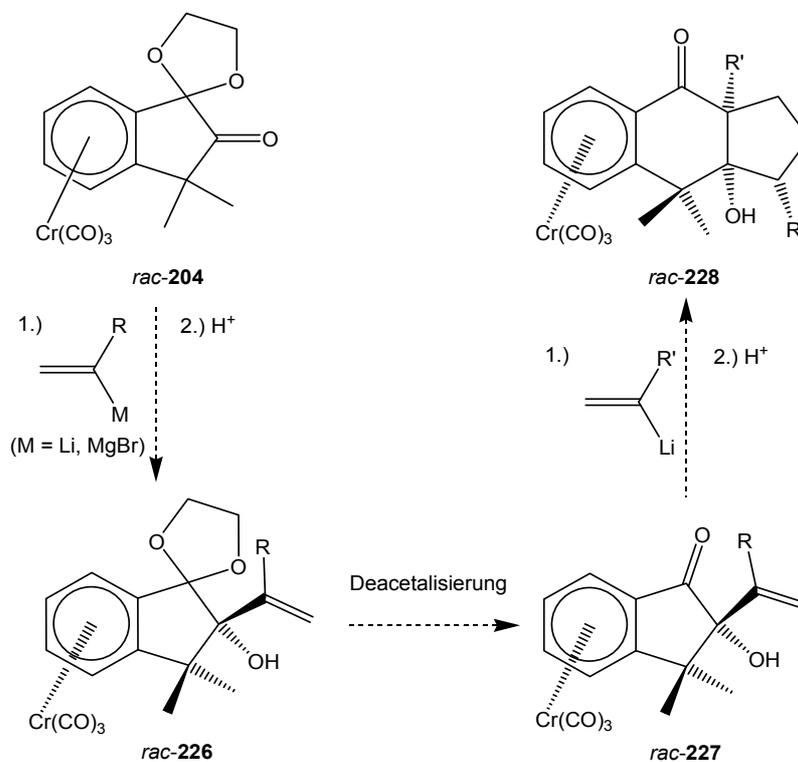
Da es im Fall von *rac*-Tricarbonyl(η^6 -3,3-dimethylindan-1,2-dion)chrom(0) (*rac*-**173**) nicht wie bei *rac*-Tricarbonyl(η^6 -indan-1,2-dion)chrom(0) (*rac*-**35**) zu einer Enolisierung kommen kann, welche die zweite Addition verhindern kann, könnte diese in diesem Fall aus sterischen Gründen verhindert werden. Da kein Additionsprodukt an C-2 von *rac*-**173** isoliert wurde, findet offensichtlich bereits die erste Addition der Alkenyllithium-Verbindung aus sterischen Gründen an C-1 statt, was zum Intermediat *rac*-**185** führt. Eine zweite Addition an C-2 von *rac*-**185** zum Dialkoholat *rac*-**187** findet durch die zusätzliche sterische Hinderung in *rac*-**185** vermutlich nicht statt, da ein entsprechendes Produkt nicht isoliert wurde.



Um also eine sterisch günstigere Ausgangsposition für eine zweite Addition zu erreichen, müsste man von *rac-224*, dem Monoaddukt an C-2 ausgehen, da hier eine zweite Addition von der Peripherie des Moleküls aus stattfinden kann.



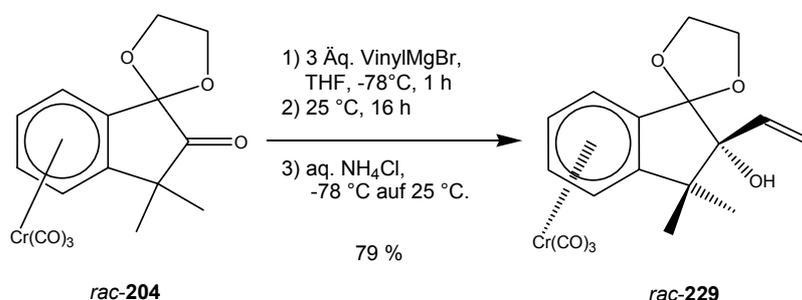
Da das Monoaddukt *rac-224* nach den bisherigen Erkenntnissen nicht aus *rac-173* dargestellt werden kann, ist hierzu ein Umweg notwendig. Ein mögliches Edukt sollte der Monoacetal-Komplex *rac-204* sein, welcher als Vorstufe zur Darstellung des Diketon-Komplexes *rac-173* dient. Eine Addition einer Alkenyllithium- oder Grignard-Verbindung an *rac-204* sollte nach Hydrolyse und Deacetalisierung den Komplex *rac-190* liefern, welcher die protonierte Form von *rac-186* darstellt.



Eine Reaktion von *rac-204* mit einem Überschuss einer Alkenyllithium-Verbindung sollte zunächst zur Deprotonierung von *rac-204* und anschließend zu einer Addition an C-2 führen. Über eine dianionische Oxy-Cope-Umlagerung mit anschließender intramolekularer Aldol-Reaktion bei der Hydrolyse könnte der Tricyclus *rac-228* erhalten werden.

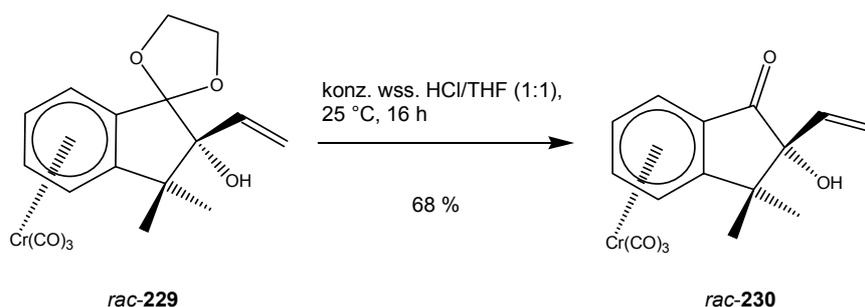
Mit dieser Reaktionssequenz ausgehend von *rac-204* könnten zum einen erstmals Umlagerungsprodukte von *rac-173* erhalten werden, zum anderen können auf diesem Weg durch unterschiedliche Alkenyllithium-Verbindungen im ersten und zweiten Additionsschritt (R und R' verschieden) eine größere Anzahl an Umlagerungs-Produkten wie *rac-228* erhalten werden.

Als einfachste Variante der Addition eines Vinylanions an den Monoacetal-Komplex *rac-204* wurde dieser bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 3 Äquivalenten Vinylmagnesiumbromid in THF umgesetzt. Nach 1 h bei dieser Temperatur wurde 16 h bei $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und mit ges. wss. NH_4Cl -Lsg. hydrolysiert. Nach säulenchromatographischer Trennung wurde *rac*-Tricarbonyl(η^6 -1-ethylendioxy-3,3-dimethyl-2-hydroxy-2-vinylindan)chrom(0) (*rac-229*) als gelber Feststoff (Smp. $147\text{ }^{\circ}\text{C}$, Zers.) in 79 % Ausbeute erhalten.



Das Produkt *rac-192* wurde spektroskopisch eindeutig identifiziert. Im IR-Spektrum (ATR) sind bei 1955 und 1859 cm^{-1} zwei intensive Banden für die CrCO-Schwingungen zu erkennen. Bei 3539 cm^{-1} ist eine mittelstarke Bande für den neu gebildeten Alkohol an C-1 und bei 1755 cm^{-1} zu erkennen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum (CDCl_3 , APT) sind die Signale für die Vinylgruppe bei $\delta = 123.3$ (CH_2) und $\delta = 135.0$ (CH) zu erkennen. Die C-Atome der CO-Liganden am Chrom treten bei $\delta = 232.9$ in Resonanz. Im ^1H -NMR-Spektrum (d_6 -Aceton) erkennt man bei $\delta = 2.71$ die Hydroxygruppe an C-2. Zwischen $\delta = 5.20$ und $\delta = 6.15$ erscheinen die Signale der Protonen des komplexierten Aromaten als ABCD-System zusammen mit der Vinylgruppe. Die Unterscheidung der Signale des Aromaten und der Vinylgruppe erfolgte anhand eines 2D-Spektrums (HMQC).

Der Komplex *rac-229* wurde anschließend zur Deacetalisierung für bei 25 °C für 16 h mit einer 1:1-Mischung aus Dichlormethan und konz. wss. HCl gerührt (Zweiphasensystem). Dabei war eine deutliche Farbveränderung der Reaktionsmischung von gelb über orange bis hin zu rot zu erkennen. Nach der Aufarbeitung und säulenchromatographischer Trennung wurde *rac*-Tricarbonyl(η^6 -3,3-dimethyl-2-hydroxy-2-vinyllindan-1-on)chrom(0) (*rac-230*) als orange-roter Feststoff, Smp. 139 °C (Zers.), in 68 % Ausbeute erhalten.



Die Reaktion ist auch in ähnlichen Ausbeuten mit THF als Lösungsmittel durchführbar, wobei es sich dann um ein homogenes Gemisch handelt.

Das Produkt *rac-230* wurde spektroskopisch eindeutig identifiziert. Im IR-Spektrum (ATR) sind bei 1963 und 1876 cm^{-1} zwei intensive Banden für die CrCO-Schwingungen zu erkennen. Bei 3431 cm^{-1} ist eine mittelstarke Bande für die Hydroxy-Funktion an C-2 und bei 1703 cm^{-1} die Bande für die Ketogruppe an C-2 zu erkennen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum (d_6 -Aceton, APT) ist das Signal für die Ketogruppe bei $\delta = 204.1$ zu erkennen. Die C-Atome der CO-Liganden am Chrom treten bei $\delta = 232.0$ in Resonanz. Im ^1H -NMR-Spektrum (d_6 -Aceton) erkennt man bei $\delta = 5.14$ die Hydroxygruppe an C-2 und bei $\delta = 5.39, 5.59$ und 5.89 die Protonen der Vinylgruppe. Das komplexierte aromatische System erscheint zwischen $\delta = 5.63$ und $\delta = 5.95$ als ABCD-System. Die Unterscheidung der Signale zwischen $\delta = 5.14$ und 5.95 erfolgte anhand eines 2D-Spektrums (HMQC).

Durch eine Kristallisation aus einer Mischung von Diethylether und Petrolether wurde ein für eine Röntgenstrukturanalyse verwendbarer Kristall erhalten. In den Abbildungen 11 und 12 ist die Kristallstruktur von *rac*-**230** aus zwei verschiedenen Blickwinkeln dargestellt.

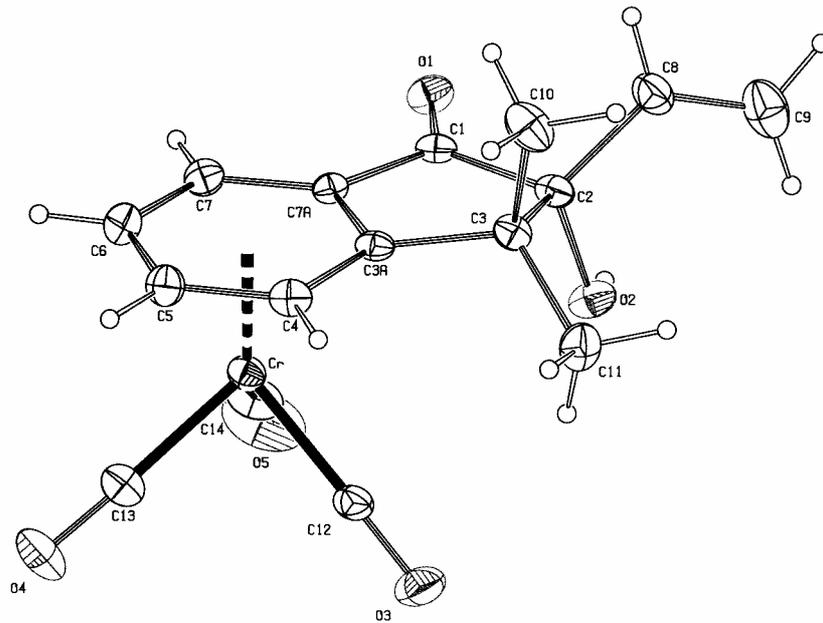


Abb. 11: Struktur von *rac*-**230** im Kristall.

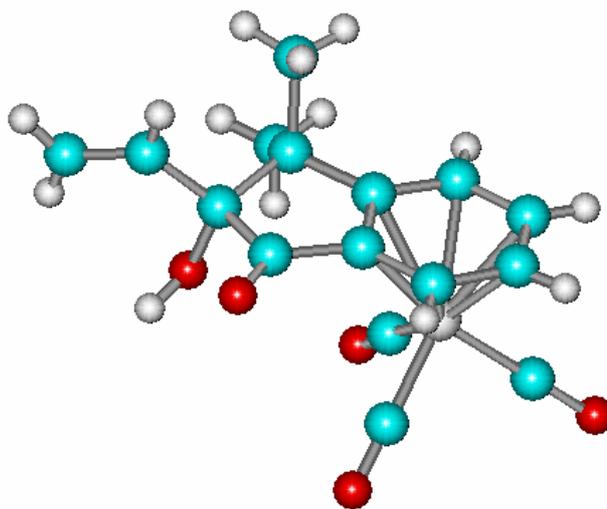


Abb. 12: Struktur von *rac*-**230** im Kristall aus einem anderen Blickwinkel (Darstellung des Kugel-Stab-Modells mit HyperChem 7.2).

In der Tabelle 4 sind ausgewählte Bindungslängen von *rac*-**230** aufgeführt.

Cr-C12	1.830(3)	O1-C1	1.226(3)	C3a-C4	1.411(3)
Cr-C13	1.830(3)	O2-C2	1.435(3)	C3a-C7a	1.403(3)
Cr-C14	1.831(3)	O3-C12	1.173(3)	C4-C5	1.391(4)
Cr-C5	2.181(3)	O4-C13	1.166(3)	C5-C6	1.404(4)
Cr-C6	2.203(3)	O5-C14	1.162(3)	C6-C7	1.389(3)
Cr-C7	2.200(3)	C1-C7a	1.476(3)	C7-C7a	1.400(4)
Cr-C7a	2.197(2)	C1-C2	1.532(4)	C2-C8	1.498(4)
Cr-C4	2.209(3)	C2-C3	1.572(3)	C8-C9	1.305(4)
Cr-C3a	2.238(3)	C3-C3a	1.517(4)		

Tab. 4: Ausgewählte Bindungslängen [Å] von *rac*-**193** im Kristall.

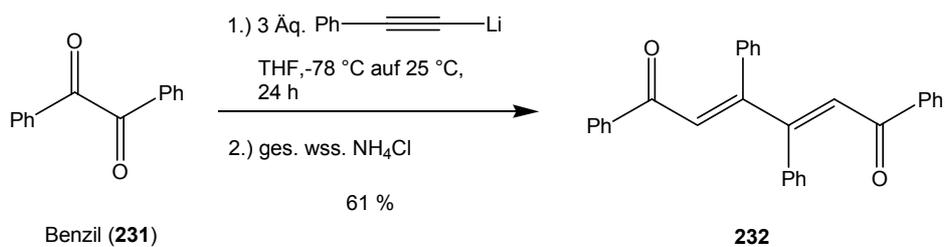
Aus der Kristallstruktur von *rac*-**230** lässt sich deutlich erkennen, daß die Ketogruppe an C-1 für einen Angriff einer Alkenyllithium-Verbindung gut zugänglich sein sollte.

Bei den bisher durchgeführten Reaktionen von *rac*-**230** mit einem Überschuss (8-15 Äq.) an Vinylolithium und Propenyllithium konnte allerdings sowohl bei -78 °C als auch unter Rückfluß kein Produkt einer Addition oder dianionischen Oxy-Cope-Umlagerung isoliert werden. In den meisten Fällen, besonders bei höherer Temperatur, wurden ausschließlich Zersetzungsprodukte oder unidentifizierbare und nicht trennbare Produktgemische erhalten. In diesen Gemischen konnte allerdings kein Produkt einer Umlagerung gefunden werden. Nach den Reaktionen unter Rückfluß wurde kein einziger Chrom-Komplex mehr isoliert, auch kein Edukt.

Da bei der Verwendung von *rac*-**230** jedoch die beste Chance für eine Umlagerung besteht, sollten weitere Experimente durchgeführt werden.

Vielversprechend sollte eine Addition von lithiiertem Phenylacetylen an sein, da diese sterisch weniger anspruchsvoll als Vinylolithium ist.

RIEDEL gelang während seiner Diplomarbeit durch die doppelte Addition von Lithiumphenylacetylid an Benzil (**231**) die dianionische Umlagerung zum Produkt **232**.^[75]



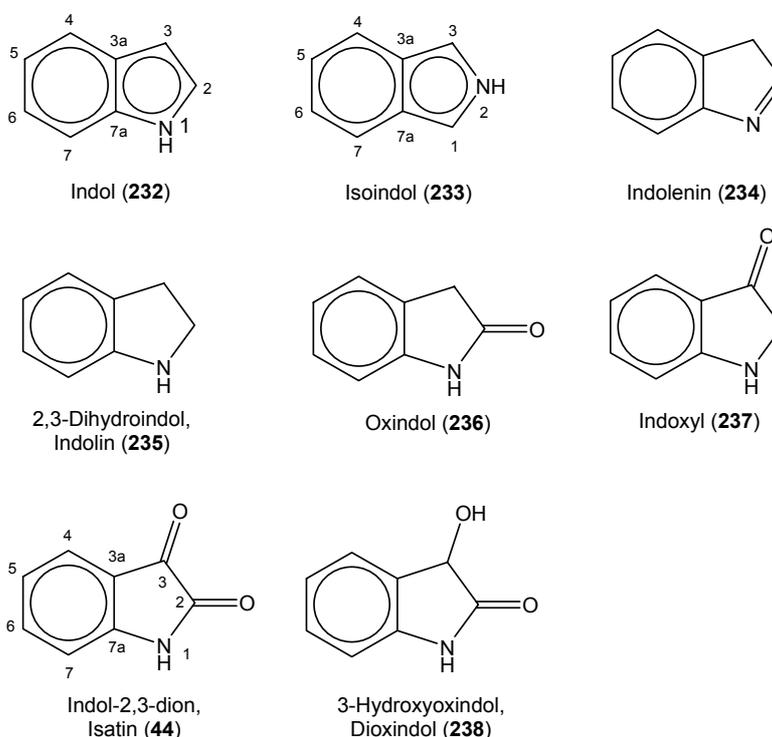
Über dianionische Oxy-Cope-Umlagerungen von mit lithiierten Acetylenen war bisher nichts bekannt.

Die analoge Reaktion mit *rac*-Tricarbonyl(η^6 -3,3-dimethyl-2-hydroxy-2-vinylindan-1-on)chrom(0) (*rac*-**230**) wird gerade getestet. Gesicherte Ergebnisse liegen noch nicht vor.

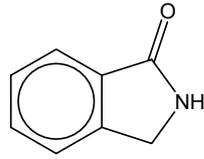
7. Darstellung *rac*-Tricarbonyl(η^6 -*N*-methylisatin)chrom(0) (*rac*-271)

7.1 Einführung

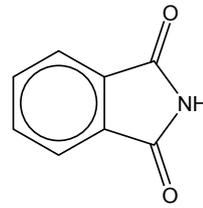
Isatin (Indol-2,3-dion, **44**) ist ein Naturstoff und gehört zur großen Klasse der Indole.^[76] Die zu Indol isomeren Verbindungen Isoindol (**233**) und Indolenin (**234**) sind im Gegensatz zu deren Derivaten instabil und für Reaktionen nur *in situ* zu verwenden. Die reduzierte Form von Indol stellt 2,3-Dihydroindol (Indolin, **235**) dar, welches ähnliche Eigenschaften besitzt wie *N*-alkylierte Aniline wie z.B. *N*-Methylanilin. Die einfach oxidierten Indol-Derivate Oxindol (**236**) und Indoxyl (**237**) liegen hauptsächlich in der Carbonylform und nicht in der tautomeren Hydroxyindolform vor und enthalten eine in Kondensationsreaktionen reaktive Methylengruppe. Die Verbindung Indol-2,3-dion wird als Isatin (**44**) bezeichnet und liegt vollständig in der Dicarboxylform vor. Die an C-3 reduzierte Form 3-Hydroxyoxindol (**238**) wird auch Dioxindol genannt.



Die Isomeren Formen von Oxindol (**236**) bzw. Isatin (**44**) stellen Phthalimidin (**201**) bzw. Phthalimid (**202**) dar, welche sich vom Isoindol (**233**) ableiten und im Gegensatz zu diesem als stabile Verbindungen vorliegen.

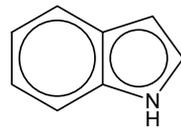


Phthalimidin (**239**)



Phthalimid (**240**)

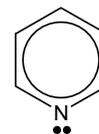
Indol (**232**) stellt einen mit dem Naphthalin isoelektronischen Aromaten mit 10 π -Elektronen dar, bei dem das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom wie im Pyrrol (**241**) am aromatischen System beteiligt ist. Im Gegensatz zum Pyridin (**242**) ist Indol (**232**) entsprechend dem Pyrrol (**203**) weniger basisch, da durch eine Protonierung am freien Elektronenpaar des Stickstoffatoms die Aromazität des Indols verloren geht.



Indol (**232**)

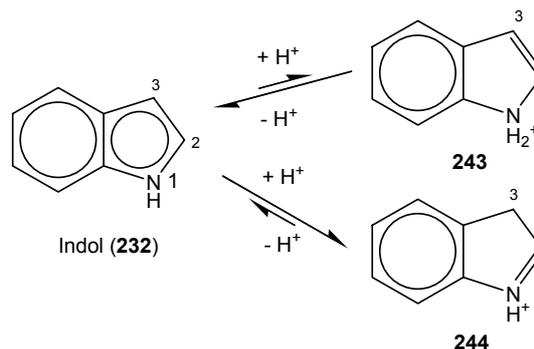


Pyrrol (**241**)



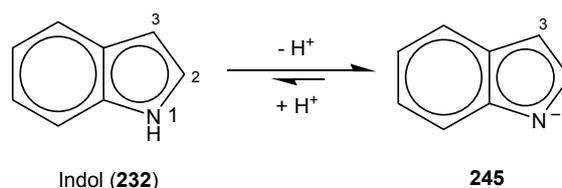
Pyridin (**242**)

Entsprechend lässt sich Indol (**232**) nur durch starke Säuren wie z.B. Schwefelsäure oder Perchlorsäure protonieren.^[77] Dabei findet eine Protonierung hauptsächlich an C-3 statt, was zum Produkt **244** führt.

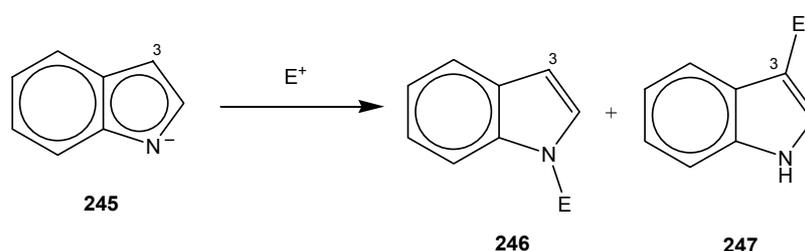


Eine Protonierung an C-2 ist deutlich weniger bevorzugt und findet hauptsächlich bei an C-2 substituierten Indolen statt.

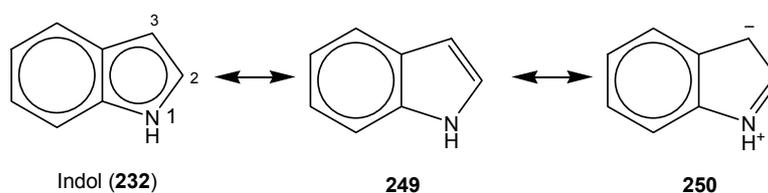
Im Gegensatz dazu findet eine Deprotonierung von Indol bevorzugt statt, da die entstehende Ladung in **245** delokalisiert werden kann.^[76]



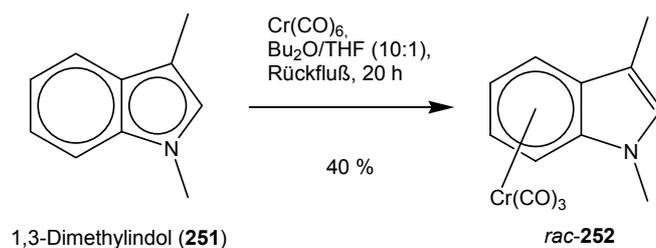
Beim Anion **245** ist die Ladung bevorzugt am Stickstoffatom und teilweise an C-3 lokalisiert. Bei der Reaktion von Elektrophilen E^+ mit **207** führt dies meist zu Gemischen der Produkte **246** und **247**.



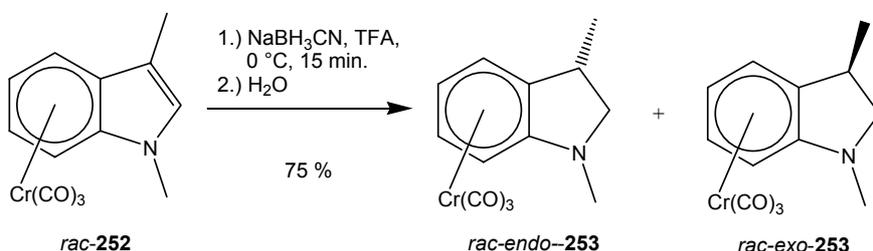
Eine bevorzugte mesomere Grenzformel des neutralen Indols stellt neben **249** das Zwitterion **250** dar, da in diesen beiden Strukturen das aromatische System im Sechsring erhalten wird.^[76,77]



Elektrophile wie z.B. Brom greifen neutrales Indol fast ausschließlich an C-3 an, was bei der Protonierung bereits besprochen wurde.^[76,77] Eine wichtige Konsequenz der Delokalisierung des freien Elektronenpaares in Indolen ist, daß besonders substituierte Indole wie 1,3-Dimethylindol (**251**) mit Hexacarbonylchrom nicht wie die meisten Amine am Stickstoffatom, sondern am aromatischen System komplexiert werden. Bei der Komplexierung von 1,3-Dimethylindol (**151**) mit Chromhexacarbonyl unter Standardbedingungen [Bu_2O/THF (10:1), Rückfluß, 20 h] erhielten PIGGE et al. in 40 % Ausbeute *rac*-Tricarbonyl(η^6 -1,3-dimethylindol)chrom(0) (*rac*-**252**) als gelborangen Feststoff.^[78]



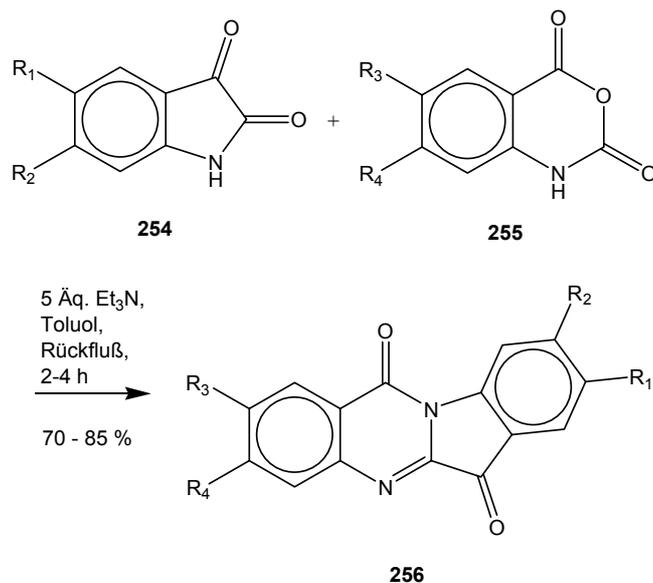
Durch eine Reduktion von *rac*-**252** mit Natriumcyanoborhydrid in Trifluoressigsäure als Lösungsmittel erhielten die Autoren die entsprechenden Indolin-Derivate *rac-endo*-**253** und *rac-exo*-**253** als Diastereomergemisch (1.7:1).



Aufgrund der Ketogruppe an C-3 und des der Amid-Carbonylgruppe an C-2 ist Isatin (**44**) deutlich elektronenärmer als Indol. Deshalb sollte eine direkte Komplexierung wie bei **252** nur schwer möglich sein.

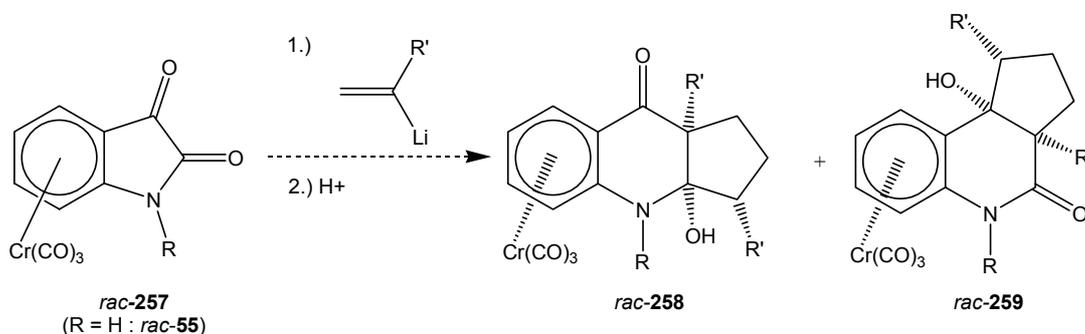
Die Reaktivität von Isatin lässt sich hauptsächlich auf die beiden unterschiedlich reaktiven Carbonylgruppen an C-2 und C-3 zurückführen. Aufgrund der zahlreichen bekannten Reaktionen des Isatins (**44**) soll hier nur auf wenige Beispiele eingegangen werden. Ein Übersichtsartikel über die Chemie des Isatins von 1975 bis 1999 wurde im Jahr 2001 von DA SILVA et al. veröffentlicht.^[79]

Eine neue Synthese von potentiellen Antitumor-Wirkstoffen aus Isatin-Derivaten wurde im Jahr 2002 von SHARMA et al. vorgestellt. Durch Kondensationsreaktionen von substituierten Isatinen **254** mit substituierten Isatosäureanhydriden **255** wurden zahlreiche substituierte Tryptanthrine (**256**) in 70-85 % Ausbeute erhalten.^[80]



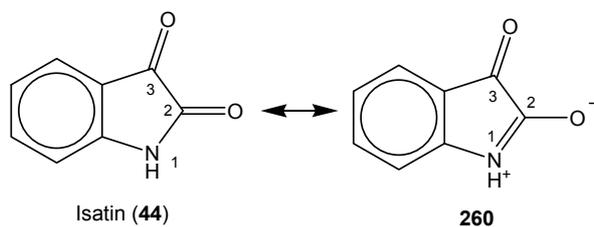
Das Produkt **256** mit R₁ = Br und R₂ = R₃ = R₄ = H zeigte bei vier von acht Zelllinien eine vielversprechende cytotoxische Aktivität (GI₅₀) bereits bei einer Konzentration unter 1 µM. Weitere Optimierungen stehen noch aus.

Im Rahmen dieser Dissertation sollten mit dem bisher unbekanntem Tricarbonylchrom-Komplex des Isatins (*rac*-**45**) bzw. eines Derivats *rac*-**257** durch eine Reaktion mit Alkenyllithiumreagenzien und anschließender Hydrolyse Produkte einer dianionischen Oxy-Cope-Umlagerung wie *rac*-**258** oder *rac*-**259** erhalten werden. Hierbei würde es sich um interessante Heterocyclen mit einer Reihe von asymmetrischen Zentren handeln. Eine Synthese von enantiomerenreinem **257** könnte dann den Zugang zu ebenfalls enantiomerenreinen Produkten wie **258** und **259** liefern.

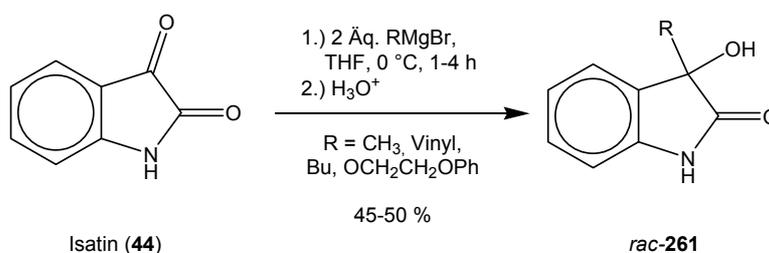


Da dianionische Oxy-Cope-Umlagerungen von Isatinen bisher unbekannt sind, soll hier zur Auswahl eines geeigneten Startmaterials für *rac*-**257** auf die bisher bekannten Reaktionen von Kohlenstoff-Nucleophilen mit Isatinen eingegangen werden.

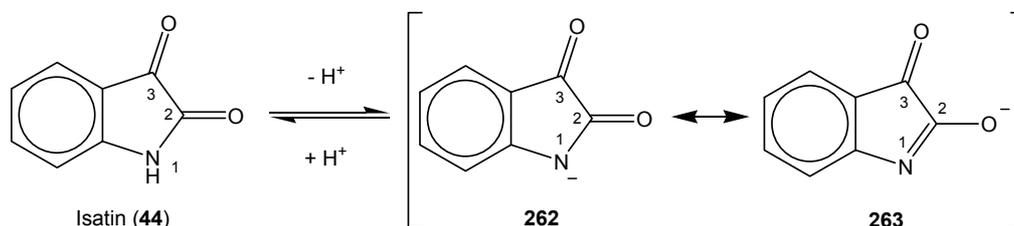
Die Ketogruppe an C-3 im Isatin ist für den Angriff von Nucleophilen reaktiver als die an C-2. Der Grund ist die Amidstruktur von C-2.



Die von SHARMA et al. durchgeführte Reaktion von Isatin (**44**) mit zwei Äquivalenten RMgBr (R = CH₃, Vinyl, Bu und OCH₂CH₂OPh) in THF bei 0 °C führte nach 1-4 h in 45-50 % Ausbeute zu den entsprechenden Monoaddukten *rac*-**261**.^[80]



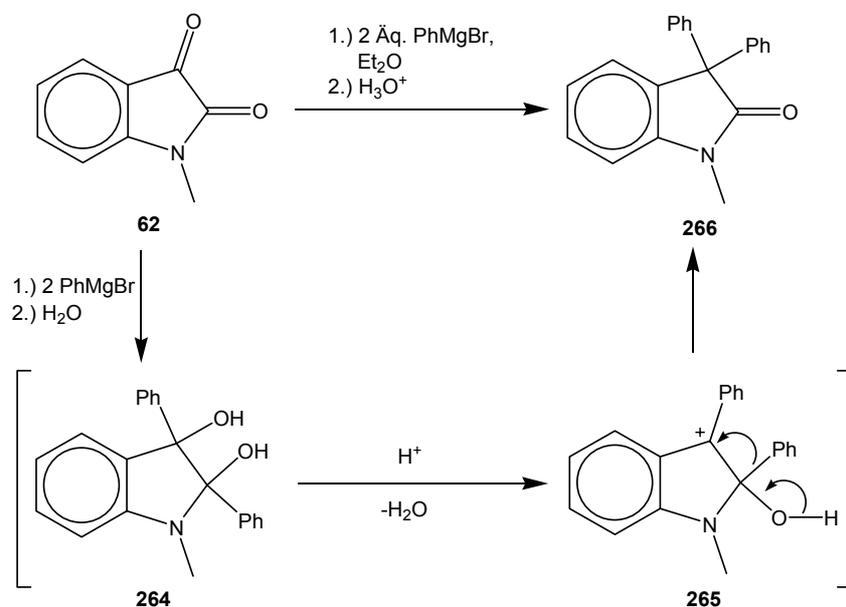
Der Grund, warum bei dieser Reaktion keine zweifache Addition zu beobachten ist, liegt in der Acidität des am Amidstickstoffatom des Isatins (**44**) lokalisierten Protons. Bei der Reaktion mit einer Base wie z.B. einem Grignard-Reagenz (RMgBr) bildet sich aus dem Isatin durch eine Deprotonierung ein durch Mesomerie stabilisiertes Amidat-Ion (**262** und **263**).



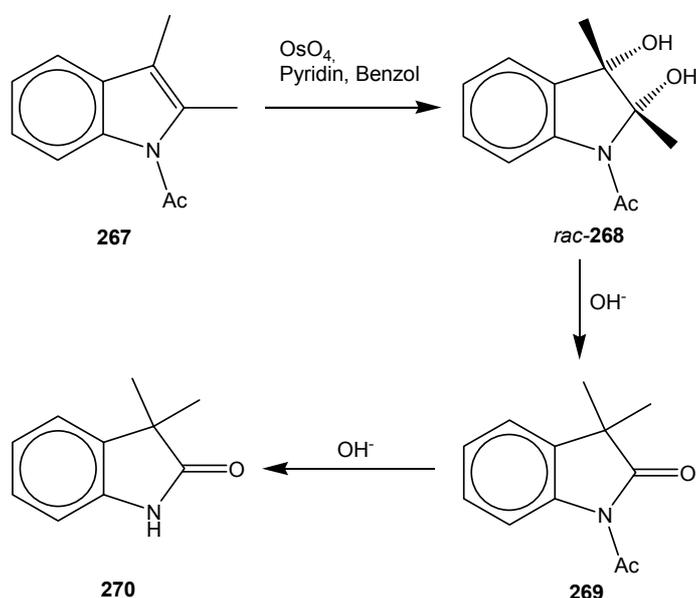
Die verbleibende Ketogruppe an C-3 kann dann mit einem weiteren Äquivalent Grignard-Reagenz zum Produkt *rac*-**261** weiterreagieren.

Geht man für die Reaktion mit Grignard-Reagenzien von *N*-alkylierten Verbindungen wie *N*-Methylisatin (**62**) aus, so kann die Deprotonierung am Amid nicht stattfinden und es kann an beiden Ketogruppen eine Reaktion stattfinden.

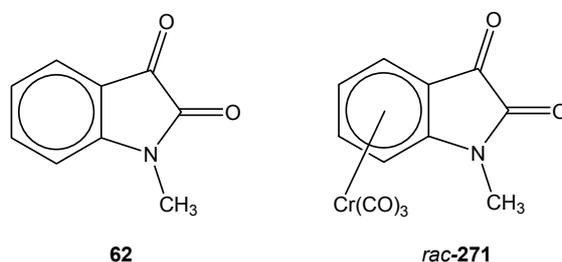
Bei der Reaktion von *N*-Methylisatin (**62**) mit 2 Äq. PhMgBr erhielt WITKOP nach der Hydrolyse mit sowohl wss. H₂SO₄, wss. HBr oder auch wss. NH₄Cl das Produkt **266**, welches vermutlich durch eine Umlagerung des intermediär gebildeten Diaddukts **264** über das Intermediat **265** gebildet wurde.^[81,82]



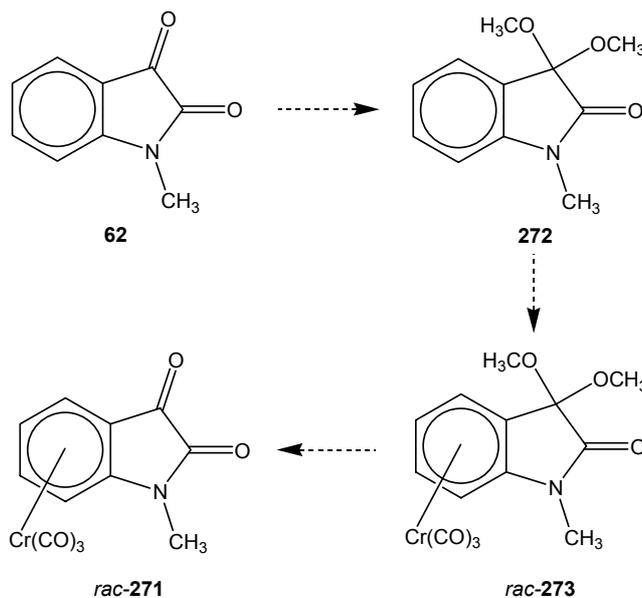
Eine Bestätigung für diesen Mechanismus ist die Tatsache, daß die Verbindung *rac*-**268**, welche sich durch eine Reaktion von *N*-Acetyl-2,3-dimethylindol (**267**) mit OsO₄ darstellen lässt,^[83] bei Behandlung mit Alkalilauge zum Umlagerungsprodukt **269** reagiert. Dieses wird unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen zu Verbindung **270** entschützt.^[84,85]



Für eine zweifache Addition von Vinyllithium-Derivaten oder Vinylgrignard-Reagenzien an den Komplex **55** muss dieser aufgrund der Erkenntnisse bei den Reaktionen am unkomplexierten Isatin am Stickstoffatom geschützt werden. Um eine frühzeitige Entschützung zu vermeiden, sollte als Schutzgruppe keine Acetylgruppe o.ä. verwendet werden. Als einfachster möglicher Substituent sollte zunächst eine vollständig unreaktive Methylgruppe verwendet werden, d.h. zunächst sollte der Tricarbonylchrom-Komplex des *N*-Methylisatins (**62**), *rac*-Tricarbonyl(η^6 -*N*-methylisatin)chrom(0) (*rac*-**271**) dargestellt werden.

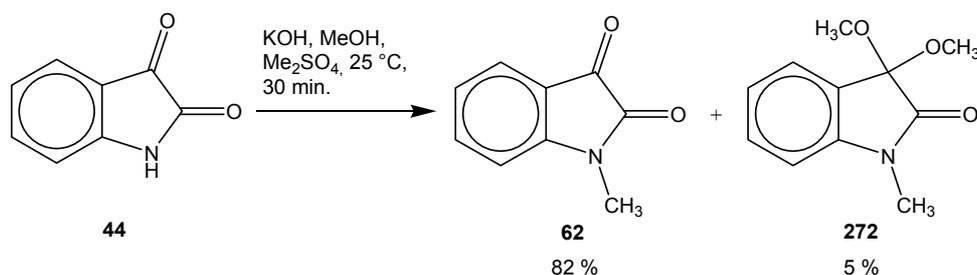


Eine Erfolg versprechende Strategie zur Synthese von *rac*-**271** sollte von 3,3-Dimethoxy-*N*-methyl-2,3-dihydroindol-2-on (**272**), dem Bismethylacetal von **62** ausgehen. Eine Komplexierung mit Chromhexacarbonyl zu *rac*-**273** und eine anschließende Deacetalisierung sollte zum Produkt *rac*-**271** führen.

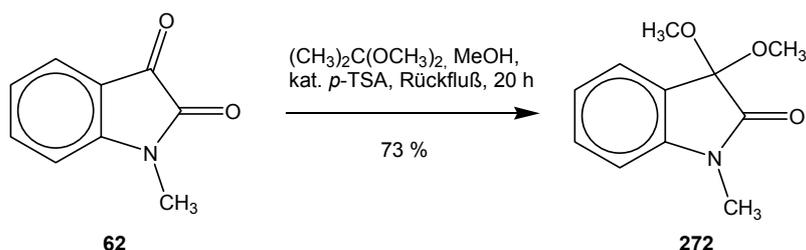


7.2 Darstellung von Tricarbonyl(η^6 -*N*-methylisatin)chrom(0) (*rac*-271)

Über die Darstellung von 3,3-Dimethoxy-*N*-methyl-2,3-dihydroindol-2-on (**232**) wurde von ELDERFIELD als Nebenprodukt bei der Darstellung von *N*-Methylisatin (**62**) berichtet. Bei der Reaktion von Isatin (**44**) mit 10%igem methanolischem Kaliumhydroxid und Dimethylsulfat wurden bei 25 °C nach 30 min. *N*-Methylisatin (**62**) in 82 % und 3,3-Dimethoxy-*N*-methyl-2,3-dihydroindol-2-on (**272**) in 5 % Ausbeute erhalten.^[86]

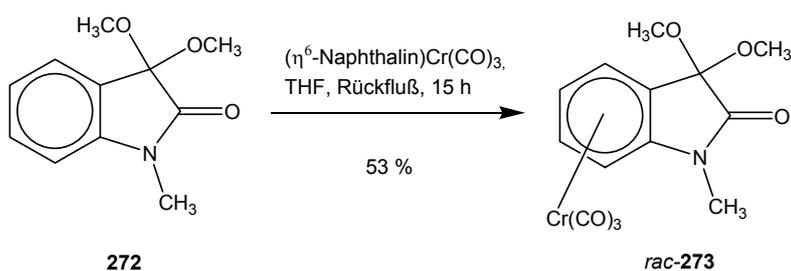


Ein Weg zur Darstellung von **232** in höheren Ausbeuten sollte die bereits bei den Acetalen von Indan-1,2-dion und 3,3-Dimethylindan-1,2-dion erfolgreich eingesetzte Reaktion mit Acetondimethylacetal und Methanol sein. Bei der Reaktion von *N*-Methylisatin (**62**) mit Acetondimethylacetal in Methanol unter Zusatz einer katalytischen Menge *p*-Toluolsulfonsäure wurde nach 20 h unter Rückfluß 3,3-Dimethoxy-*N*-methyl-2,3-dihydroindol-2-on (**272**) in 73 % Ausbeute erhalten.

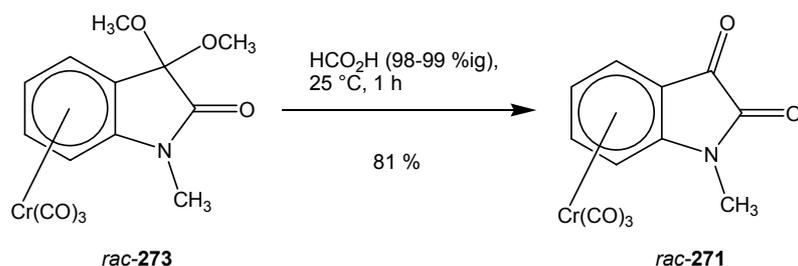


Das Produkt *rac*-**272** wurde spektroskopisch eindeutig identifiziert. Da einzig ein IR-Spektrum und eine Elementaranalyse bekannt waren^[86], wurden ein ¹H-NMR- und ein ¹³C-NMR-Spektrum aufgenommen. Im ¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃, APT) ist das Signal für die Amidfunktion an C-2 bei $\delta = 170.7$ zu erkennen. Im ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) erkennt man bei $\delta = 3.57$ die beiden Methoxygruppen an C-3. Die Resonanzen

bei $\delta = 3.54$ und 3.65 die Signale der beiden Methoxygruppen an C-3. Das komplexierte aromatische System erscheint bei $\delta = 5.20, 5.59, 5.94$ und 6.35 als ABCD-System. Aufgrund der geringen Ausbeute an *rac*-**273** von 18 % wurde ein weiteres Komplexierungsreagenz eingesetzt. Die Reaktion von 3,3-Dimethoxy-*N*-methyl-2,3-dihydroindol-2-on (**272**) mit Tricarbonyl(η^6 -naphthalin)chrom(0) („Kündig-Reagenz“) in THF unter Rückfluß lieferte nach 15 h *rac*-Tricarbonyl(η^6 -3,3-dimethoxy-*N*-methyl-2,3-dihydroindol-2-on)chrom(0) (*rac*-**273**) als gelben Feststoff in 53 % Ausbeute.



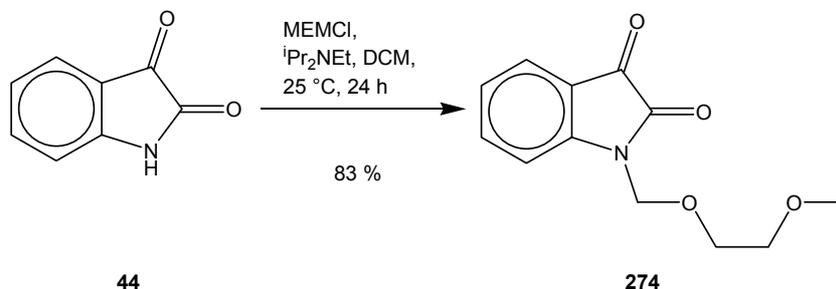
Als bestes Reagenz zur Deacetalisierung von *rac*-**273** wurde bereits nach wenigen weniger erfolgreichen Versuchen mit Mineralsäuren 98%ige Ameisensäure gefunden. Die Reaktion von *rac*-Tricarbonyl(η^6 -3,3-dimethoxy-*N*-methyl-2,3-dihydroindol-2-on)chrom(0) (*rac*-**273**) mit 98%iger Ameisensäure bei 25 °C lieferte nach 1 h *rac*-Tricarbonyl(η^6 -*N*-methylisatin)chrom(0) (*rac*-**271**) als violetten Feststoff in 81 % Ausbeute.



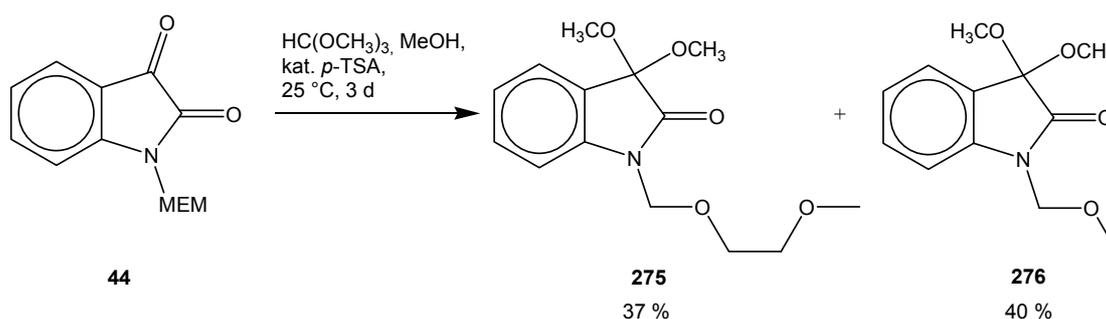
Das bisher unbekannte Produkt *rac*-**271** wurde spektroskopisch eindeutig identifiziert. Im IR-Spektrum (ATR) sind bei $1963, 1893$ und 1868 cm^{-1} drei intensive Banden für die CrC=O-Schwingungen zu erkennen. Bei 1737 cm^{-1} ist die Bande für die Amidfunktion an C-2 und bei 1706 cm^{-1} die Bande des benzylichen Ketons an C-3 zu erkennen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum (d_6 -Aceton, APT) erscheint das Signal für die Amidfunktion bei $\delta = 157.8$ und die Ketogruppe an C-3 bei $\delta = 179.1$. Die C-Atome

der CO-Liganden am Chrom treten bei 231.1 in Resonanz. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (d_6 -Aceton) erkennt man bei $\delta = 5.53, 5.83, 6.49$ und $\delta = 6.62$ die Signale des komplexierten aromatischen Systems als ABCD-System.

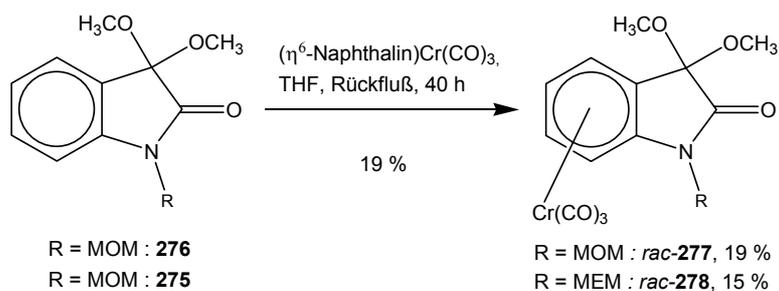
Von MUSCHALEK wurden während ihrer Diplomarbeit entschützbare Schutzgruppen am Isatin (**44**) eingeführt. Die Wahl fiel dabei auf später wieder entschützbare Derivate. Eine verwendete Schutzgruppe ist die MEM-Schutzgruppe (Methoxyethoxymethyl). Bei der Reaktion von Isatin (**44**) mit MEMCl in DCM und Diisopropylethylamin als Base erhielt MUSCHALEK nach 24h bei 25 °C in 83 % Ausbeute das MEM-geschützte Isatin **274**.



Eine anschließende Acetalisierung mit Orthoameisensäuretrimethylester lieferte unter teilweiser Reaktion der MEM- zur MOM-Schutzgruppe (Methoxymethyl) die beiden Acetale **275** und **276** in 37 % bzw. 40 % Ausbeute.^[87]



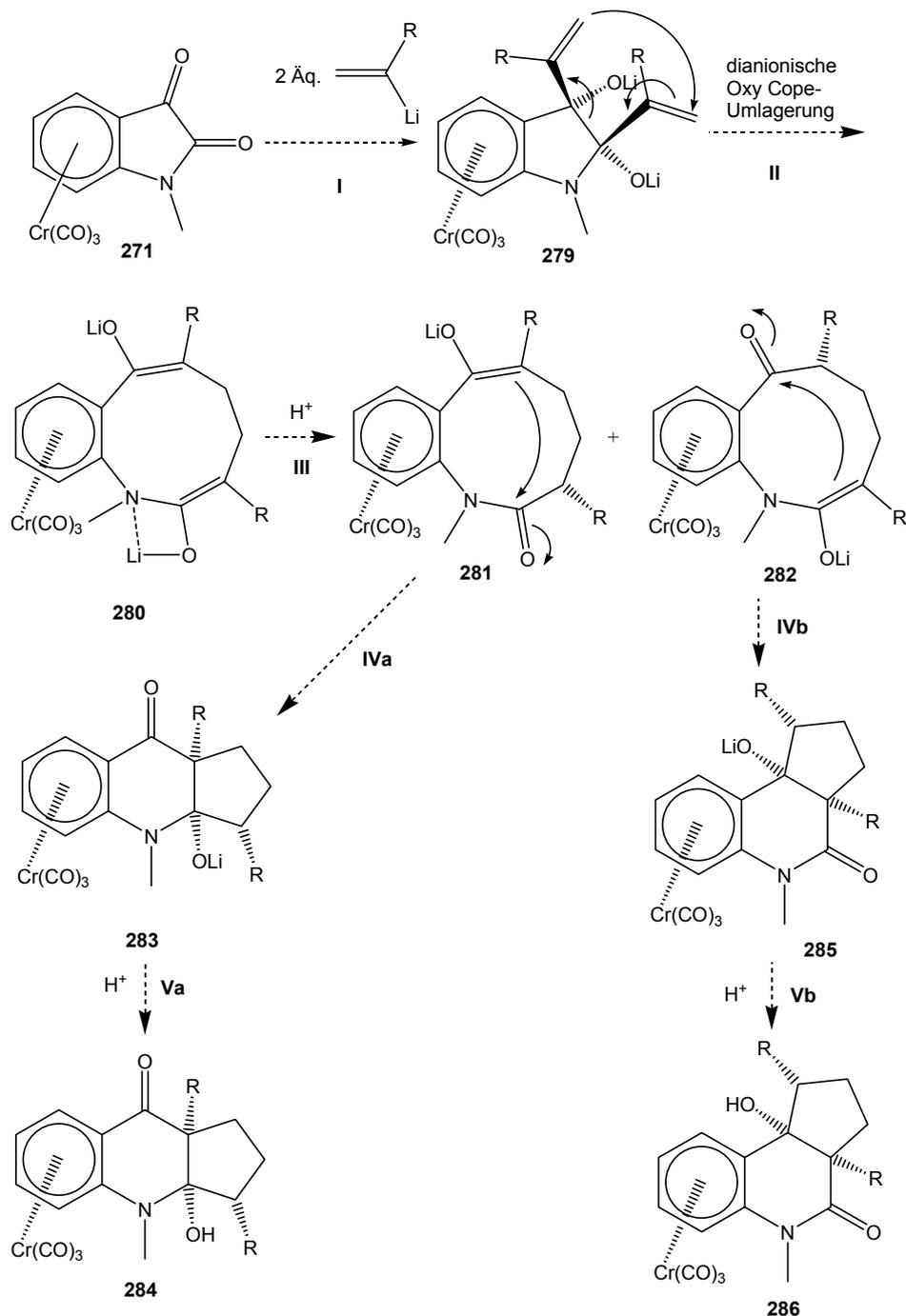
Das Acetal **276** wurde von MUSCHALEK durch eine Reaktion mit Tricarbonyl(η^6 -naphthalin)chrom(0) in THF in 19 % Ausbeute zum entsprechenden Tricarbonylchrom-Komplex *rac*-**277** umgesetzt. Das Acetal **275** wurde unter den analogen Reaktionsbedingungen in 15 % Ausbeute der entsprechenden Tricarbonylchrom-Komplex *rac*-**278** erhalten.^[87] Weitere Untersuchungen zu unterschiedlichen Schutzgruppen stehen noch aus.



8. Reaktionen von Tricarbonyl(η^6 -*N*-methylisatin)chrom(0) (*rac*-271)

8.1 Additionsreaktionen von Kohlenstoffnucleophilen / Dianionische Oxy-Cope-Reaktionen

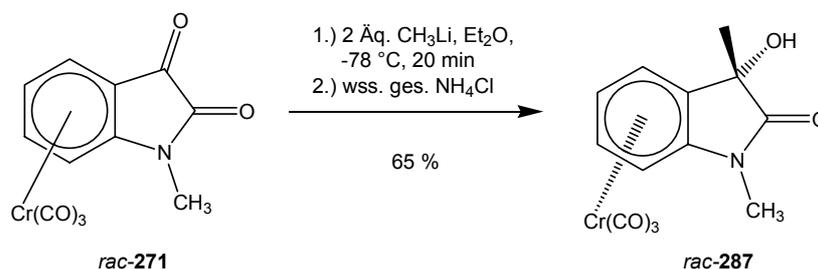
In diesem Kapitel sollen die Reaktionen von Tricarbonyl(η^6 -*N*-methylisatin)chrom(0) (*rac*-271) mit Kohlenstoffnucleophilen betrachtet werden. Besonderes Augenmerk liegt auf einer möglichen dianionischen Oxy-Cope-Umlagerung von *rac*-271. Der Mechanismus einer dianionischen Oxy-Cope-Umlagerung von *rac*-271 lässt sich analog dem Mechanismus für den Indan-1,2-dion-Komplex **35** folgendermaßen postulieren.



Einer doppelten Addition eines Vinylolithium-Derivats an **271** folgt eine dianionische Oxy-Cope-Umlagerung zum Neunring-di(enolat) **280**. Da sich das Enolat neben dem Stickstoffatom in **280** durch Chelatisierung mit diesem stabilisieren kann, sollte bei der einfachen Protonierung hauptsächlich das Intermediat **282** entstehen. Dieses reagiert dann in einer intramolekularen Aldolreaktion letztendlich zu **286**. Da die Chelatisierung

durch ein Heteroatom im Indan-1,2-dion-Komplex **35** fehlt, ist im Fall von **35** exakt das andere Produkt (analog **284**) bevorzugt.

Zum Test für eine Addition von Nucleophilen an *rac*-**271** wurde dieses mit Methylolithium umgesetzt. Bei der Reaktion von *rac*-**271** mit 2 Äq. MeLi in Diethylether bei -78 °C wurde nach 20 min. Reaktionszeit und wässriger Aufarbeitung *rac*-Tricarbonyl[η^6 -(3-hydroxy-1,3-dimethyl-1,3-dihydroindol-2-on)]chrom(0) (*rac*-**287**) in 65 % Ausbeute erhalten (*de* > 95 %, ¹H-NMR). Nach den bisherigen Erfahrungen mit Tricarbonylchrom-Komplexen sollte sich die Methylgruppe in *exo*-Stellung befinden.



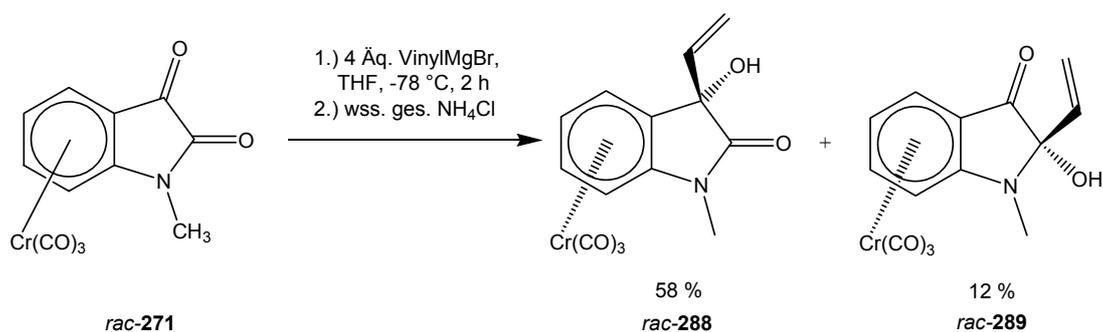
Das bisher unbekannte Produkt *rac*-**287** wurde spektroskopisch eindeutig identifiziert.

Im IR-Spektrum (ATR) sind bei 3342 cm⁻¹ eine Bande für die Hydroxygruppe an C-3 und bei 1954 und 1867 cm⁻¹ zwei intensive Banden für die CrC=O-Schwingungen zu erkennen. Bei 1712 cm⁻¹ erscheint die Bande für die Amidfunktion an C-2. Im ¹³C-NMR-Spektrum (*d*₆-Aceton, APT) erscheint das Signal für die Amidfunktion bei $\delta = 178.0$. Die C-Atome der CO-Liganden am Chrom treten bei 233.9 in Resonanz. Im ¹H-NMR-Spektrum (*d*₆-Aceton) erkennt man bei $\delta = 1.61$ das Signal für die neue Methylgruppe. Bei $\delta = 5.14$, $\delta = 5.56$, $\delta = 5.86$ und $\delta = 6.19$ erscheinen die Signale des komplexierten aromatischen Systems als ABCD-System und bei $\delta = 5.22$ die Hydroxygruppe. Die Unterscheidung der Hydroxygruppe und des aromatischen Systems erfolgte durch ein 2D-Spektrum (HMQC).

Um die Reaktion mit funktionalisierten Nucleophilen zu untersuchen, wurde eine Reaktion mit Vinylmagnesiumbromid durchgeführt.

Bei der Reaktion von *rac*-**271** mit 4 Äq. VinylMgBr in THF bei -78 °C wurden nach 2 h Reaktionszeit und wässriger Aufarbeitung *rac*-Tricarbonyl[η^6 -(3-hydroxy-1-methyl-3-vinyl-2,3-dihydroindol-2-on)]chrom(0) (*rac*-**288**) in 58 % und *rac*-Tricarbonyl[η^6 -(2-

hydroxy-1-methyl-2-vinyl-2,3-dihydroindol-3-on)]chrom(0) (*rac-289*) in 12 % Ausbeute erhalten.



Nach den bisherigen Erfahrungen mit Tricarbonylchrom-Komplexen sollten sich die Vinylgruppen bei *rac-288* und *rac-289* in *exo*-Stellung befinden. Bei *rac-288* handelt es sich um das kinetische Additionsprodukt, bei *rac-289* um das thermodynamische.

Die bisher unbekannt Produkte *rac-288* und *rac-289* wurden spektroskopisch eindeutig identifiziert.

Zunächst zeigen beide im Niederauflösungs-Massenspektrum mit $m/z = 325$ den gleichen M^+ -Peak. Der schrittweise Verlust der CO-Liganden am Chrom ist durch Peaks bei $m/z = 297$ ($M^+ - CO$), 269 ($M^+ - 2xCO$) und 241 ($M^+ - 3xCO$) zu erkennen. Das IR-Spektrum (ATR) für *rac-288* zeigt bei 3370 cm^{-1} eine Bande für die Hydroxygruppe an C-3 und bei 1946 (s, CrCO) und 1870 cm^{-1} zwei intensive Banden für die CrC=O-Schwingungen. Bei 1724 cm^{-1} erscheint die Bande für die Amidfunktion an C-2. Das IR-Spektrum (ATR) für *rac-289* zeigt entsprechend bei 3374 cm^{-1} eine Bande für die Hydroxygruppe an C-2 und bei 1958 , 1896 und 1857 cm^{-1} drei intensive Banden für die CrC=O-Schwingungen. Bei 1697 cm^{-1} erscheint die Bande für die benzyliche Ketofunktion an C-3. Im ^{13}C -NMR-Spektrum (d_6 -Aceton, APT) von *rac-250* erscheint das Signal für die Amidfunktion bei $\delta = 175.3$. Die C-Atome der CO-Liganden am Chrom treten bei $\delta = 233.0$ in Resonanz. Die ^1H -NMR-Spektren (d_6 -Aceton) von *rac-288* und *rac-289* zeigen nur geringfügig (0.1-0.2 ppm) unterschiedliche Signale, zeigen aber beide die Signale der Vinylgruppen, der Hydroxygruppen und des aromatischen Systems. Die Hydroxygruppen zeigen den größten Unterschied. Bei *rac-288* erscheint das Signal bei $\delta = 5.61$ und für *rac-289* bei $\delta = 6.29$.

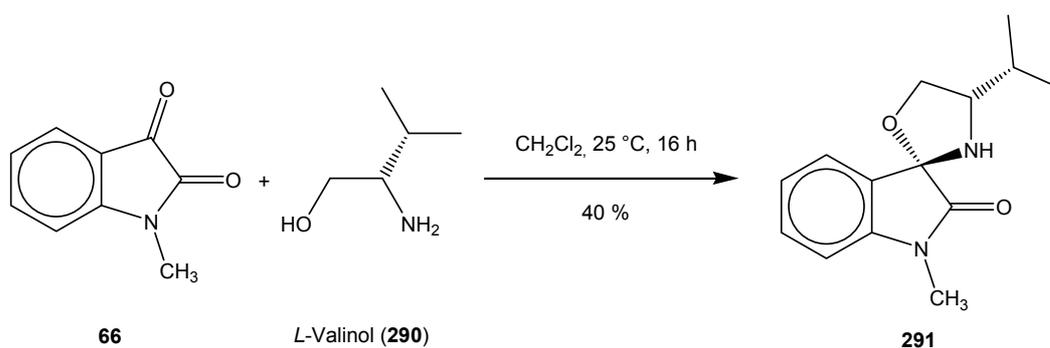
Ein Umlagerungsprodukt analog **266**, bei dem nach einer zweifachen Addition beide Reste an C-3 wandern, ist nicht beobachtet worden, aber bei den richtigen Reaktionsbedingungen sicherlich möglich.

Die Umsetzungen von *rac*-**231** mit dem reaktiveren Vinylolithium führten schon bei -78 °C nach 10-20 h zur Zersetzung bzw. zu unidentifizierbaren Produktgemischen. Bisher konnte mit *rac*-**231** keine dianionische Oxy-Cope-Reaktion durchgeführt werden. Hier ist noch einiges an Potential vorhanden. Vielleicht hilft hier schon die Wahl einer anderen Schutzgruppe am Amid-Stickstoffatom weiter.

9 Versuche zur Darstellung von enantiomerenreinem Tricarbonyl(η^6 -*N*-methylisatin)chrom(0) (**271**)

Um zu enantiomerenreinem Tricarbonyl(η^6 -*N*-methylisatin)chrom(0) (**271**) zu gelangen, sollten aus *N*-Methylisatin (**66**) chirale Acetale dargestellt und mit Chromhexacarbonyl oder anderen Komplexierungsreagenzien komplexiert werden. Eine Acetalisierung von **66** mit *L*-Weinsäuredimethylester in Benzol mit katalytischen Mengen *p*-TSA war nicht erfolgreich. Das Produkt der Umsetzung mit *L*-Milchsäureethylester lieferte anscheinend das gewünschte Produkt, welches aber bisher nicht in einer erforderlichen Reinheit erhalten werden konnte.

Eine weitere Möglichkeit bot die Reaktion von **66** mit einem Aminoalkohol wie *L*-Valinol zum entsprechenden Oxazolidin. Die Reaktion von **66** mit *L*-Valinol in Dichlormethan bei 25 °C lieferte nach 16 h das Produkt 3-(*9S*-Isopropyl-oxazolidinyl)-1-methyl-2,3-dihydroindol-2-on (**291**) in 40 % Ausbeute.



Die unbekannte Verbindung **291** wurde spektroskopisch eindeutig identifiziert.

Eine Komplexierung von **291** mit Chromhexacarbonyl oder Kündig-Reagenz war bisher nicht möglich und lieferte nur Zersetzungsprodukte bzw. das Edukt. Nach den Reaktionen wurden beträchtliche Mengen an unkomplexiertem Diketon gefunden, d.h. die Bildung von **291** ist unter den Reaktionsbedingungen einer Komplexierung reversibel.

Es ist nicht abzusehen, ob weitere Reaktionen mit **291** sinnvoll sind. Andere chirale Acetale oder chirale Schutzgruppen versprechen sicher mehr Erfolg.

10. Beschleunigung von Reaktionen durch Mikrowellen : Komplexierung

10.1. Generelle Prinzipien der Mikrowellensynthese

Über die Prinzipien der Mikrowellensynthese und ein Überblick über bekannte Reaktionen wurde von LIDSTRÖM et al. im Jahr 2001 ein Übersichtsartikel veröffentlicht.^[88]

Im elektromagnetischen Spektrum sind die Mikrowellen zwischen den Infrarot- und den Radiowellen lokalisiert. Die Wellenlänge beträgt 1 mm bis 1 m und die Frequenzen reichen von 0.3 bis 300 GHz. Da Telekommunikations- und Mikrowellen-Radaranlagen in diesem Bereich arbeiten, liegt die Wellenlänge für Mikrowellenöfen international bei 12.2 cm, was einer Frequenz von 2.450 GHz entspricht.

Mikrowellenöfen zum Erhitzen von Nahrungsmitteln sind bereits seit etwa 50 Jahren bekannt, aber erst ab 1970 wurde die Herstellung des Mikrowellengenerators, dem Magnetron, verbessert und vereinfacht. Ab diesem Zeitpunkt fielen auch die Preise für Mikrowellenöfen schlagartig, wodurch sie mit der Zeit zu einem Massenprodukt wurden. Das Design der Ofenkammer wurde jedoch bis zum Ende der 1980er Jahre nicht besonders weiterentwickelt.

In der Anorganischen Chemie wurden Mikrowellenöfen bereits in den späten 1970er Jahren verwendet, in der Organischen Chemie erst Mitte der 1980er Jahre. Die Entwicklung der organischen Mikrowellensynthese war im Vergleich zur Theoretischen Chemie (Computerberechnungen) und der kombinatorischen Synthese relativ langsam. Dieses lag sowohl an der schlechten Kontrollierbarkeit, und Reproduzierbarkeit als auch Sicherheitsaspekte und ein schlechtes Verständnis des Dielektrischen Heizens. Seit der Mitte der 1990er Jahre ist die Zahl der Veröffentlichungen im Bereich der Mikrowellensynthese sprunghaft angestiegen, was an der Entwicklung spezieller Mikrowellenöfen für die organische Synthese und lösungsmittelfreier Techniken liegt. Das Hauptinteresse lag in den deutlich kürzeren Reaktionszeiten gegenüber konventionellen Heizmethoden.

Heutzutage sind Systeme mit Parallel-, Durchfluß- oder automatischem, computergestütztem Betrieb erhältlich.

Normalerweise werden Reaktionen mit konventionellen Methoden wie Ölbäder, Sandbäder oder Metallbäder erhitzt. Diese Methoden sind relativ langsam und es kann sich im Reaktionsgefäß ein Temperaturgradient aufbauen. Lokale Überhitzungen können zur Zersetzung von Produkten, Substraten oder Reagenzien führen.

Im Gegensatz dazu wird Mikrowellenenergie indirekt auf das Reaktionsgefäß übertragen, wodurch die Energiequelle direkten Zugriff auf die Reaktionslösung hat. Die Mikrowellenstrahlung tritt durch die Wände und erhitzt nur die Reagenzien und das Lösungsmittel, nicht das Gefäß. Wenn das Gerät entsprechend ausgelegt ist, wird eine gleichmäßige Energieverteilung im Reaktionsgefäß erhalten, was theoretisch die Bildung von Nebenprodukten oder Zersetzung verhindert. In Druckbehältern ist es möglich, die Temperatur schnell über den Siedepunkt des jeweiligen Siedepunkts hinaus zu erhöhen.

Wenn zwei Proben, welche Wasser und Dioxan enthalten, bei konstanter Leistung und einer bestimmten Zeit im Mikrowellenreaktor bestrahlt werden, so wird die Temperatur bei der Wasserprobe am Ende höher sein (Abb. 13).

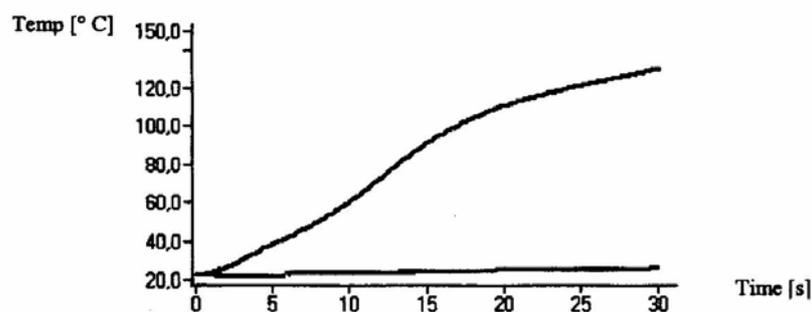


Abb. 13: Die Temperaturgradienten von Dioxan und Wasser bei 150 W Mikrowellenleistung. Die obere Kurve repräsentiert Wasser, die untere Dioxan.^[88]

Um dieses zu verstehen muß man sich klarmachen, daß Mikrowellenstrahlung wie jede elektromagnetische Strahlung aus einer elektrischen- und einer magnetischen Feldkomponente besteht. Die elektrische Feldkomponente ist für das dielektrische Heizen zuständig. Es gibt zwei wichtige Mechanismen. Der erste ist der dipolare Polarisationsmechanismus. Damit eine Substanz im Mikrowellenfeld erhitzt werden kann, muß diese ein Dipolmoment besitzen. Ein Dipol wie z.B. Wasser reagiert empfindlich auf externe elektrische Felder und wird versuchen, sich durch Rotation am elektrischen Feld auszurichten (Abb. 14) .

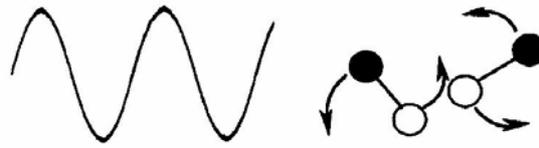


Abb. 14: Dipolare Moleküle, welche sich versuchen an einem elektrischen Feld auszurichten.^[88]

Wenn das Molekül in Phase mit dem oszillierenden elektrischen Feld rotiert, findet dadurch ein Energiegewinn statt, welcher aber keinen großen Heizeffekt ausübt.

Wenn sich Dipole langsam im alternierenden elektrischen Feld der Mikrowellenstrahlung reorientieren, so wechselt das Feld gerade und generiert eine Phasendifferenz. Diese Phasendifferenz sorgt dafür, dass der Dipol Energie verliert, wodurch der dielektrische Heizeffekt entsteht. Da sich Dioxan aufgrund eines fehlenden Dipolmoments nicht im Feld reorientieren kann, wird dieses im Mikrowellenreaktor im Gegensatz zu Wasser, welches ein hohes Dipolmoment besitzt, nicht erhitzt.

Ein anderer Effekt ist der Leitungsmechanismus. Vergleicht man eine Probe destilliertes Wasser mit Leitungswasser bei konstanter Mikrowellenleistung und gleicher Zeit, so erkennt man, dass sich das Leitungswasser schneller erhitzt (Abb. 15).

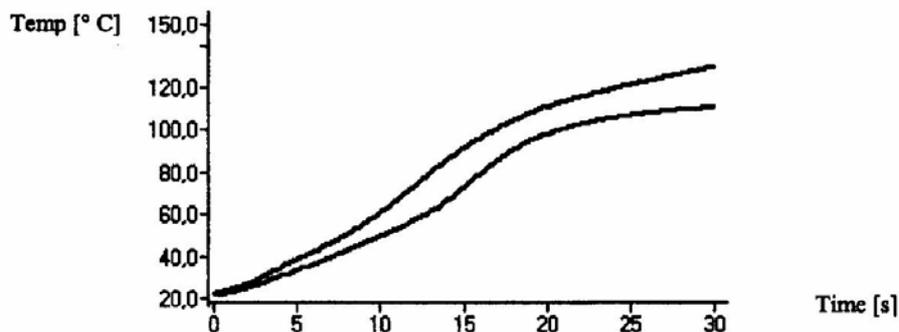


Abb. 15: Die Temperaturgradienten von destilliertem Wasser und Leitungswasser bei 150 W Mikrowellenleistung. Die obere Kurve repräsentiert Leitungswasser, die untere destilliertes Wasser.^[88]

Dieses liegt daran, dass Ionen, die sich durch die Lösung bewegen, durch die Bewegung Energie abgeben und so einen starken Heizeffekt auslösen. Dieser Effekt ist viel stärker als die dipolare Polarisation und führen zu höheren Heizraten.

Ein anderer wichtiger Effekt wird als *superheating effect* bezeichnet. Die Relaxationszeit τ definiert die Zeit, die ein Molekül braucht, zu 36,8 % zu seiner ursprünglichen Situation zurückzukehren, wenn das elektrische Feld abgeschaltet ist. Die

Relaxationszeit ist temperaturabhängig. Die Fähigkeit eines Lösungsmittels, Mikrowellenenergie in Hitze umzuwandeln, ist nicht nur von der Frequenz, sondern auch von der Temperatur abhängig. Ein organisches Lösungsmittel mit einer Relaxationszeit >65 ps bei 2,45 GHz Mikrowellenfrequenz wird eine Verlustangente haben, welche sich mit der Temperatur erhöht. Die Heizrate dieser Lösungsmittel wird sich während der Mikrowellenbestrahlung erhöhen, bis der Zustand der sogenannten „boiling nuclei“ erreicht ist. Dieser als *superheating* beschriebene Effekt führt dazu, daß die Siedepunkte organischer Lösungsmittel bis zu 26 °C über ihrem normalen Siedepunkt erhitzt werden können. Dieser Effekt wird im allgemeinen als die wichtigste Erklärung für die starke Beschleunigung mikrowellengestützter Synthesen bezeichnet.

Als Lösungsmittel sind nur polare Lösungsmittel mit einer hohen Dielektrischen Konstante wie z.B. THF, Diglyme, DMF, Ethanol, Wasser, Acetonitril, Essigsäure, Essigester oder DMSO verwendbar (Abb. 16). Unpolare Lösungsmittel wie z.B. Hexan zeigen mit Mikrowellenstrahlung keinen Temperatureffekt, können aber durch Zusatz eines der oben genannten Lösungsmittel ebenfalls verwendet werden.

Dielectric constants and loss tangent values for some solvents relevant to organic synthesis

Solvent	Dielectric constant (ϵ_s) ^a	Loss tangent ($\tan \delta$) ^b
Hexane	1.9	
Benzene	2.3	
Carbon tetrachloride	2.2	
Chloroform	4.8	
Acetic acid	6.1	0.091
Ethyl acetate	6.2	0.174
THF	7.6	0.059
Methylene chloride	9.1	0.047
Acetone	20.6	0.042
Ethanol	24.6	0.054
Methanol	32.7	0.941
Acetonitrile	36	0.659
Dimethylformamide	36.7	0.062
DMSO	47	0.161
Formic acid	58	0.722
Water	80.4	0.123

^a The dielectric constant, ϵ_s , equals the relative permittivity, ϵ' , at room temperature and under the influence of a static electric field.

^b Values determined at 2.45 GHz and room temperature.

Abb. 16: Gängige Lösungsmittel mit ihren dielektrischen Konstanten und Verlusttangente.^[88]

Ein Lösungsmittel mit einer hohen Verlusttangente ist für Mikrowellenreaktionen besser geeignet.

Warum Mikrowellenstrahlung Reaktionen beschleunigt, kann bei einem Blick auf die Arrhenius-Gleichung $K = A e^{-\Delta G/RT}$ diskutiert werden. Der präexponentielle Faktor A , welcher die molekulare Mobilität beschreibt und abhängig von der Schwingungsfrequenz der Moleküle ist, wird durch die Mikrowellenstrahlung stark beeinflusst, folglich steigt auch K und somit die Reaktionsgeschwindigkeit. Der Einfluß der Änderung von ΔG wird als eher gering betrachtet.

Die Bandbreite an Mikrowellengeräten reicht von Haushaltsmikrowellen bis zu Durchflußsystemen. Besonders bei Monomode-Geräten wird hauptsächlich mit Rückfluß- und Drucksystemen gearbeitet.

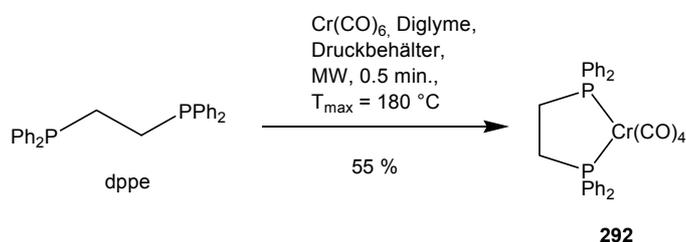
Ein neuer Effekt wurde von der Firma CEM entdeckt und patentiert. Das Reaktionsgefäß kann z.B. von außen durch einen starken Luftstrom gekühlt werden. Dieses führt bei einem eingestellten Temperaturprofil im besten Falle dazu, daß die Temperatur im Gefäß sich stets etwas unterhalb der eingestellten Temperatur befindet und so eine kontinuierliche Mikrowelleneinstrahlung vorhanden ist. Bei Überschreitung der eingestellten Temperatur würde die Leistung rapide abfallen, bis die Temperatur wieder unter der Vorgabe liegt. Stellt man eine feste Leistung ein, wird durch die Kühlung die maximale Temperatur für das jeweilige Lösungsmittel (im Druckgefäß etwa 26 – 30 °C über dem Siedepunkt) später erreicht, wodurch länger eingestrahlt werden kann.

Dieser Effekt wurde auch in einem von der Firma CEM herausgegebenen Buch von beschrieben.^[89]

10.2 Mikrowellenbeschleunigte Reaktionen von Metallcarbonylen $M(\text{CO})_6$ ($M = \text{Cr, Mo, W}$)

Über Reaktionen mit Chromhexacarbonyl bzw. Komplexierungsreaktionen mit Hilfe von Mikrowellen wurde bisher in der Literatur nur wenig veröffentlicht.

Eine Komplexierung von Diaminen und Diphosphanen mit $M(\text{CO})_6$ ($M = \text{Cr, Mo, W}$), $L = \text{en, bipy, dppm, dppe}$ zu den Produkten $ML(\text{CO})_4$ wurde 1999 von GREEN et al. veröffentlicht. In einem Druckreaktor mit Diglyme als Lösungsmittel wurde aus Chromhexacarbonyl und Dppe in 0.5 min bei $T_{\text{max}} = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ in 55 % Ausbeute der Komplex **292** erhalten.^[90]



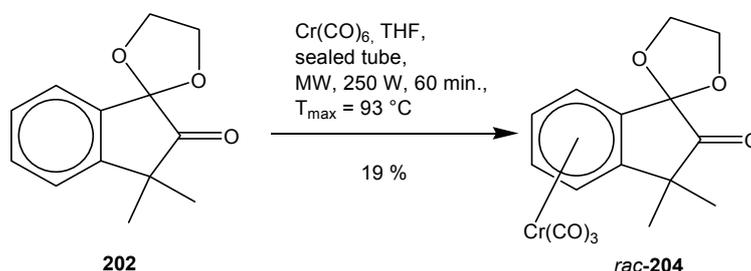
Unter Rückfluß lieferte die Reaktion nach 135 min. und $T_{\text{max}} = 135 \text{ }^\circ\text{C}$ das Produkt **292** in einer Ausbeute von 41 %, die Reaktion im Druckbehälter ist also 270 mal schneller.

Da mikrowellenbeschleunigte Komplexierungen von Aromaten mit Chromhexacarbonyl in der Literatur unbekannt sind, sollten derartige Reaktionen Interesse beanspruchen.

Die Mikrowellen-induzierten Reaktionen wurden mit dem Monomode-Gerät SYNTHEWAVE 402 der französischen Firma PROLABO (seit dem Jahr 2000 komplett von der Firma CEM übernommen) durchgeführt. Die Frequenz der Mikrowellen beträgt 2.45 GHz (internat. Standard), die maximal nutzbare Leistung der Mikrowellenstrahlung 600 W. Das Reaktionsgefäß wurde von außen durch einen starken Luftstrom gekühlt.

Die Reaktion von **202** mit Chromhexacarbonyl in einem Druckrohr aus verstärktem Glas (Länge ca. 35 cm) in THF lieferte nach 1h bei 250 W und $T_{\text{max}} = 93 \text{ }^\circ\text{C}$ in 19 % Ausbeute den Komplex *rac*-Tricarbonyl(η^6 -1-Ethylendioxy-3,3-dimethylindan-2-

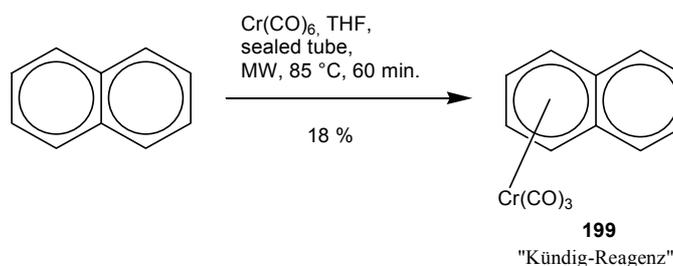
on)chrom(0) (*rac*-**204**) als gelben Feststoff. Dieser wurde durch Spektrenvergleich mit dem in dieser Arbeit erstmals dargestellten Komplex identifiziert.



Die Reaktion liefert unter konventionellen Bedingungen das Produkt *rac*-**204** nach 20-40h in 53 % Ausbeute. Eine Ausbeute von 19 % nach 1h ist demnach beachtlich.

Ebenfalls sollte die Darstellung von *rac*-Tricarbonyl(η^6 -naphthalin)chrom(0) (*rac*-**199**) („Kündig-Reagenz“) getestet werden, welche unter üblichen Bedingungen mit Chromhexacarbonyl 2 bis 3 Tage Reaktionszeit benötigt.^[91]

Die Reaktion von Naphthalin mit Chromhexacarbonyl in einem Druckrohr aus verstärktem Glas (Länge ca. 35 cm) in THF lieferte nach 1h bei 85 °C ($P_{\text{max}} = 300 \text{ W}$) in 18 % Ausbeute den Komplex *rac*-Tricarbonyl(η^6 -naphthalin)chrom(0) (*rac*-**199**).

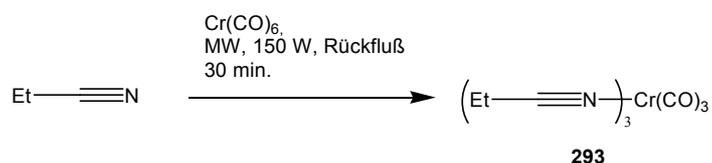


Bei elektronenärmeren Aromaten konnte keine Reaktion oder Zersetzung beobachtet werden.

Die Wiederholung der Reaktionen in einem modernen Monomode-Gerät der Baureihe Discovery der Firma CEM, welches für ca. 3 Wochen kostenlos zur Verfügung gestellt wurde, führte nur in Spuren zu den entsprechenden Produkten, auch nicht bei der Verwendung anderer Lösungsmittel wie z.B. Diglyme. Allerdings wurden auch nur 10ml-Druckbehälter zur Verfügung gestellt. Unter Umständen ist der Gasraum für das Entweichen des während der Reaktion gebildeten CO-Gases zu klein, wodurch das Gleichgewicht auf die Seite der Edukte verschoben wird.

Das zur Verfügung gestellte Gerät war mit einem Drucksensor, einem Infrarotsensor zur Temperaturmessung und einem Magnetrührer ausgestattet. Ein Anschluß für eine Luftkühlung ist eingebaut. Die Steuerung des Gerätes erfolgte komplett über einen angeschlossenen Rechner.

Die Komplexierung von Nitrilen wie z.B. Propionitril oder Benzonitril, welche direkt als Lösungsmittel verwendet wurden war auch unter Rückfluß-Bedingungen zwar möglich, jedoch konnten die Produkte aufgrund ihrer hohen Empfindlichkeit nicht in reiner Form isoliert werden.

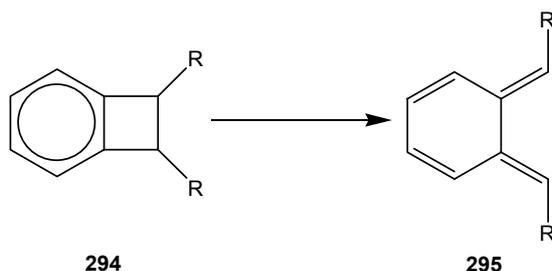


Es muß in nächster Zeit geprüft werden, in welchem Ausmaß Mikrowellen als Alternative für die Darstellung von Aren-Tricarbonylchrom-Komplexen verwendet werden können bzw. bessere Ergebnisse als konventionelle Methoden liefern.

11. Isochromanon-Komplexe^[92,93]

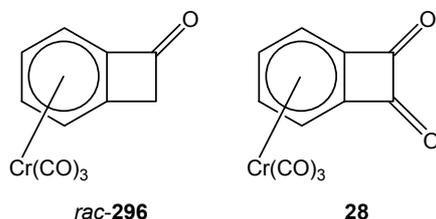
11.1 Einführung

Benzocyclobuten und seine Derivate wurden zur Synthese einer großen Zahl von Naturstoffen und anderen wichtigen Produkten verwendet. Diese basieren meistens auf der electrocyclischen Ringöffnung zu einem *ortho*-Chinodimethan (**295**).

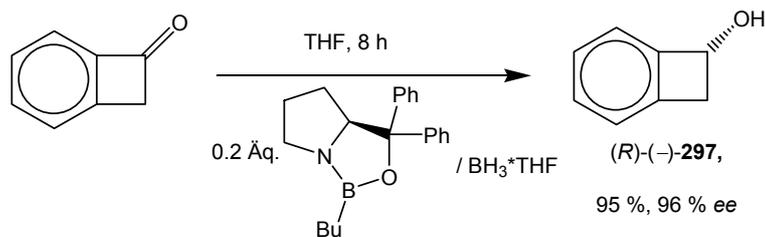


Ist R dabei ein Alkylrest oder Wasserstoff, so benötigt man hohe Temperaturen. Handelt es sich jedoch um ein Anion wie z.B. ein Lithiumalkoholat, so findet eine Ringöffnung teilweise schon bei Temperaturen unter $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ statt.

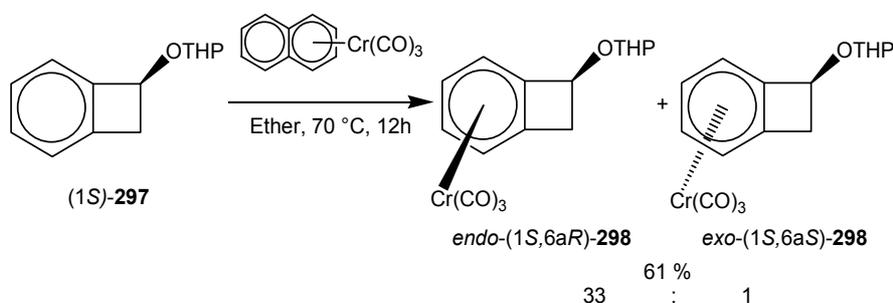
Der Arbeitskreis BUTENSCHÖN untersucht hauptsächlich die die Tricarbonylchrom(0)-Komplexe dieser Verbindungen.^[94,95] Die Tricarbonylchrom(0)-Komplexe des Benzocyclobutenons (*rac*-**296**) und des Benzocyclobutendions (**28**) werden an den Keto-Funktionen von Nucleophilen diastereoselektiv von der dem Chromfragment abgewandten Seite her angegriffen. Die *syn*-Addition von zwei Alkenyllithiumverbindungen führt bereits bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu einer dianionischen Oxy-Cope-Umlagerung.^[96-100]



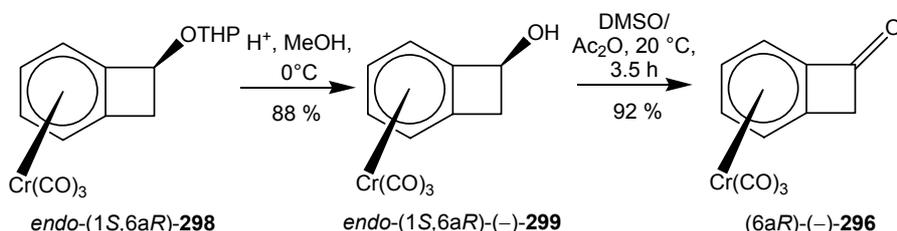
Der planar chirale Komplex **296** des Benzocyclobutenons wurde von KÜNDIG nahezu enantiomerenrein erhalten. Dazu wurde zunächst das (*R*)-Benzocyclobuten-1-ol durch eine CBS-Reduktion nach COREY dargestellt.^[101]



Für die Komplexierung des enantiomerenreinen Alkohols (*S*)-(-)-**297** wurde dieser in einen THP-Ether überführt, was zu einer deutlich besseren Präkomplexierung und zum *endo*-Komplex führen sollte. Die Verwendung von Tricarbonyl(η^6 -naphthalin)chrom(0) („Kündig-Reagenz“) als Komplexierungs-Reagenz und Ether als Lösungsmittel lieferte bei 70 °C nach 12 h in einer Ausbeute von 61 % und einer *endo*-Selektivität von 33:1 den Komplex *endo*-(1*S*, 6*aR*)-**298**.

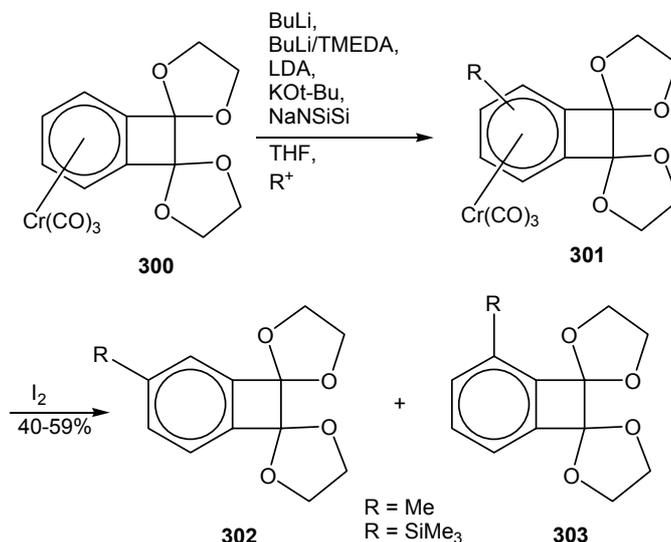


Nach Umkristallisation wurde der enantiomerenreine Komplex *endo*-(1*S*,6*aR*)-**298** erhalten. Nach Entschützung der THP-Gruppe und Oxidation mit DMSO/ Ac_2O gelangte KÜNDIG schließlich zum enantiomerenreinen planar chiralen Komplex (6*aR*)-(-)-Tricarbonyl(η^6 -benzocyclobutenon)chrom(0) [(6*aR*)-(-)-**296**].



WEY konnte zeigen, daß Deprotonierungen an komplexierten Benzocyclobuten-Systemen eine schlechte Regioselektivität aufweisen. Analoge Regioselektivitäten erhält man bei der Deprotonierung des Bisacetal-Komplexes **300** mit Base und anschließender Zugabe eines Elektrophils. Diese Resultate können weder durch Verwendung verschiedener Basen, noch durch Variierung von Reaktionsdauer und

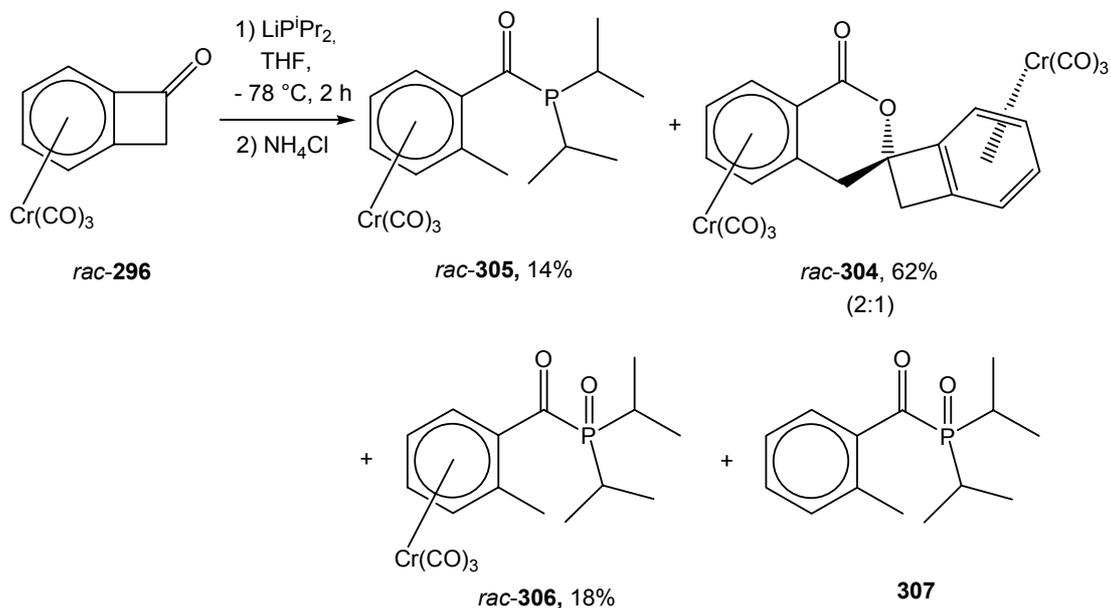
Temperatur entscheidend verändert werden. So führt die Umsetzung von **300** mit anschließender oxidativer Dekomplexierung in jedem Fall zu einem 2:1 Gemisch der Produkte.



Basierend auf diesen Ergebnissen stellt sich die Frage, inwiefern das Phosphoranalogon des LDA, Lithiumdiisopropylphosphan (LDP), als Deprotonierungsreagenz für die Arentricarbonylchrom-Komplexe **296** und **28** fungieren kann. In diesem Falle müsste eine Abspaltung der aciden Protonen des komplexierten Arens beobachtet werden. Andererseits besteht auch die Möglichkeit, daß im Gegensatz zum LDA der nucleophile Charakter der Verbindung stärker zum Tragen kommt und eine Addition an die Ketogruppe erreicht wird.

Von SCHNEBEL wurde eine Lösung aus lithiiertem Diisopropylphosphan auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ vorgekühlt zu einer $-78\text{ }^\circ\text{C}$ kalten Lösung von *rac*-**296** in THF getropft. Dünnschichtchromatographische Kontrolle zeigte bereits nach wenigen Minuten die Bildung eines neuen Spots. Nach zwei Stunden wird hydrolysiert und aufgearbeitet. Nach der Reinigung konnten drei Fraktionen isoliert werden. Als Hauptprodukt wurde in 62 % Ausbeute das der interessante zweikernige spiroannelierte Isochromanon-Komplex *rac*-**304** erhalten.^[92,93] Dieser fällt als gelboranger Feststoff als 2:1 Diastereomergemisch an. Als Nebenprodukt konnte weiterhin das *rac*-Tricarbonyl[η^6 -(diisopropylphosphanyl)-*o*-tolylmethanon]chrom(0) (*rac*-**305**) als rotes Öl identifiziert werden. Bei der dritten Fraktion handelte es sich nach Analyse der spektroskopischen Daten um ein Gemisch aus dem Chromkomplex *rac*-Tricarbonyl[η^6 -

(diisopropylphosphinoyl)-*o*-tolylmethanon]chrom(0) (*rac*-**306**) und seinem Liganden Diisopropylphosphinoyl)-*o*-tolyl-ethanon (**307**).



Vom Acylphosphan-Komplex *rac*-**305** konnte eine Kristallstrukturanalyse angefertigt werden (Abb. 17).

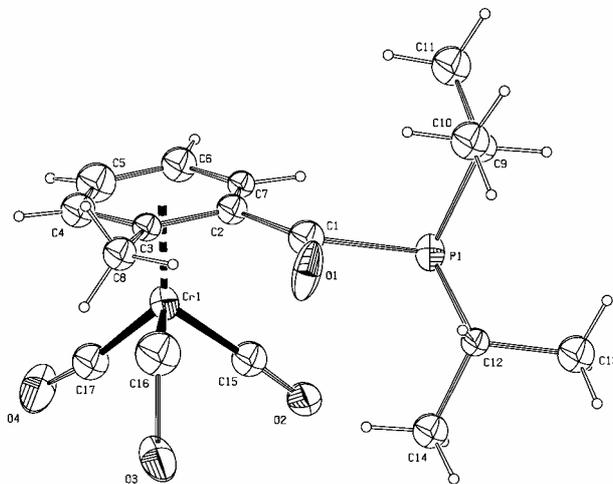


Abb. 17: ORTEP-Plot von Tricarbonyl[η^6 -(diisopropylphosphanyl)-*o*-tolylmethanon]chrom(0) (**305**)^[92,93]

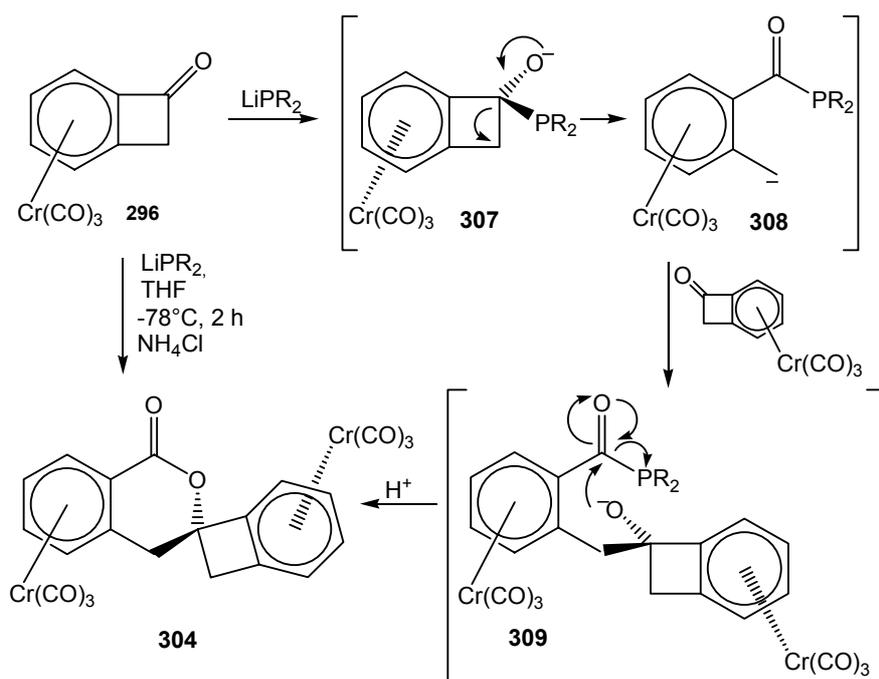
Im Gegensatz zur Amid-Funktion interagiert das freie Elektronenpaar des Phosphors nicht mit den *p*-Orbitalen der Carbonylfunktion. Während die Methylgruppe C8 nahezu in der Ebene des komplexierten Aromaten liegt, tritt die Carbonylfunktion C1 um ca. vier Grad aus der Ebene des Aromaten in Richtung des Tricarbonylfragments heraus

Während der Reaktion führt dieses dazu, daß unter Umständen die Carbonylgruppe das Lithium-Kation des Benzylanions unter Ausbildung eines energetisch günstigen Sechsrings durch Chelatisierung zusätzlich stabilisieren kann.

Die Oxidation des Phosphors kann zum einen in der Darstellung des Phosphans, zum anderen in der wässrigen extraktiven Aufarbeitung der Reaktion begründet liegen.

Die beiden Produkte **304** und **305** zeigen, daß das Phosphoranalogon des LDA nicht als Base, sondern als Nucleophil wirkt. Nach der Addition des Phosphids entstehen durch eine distale Ringöffnung die Produkte **305** und **306**. Derartige Ringöffnungen sind bei Additionen von Hetero-Nucleophilen an **296** bisher nicht beobachtet worden, in anderen Fällen erfolgte ausschließlich ein proximaler Bindungsbruch.

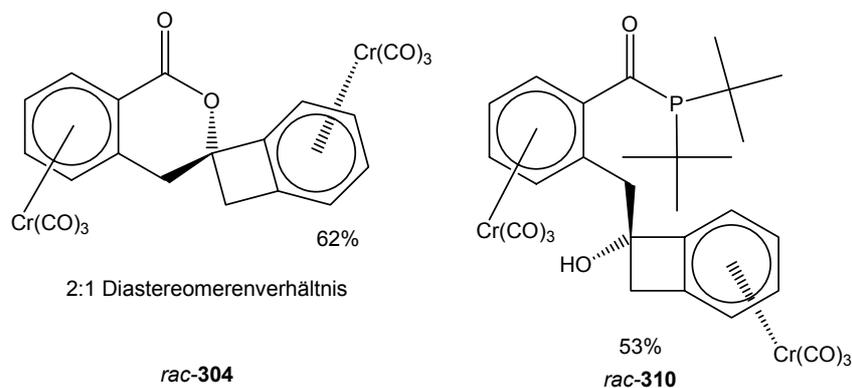
Die unerwartete Bildung von **304** kann durch folgenden Mechanismus erklärt werden.^[92,93]



Im ersten Schritt erfolgt die Addition des Phosphannucleophils an die Ketofunktion von **296**. Das entstandene Alkoholat **307** öffnet den Vierring nun distal und generiert das Benzylanion **308**. Durch Reaktion mit einem weiteren Molekül **296** entsteht das bimetalliche Alkoholat **309**. Dieses kann nun durch intramolekulare Reaktion mit der Carbonylfunktion und anschließendes Abspalten des Phosphananions das Isochromanonsystem **304** bilden. Die Nebenprodukte **305** und **306** unterstützen den

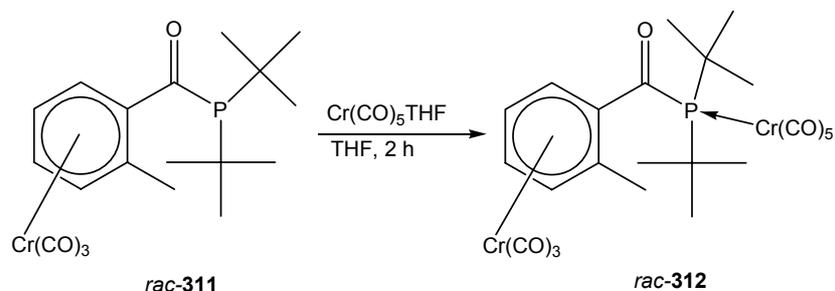
vorgeschlagenen Reaktionsweg, stellen sie doch die Hydrolyseprodukte des Intermediates **308** dar.

Als Hauptprodukte der entsprechenden Reaktion von *rac-296* mit LiP^iPr_2 und LiP^tBu_2 wurden die beiden Bis(tricarbonylchrom)-Komplexe *rac-304* und *rac-310* erhalten.^[92,93]

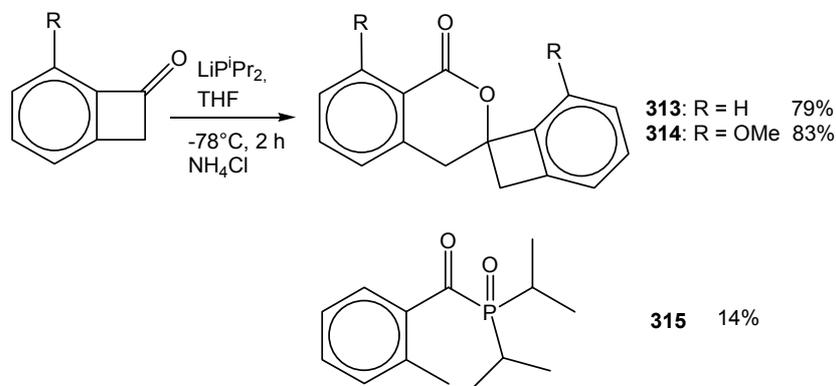


rac-304 entsteht in einem Diastereomerenverhältnis von 2:1 und stellt den ersten Fall eines zweifach komplexierten Isochromanonsystems dar. Der vorgeschlagene Mechanismus zur Bildung von *rac-304* kann durch die Synthese von *rac-310* gestützt werden, denn *rac-310* entspricht dem Hydrolyseprodukt eines postulierten Intermediates.

Die unterschiedliche Reaktivität des Phosphacyl-Komplexes *rac-305* konnte durch die Umsetzung mit $\text{THFCr}(\text{CO})_5$ belegt werden.^[92,93] Der synthetisierte bimetallische Komplex *rac-312* verdeutlicht die Unterschiede zwischen Carbonsäureamiden und Acylphosphanen. Das freie Elektronenpaar des Phosphoratoms überlappt im Gegensatz zum Stickstoffanalogon nicht nennenswert mit den *p*-Orbitalen des Carbonylkohlenstoffatoms, so daß die Koordination an $\text{Cr}(\text{CO})_5$ erfolgen kann.



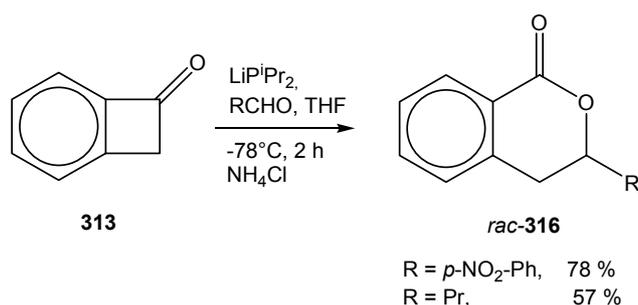
Die Übertragung der Isochromanonsynthese auf entsprechende Liganden gelang SCHNEBEL in guten Ausbeuten bei der Synthese der nicht literaturbekannten Verbindungen *rac*-**313** und *rac*-**314**.^[92,93]



Die Verwendung katalytischer Mengen von LDP führten nicht zur Bildung eines Isochromanons.

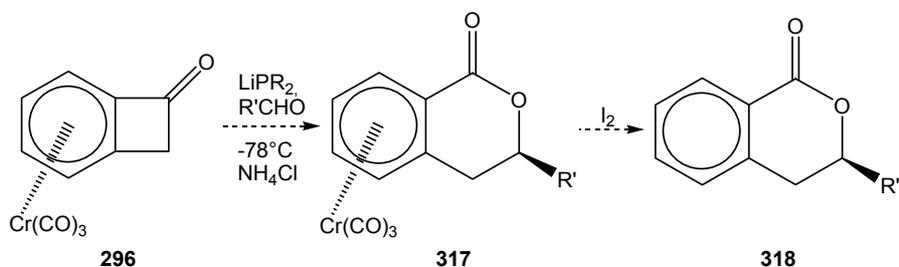
11.2 Reaktion von lithiierten Phosphanen mit Tricarbonylchrom(η^6 -benzocyclobutenon)chrom (0) unter folgender Reaktion mit Aldehyden : Ein Weg zur Darstellung von enantiomerenreinen Isochromanonen

Die Darstellung literaturbekannter Isochromanone gelang SCHNEBEL mit der Synthese von *rac*-**316**.^[92,93]

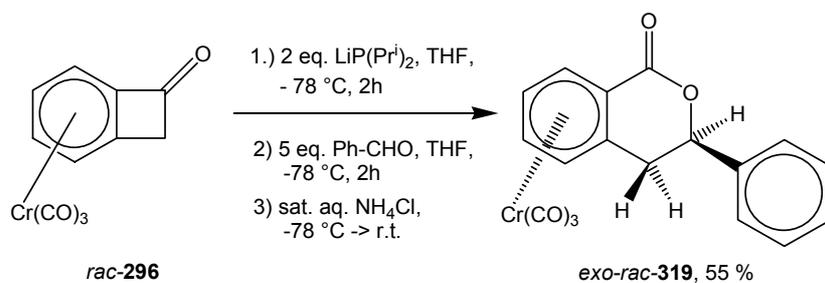


Der Nachteil dieser Reaktion liegt darin, daß man ausschließlich Racemate erhält. Um zumindest formal den Zugang zu enantiomerenreinen Isochromanonen zu erhalten, wurde im Rahmen dieser Dissertation diese Reaktion auf den planar chiralen Komplex **296** als Startmaterial ausgedehnt. Die Synthese des enantiomerenreinen Tricarbonyl(η^6 -benzocyclobutenon)chrom(0) (**296**) wurde weiter oben besprochen.

Zur Synthese von enantiomerenreinen Isochromanonen sollte eine Sequenz aus Ringöffnung von Tricarbonyl(η^6 -benzocyclobutenon)chrom(0) (**296**) mit einem lithiierten Phosphan, Addition eines Aldehyds und Dekomplexierung des entstandenen enantiomerenreinen Liganden (z.B. mit Iod) dienen.



Die Reaktion wurde mit racemischem Tricarbonyl(η^6 -benzocyclobutenon)chrom(0) (*rac*-**296**) durchgeführt. Die langsame Zugabe zu 2 Äquivalenten LDP in THF bei -78°C innerhalb von zwei Stunden führte zu einer tiefbraunen Farbe des Ringöffnungsprodukts. Nach einer halben Stunde Rühren wurden bei -78°C fünf Äquivalente Benzaldehyd in THF langsam zugegeben und 2h bei -78°C gerührt. Nach Hydrolyse mit wss. ges. NH_4Cl -Lösung wurde nach säulenchromatographischer Reinigung *rac*-Tricarbonyl(η^6 -*exo*-3-Phenyl-isochroman-1-on)chrom(0) (*exo-rac*-**319**) als ein einziges Diastereomer (*de* > 95 %) in 55 % Ausbeute erhalten.^[93]



Durch Kristallisation aus Diethylether wurde ein für eine Kristallstrukturanalyse verwendbarer Kristall erhalten.

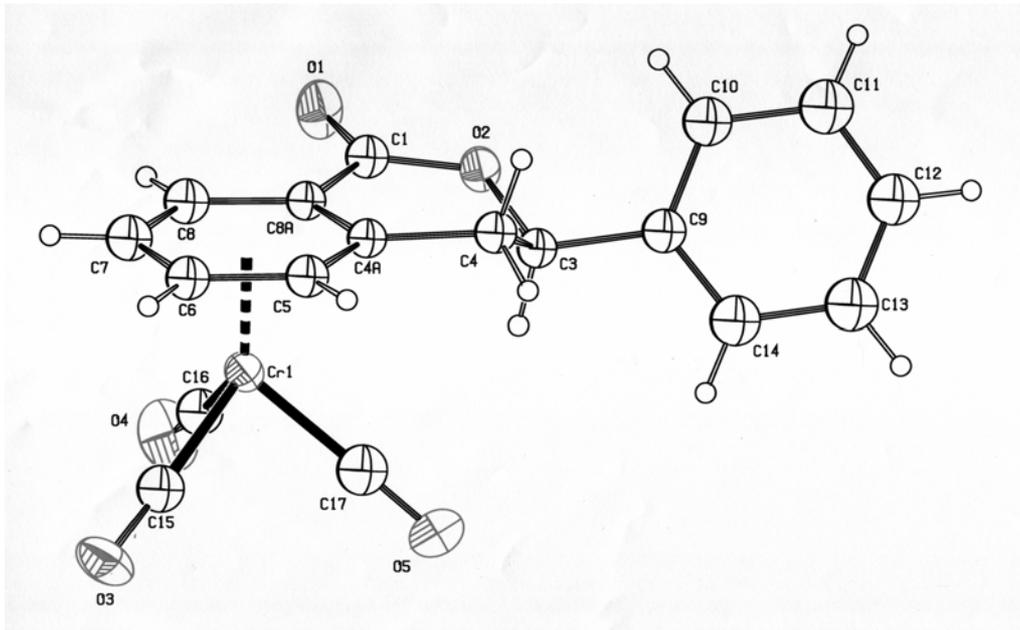


Abb. 18: Struktur von *rac*-319 im Kristall.^[93]

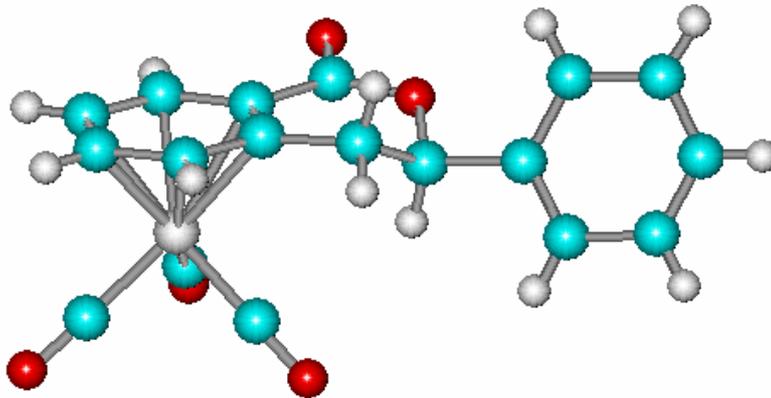


Abb. 19: Struktur von *rac*-319 im Kristall aus einem anderen Blickwinkel (Darstellung des Kugel-Stab-Modells mit HyperChem 7.2).

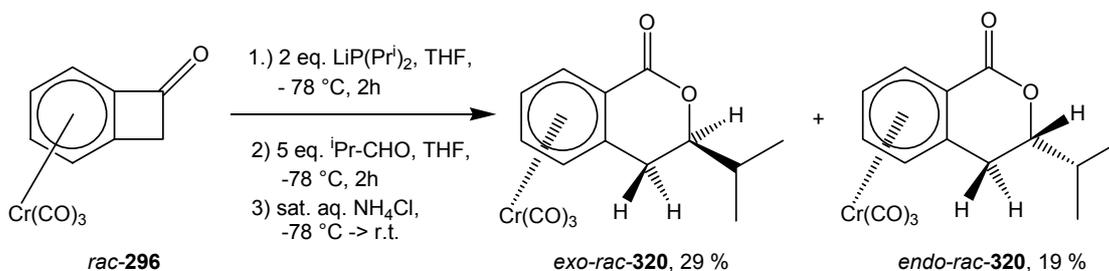
In der Tabelle 5 sind ausgewählte Bindungslängen von *rac-319* aufgeführt.

Cr1-C15	1.833(7)	O2-C3	1.461(6)	C6-C7	1.377(7)
Cr1-C16	1.839(7)	O3-C15	1.173(6)	C7-C8	1.386(7)
Cr1-C17	1.815(7)	O4-C16	1.163(6)	C8-C8a	1.408(6)
Cr1-C5	2.208(6)	O5-C17	1.163(6)	C9-C10	1.397(8)
Cr1-C6	2.168(6)	C1-C8a	1.485(7)	C10-C11	1.416(8)
Cr1-C7	2.184(6)	C3-C4	1.509(6)	C11-C12	1.353(8)
Cr1-C8a	2.204(6)	C3-C9	1.518(7)	C12-C13	1.349(8)
Cr1-C8	2.183(6)	C4a-C4	1.521(6)	C13-C14	1.390(7)
Cr1-C4a	2.221(5)	C4a-C8a	1.405(7)	C14-C9	1.354(7)
O1-C1	1.209(6)	C4a-C5	1.400(6)		
O2-C1	1.346(6)	C5-C6	1.411(7)		

Tab. 5: Ausgewählte Bindungslängen [Å] von *rac-exo-319* im Kristall.

Aus der Kristallstruktur ist die relative Stereochemie deutlich als *exo*-Diastereomer ersichtlich. Außerdem ist deutlich erkennbar, daß sich der Phenylrest in der sterisch günstigen äquatorialen Position befindet.

Unter den exakt gleichen Reaktionsbedingungen wurde die Reaktion auch mit 2-Methylpropanal („Isobutyraldehyd“) durchgeführt, wobei eine 2:3 *endo/exo*-Mischung erhalten wurde. Diese könnte säulenchromatographisch getrennt werden und es wurden *rac*-Tricarbonyl(η^6 -*exo*-3-Isopropyl-isochroman-1-on)chrom(0) (*exo-rac-320*) in 29 % (*de* > 95 %) und *rac*-Tricarbonyl(η^6 -*endo*-3-Phenyl-isochroman-1-on)chrom(0) (*endo-rac-320*) in 19 % (*de* > 95 %) Ausbeute als gelborange Feststoffe erhalten.^[93]



Die relative Konfiguration von *endo*- und *exo*-Produkt wurde in beiden Fällen durch Vergleich der chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten im $^1\text{H-NMR}$ -

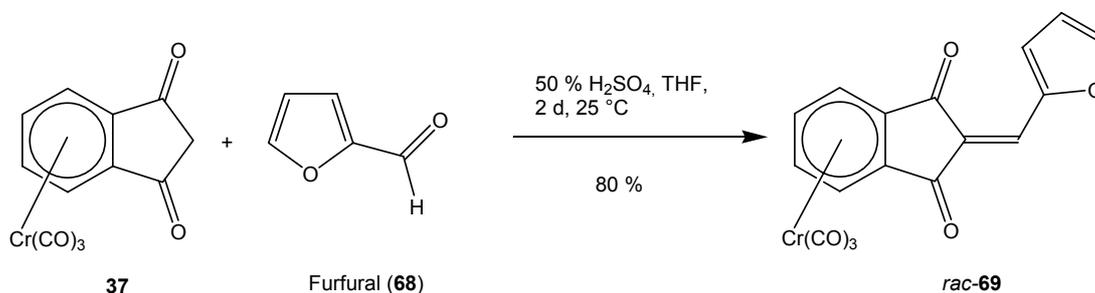
Spektrum mit dem Spektrum von *rac*-Tricarbonyl(η^6 -*exo*-3-Phenyl-isochroman-1-on)chrom(0) (*exo-rac*-**320**) bestimmt.

Bei der Verwendung des enantiomerenreinen Startkomplexes **296** ließen sich so in beiden Reaktionen nach Dekomplexierung die enantiomerenreinen Isochromanone erhalten. Diese Arbeiten und die Arbeiten von Herrn Schnebel wurden bereits veröffentlicht.^[93]

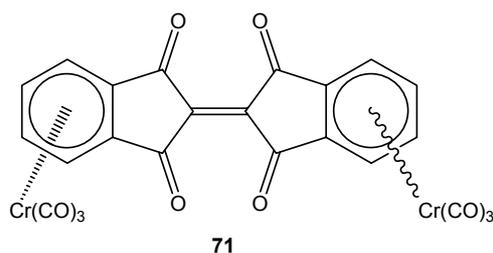
C Zusammenfassung und Ausblick

Basierend auf den Ergebnissen von LEINWEBER^[16,17] und WILHELM^[26] wurden im Rahmen dieser Arbeit zahlreiche Tricarbonylchrom(0)-Komplexe multifunktionaler Indanon-Derivate erstmals dargestellt. Diese und bereits bekannte Verbindungen wurden auf ihre chemische Reaktionsweise hin untersucht. Die erstmalige Darstellung von enantiomerenreinem Tricarbonyl(η^6 -indan-1,2-dion)chrom(0) (**35**) liefert einen chiralen Baustein für asymmetrische Synthesen. Erstmals wurde mit *rac*-Tricarbonyl(η^6 -*N*-methylisatin)chrom(0) (*rac*-**271**) ein Komplex des Isatins (**44**) dargestellt und auf seine Reaktivität geprüft.

Die Reaktion des bekannten Tricarbonyl(η^6 -indan-1,3-dion)chrom(0) (**37**)^[16,17] mit Furan-2-carboxaldehyd („Furfural“) (**68**) unter den von WILHELM angewandten Reaktionsbedingungen^[26] führte in 80 % Ausbeute zu *rac*-Tricarbonyl(η^6 -2-furan-2-ylmethyl-indan-1,3-dion)chrom(0) (*rac*-**69**). Eine Diels-Alder-Reaktion mit 1-Trimethyl-siloxybutadien (**66**) blieb bisher erfolglos.^[26]



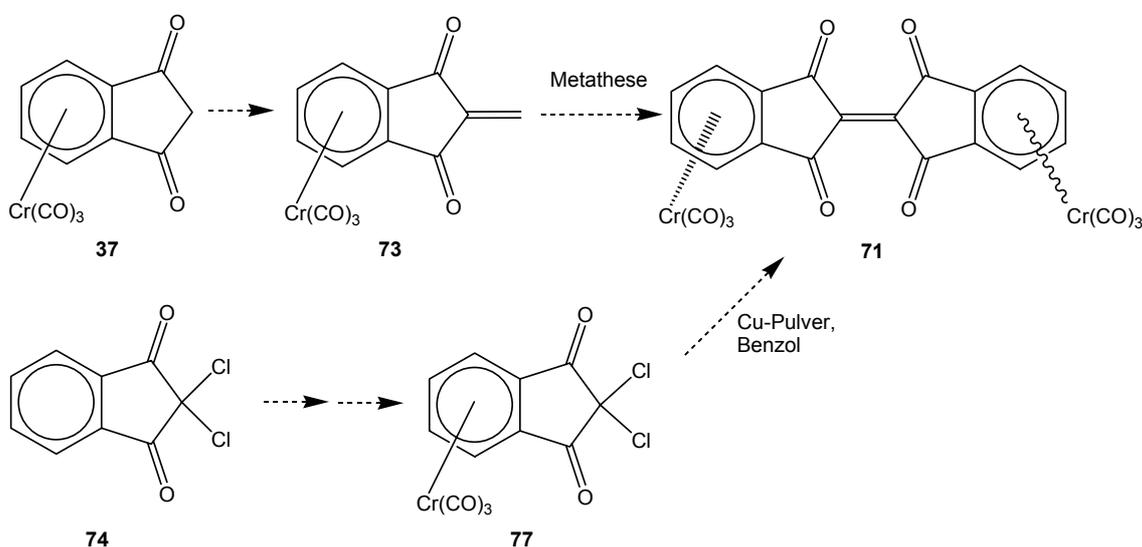
Die bisher unbekannte Verbindung **71** sollte eine sehr elektronenarme Doppelbindung enthalten, welche für eine Diels-Alder-Reaktion interessant sein könnte. Mit Hilfe der Cyclischen Voltammetrie (CV) könnten eventuelle Elektronenübergänge zwischen den beiden Metallzentren gemessen werden.



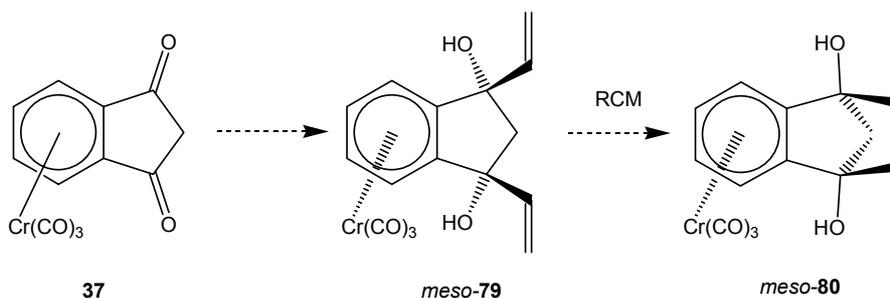
Versuche zur Darstellung von **71** durch eine Knoevenagel-Kondensation von **37** und **38** wurden bereits unternommen^[16,17] Während der Anfertigung dieser Dissertation führte dieser Weg ebenfalls nicht zum Erfolg

Ein möglicher Weg zur Darstellung von **71** könnte in der Olefinmetathese des bisher unbekanntes Komplexes **73** liegen. Die Verbindung **73** konnte durch eine Reaktion von **37** mit wäßriger Formalin-Lösung, bisher nur in Spuren, verunreinigt mit einer unbekanntes unkomplexierten Substanz, isoliert werden.

Ein weiterer möglicher Weg zur Synthese von **71** basiert auf einer von RUSSEL und YOUNG vorgestellten Darstellung des Liganden von **71**, bei der **74** mit Cu-Pulver in Benzol umgesetzt wird.^[30] Der Komplex **77** ist bisher unbekannt.

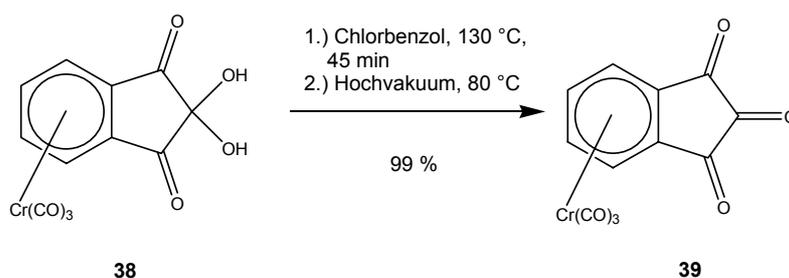


Ausgehend von Tricarbonyl(η^6 -indan-1,3-dion)chrom(0) (**37**) oder einem Derivat sollte eine zweifache Addition von $\text{CH}_2=\text{CHM}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{MgBr}, \text{etc.}$) das Diaddukt *meso-79* dargestellt und dieses in einer katalytischen Ringschlußmetathese (RCM, *ring closing metathesis*) zum Tricyclus *meso-80* umgesetzt werden.



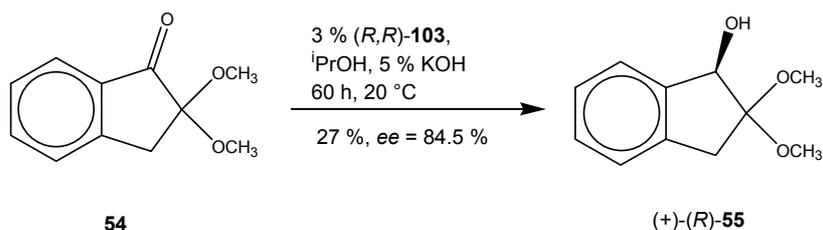
Reaktionen mit Vinylmagnesiumbromid oder VinylCeCl_2 mit **37** führten bisher nicht zum Diaddukt *meso*-**79**. Es konnte nur das leicht verunreinigte Monoaddukt isoliert werden. Hinsichtlich dieser Reaktion sollten noch weitere Anstrengungen unternommen werden.

Die vollständige Dehydratisierung des Ninhydrin-Komplexes **38** unter Bildung des wasserfreien Tricarbonyl(η^6 -indan-1,2,3-trion)chrom(0) (**39**) ist in Hinblick auf die Umsetzung von **39** mit Grignard-Reagenzien oder Lithium-Organylen von großem Interesse. Von LEINWEBER wurden bereits erfolglose Versuche zur Dehydratisierung von **38** durchgeführt.^[16,17] Eine Vorschrift zur Dehydratisierung von Ninhydrin durch azeotrope Trocknung mit Chlorbenzol wurde von GILL et al. veröffentlicht.^[40] Die Anwendung dieser Vorschrift auf den Komplex **38** führte zur Bildung eines dunkelviolett, nahezu unlöslichen Feststoffs, bei dem es sich vermutlich um das gewünschte Produkt **39** handelt. Weitere Untersuchungen hierzu stehen noch aus.

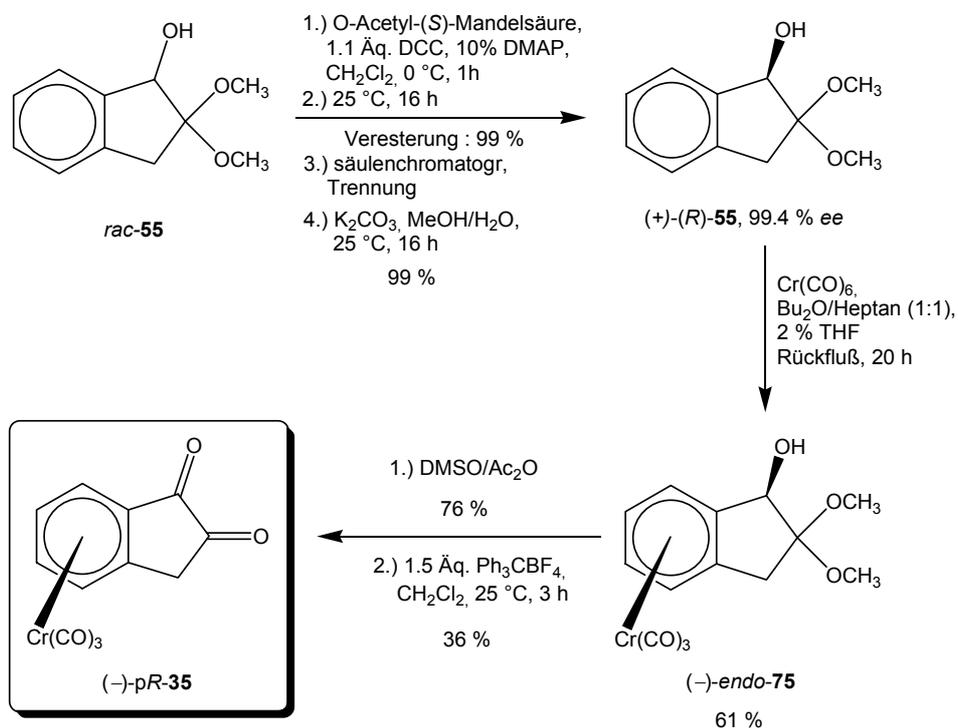


Zur Synthese von enantiomerenreinem 2,2-Dimethoxyindan-1-ol (**55**) wurde eine asymmetrische Transferhydrierung mit einem chiralen Ruthenium-Katalysator nach durchgeführt.^[45]

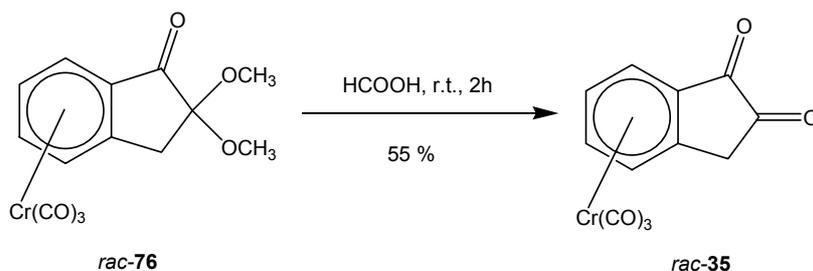
Die Reaktion von **54** mit 3 mol % (*R,R*)-**103** in Isopropanol als Wasserstoffquelle und 5 mol % KOH lieferte (+)-(*R*)-2,2-Dimethoxyindan-1-ol [(*R*)-(+)-**55**] mit einer Ausbeute von 27 % und einem Enantiomerenüberschuß von beachtlichen 84.5 % [bestimmt im GC als (*S*)-O-Acetylmandelsäureester].



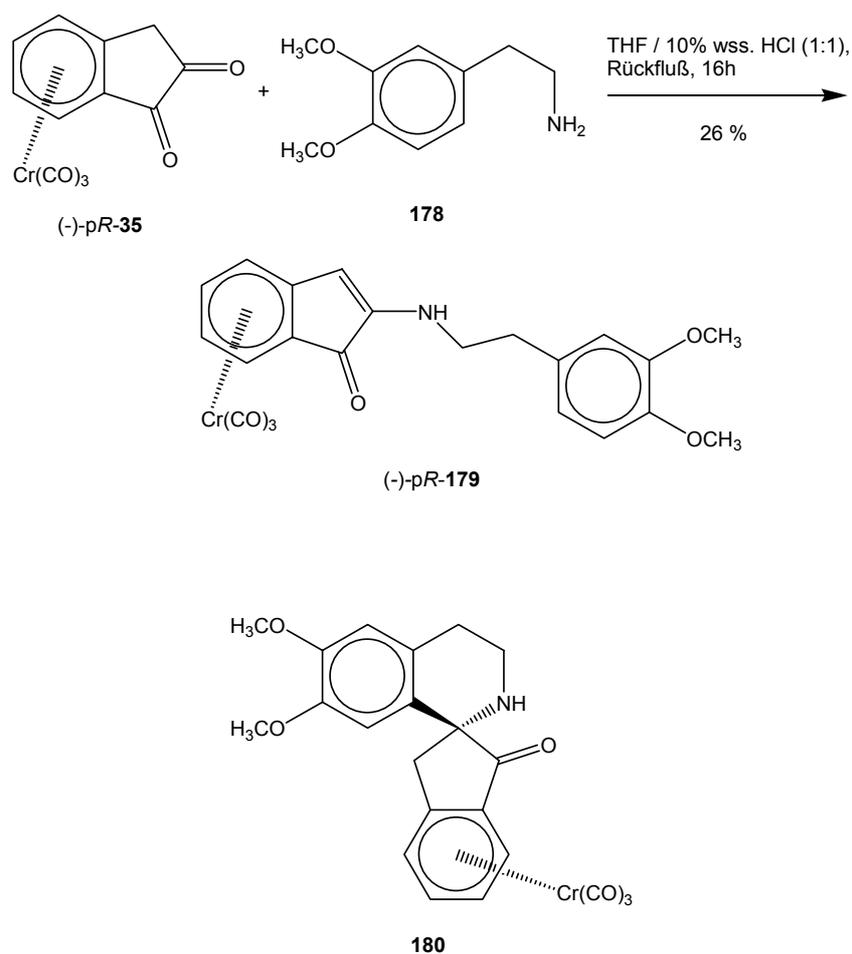
Zur Verbesserung des Enantiomerenüberschusses wurde **55** einer klassischen Racematspaltung mit *O*-Acetyl-(*S*)-mandelsäure unterzogen. Die Verbindung (+)-(*R*)-**55** konnte so mit 99.4 % *ee* erhalten werden. Die weitere Umsetzung zum enantiomerenreinen planar chiralen Komplex (-)-Tricarbonyl(η^6 -indan-1,2-dion)chrom(0) [(*-*)-*pR*-**35**] erfolgt in drei Stufen analog der Synthese der racemischen Verbindung.^[16,17] Eine angefertigte Kristallstruktur von (-)-*endo*-Tricarbonyl(η^6 -2,2-dimethoxyindan-1*R*-ol)chrom(0) [*endo*-(*-*)-(1*R*)-**108**] bestätigt die absolute Konfiguration an C-1.



Als neue Methode zur Deacetalisierung des racemischen Acetal-Komplexes *rac*-**76** wurde dieser mit Ameisensäure umgesetzt und der Diketon-Komplex *rac*-**35** wurde in 55 % Ausbeute erhalten.



Eine Synthese von Spirobenzylisochinolin-Alkloiden wie Ochotensimin (**174**) erfolgt über eine Pictet-Spengler-Cyclisierung von Indan-1,2-dion-Derivaten mit substituierten Phenylethylaminen.^[62] Der Versuch einer asymmetrischen Synthese ausgehend von (-)-pR-**35** lieferte jedoch das Produkt (-)-pR-Tricarbonyl{ η^6 -2-[2-(3,4-Dimethoxyphenyl)ethylamino]inden-1-on}chrom(0) [(-)-pR-**179**] und nicht das erwartete Produkt **180**..

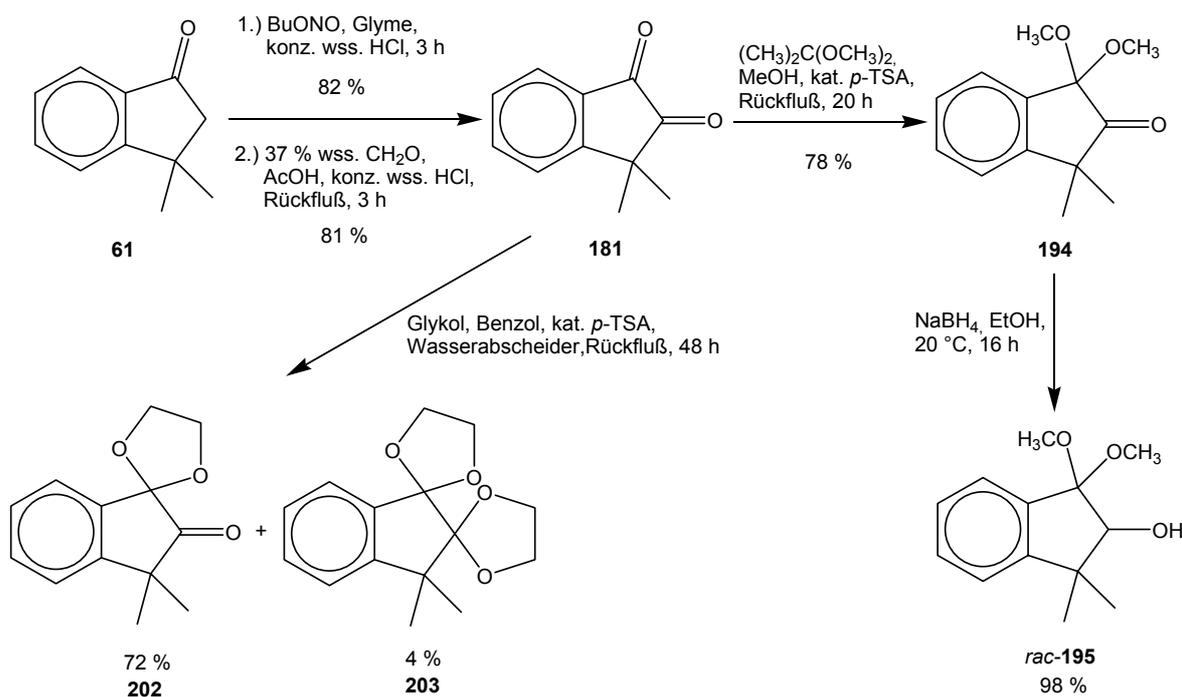


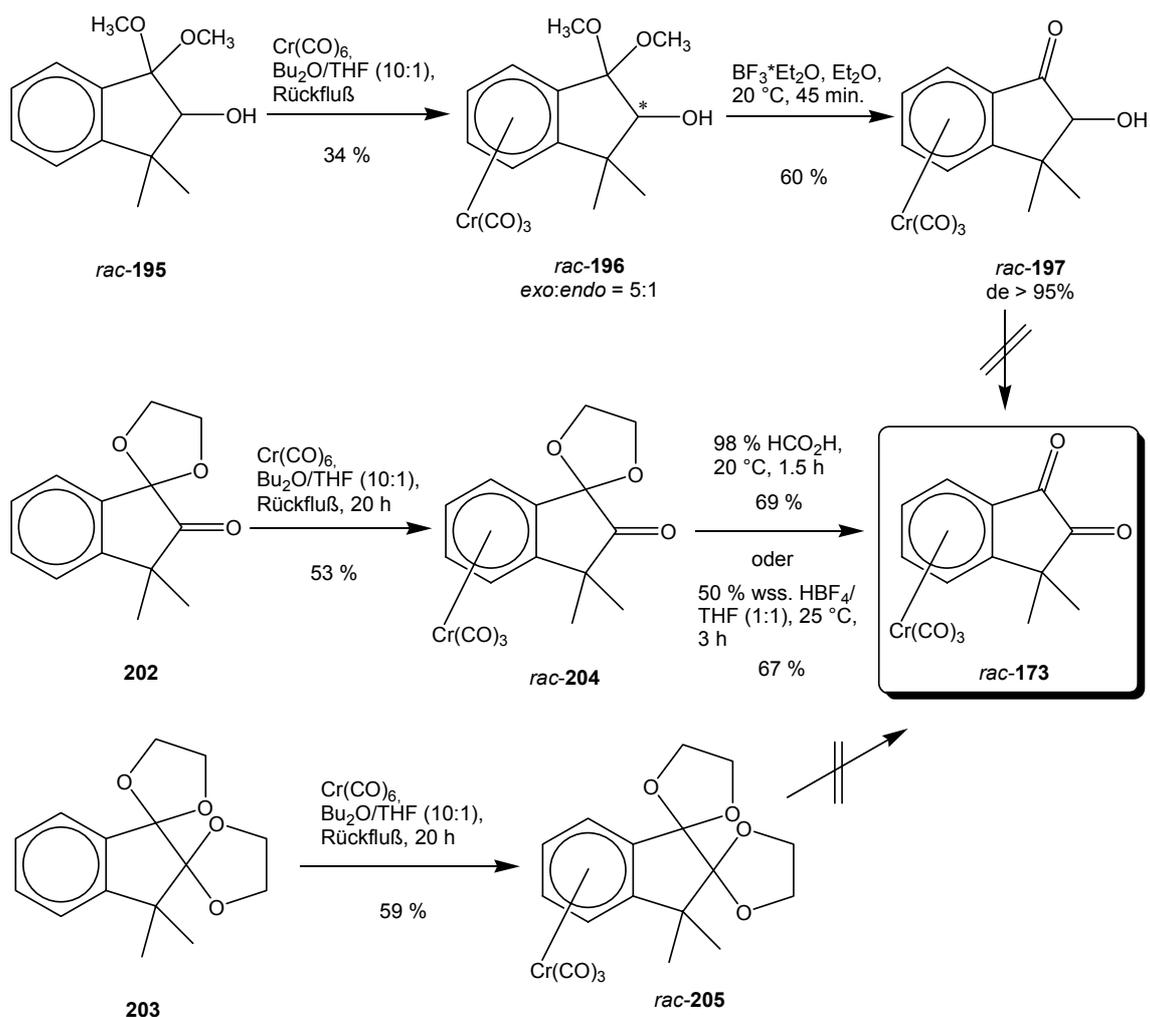
Das Enamin [(-)-pR-**179**] bildet sich vermutlich aus dem im ersten Schritt der Reaktion gebildeten Imin. Am Liganden wurde dieses Produkt nie isoliert. Das Enamin scheint durch das Tricarbonylchrom-Fragment stabilisiert zu sein.

Für die Darstellung von *rac*-Tricarbonyl(η^6 -3,3-dimethylindan-1,2-dion)chrom(0) (*rac*-173) wurden ausgehend von 181 die drei neuen Acetale 202, 203, *rac*-195 dargestellt und komplexiert. Einzig das Monoacetal 202 konnte in zwei Stufen erfolgreich zum bisher unbekanntem Diketon-Komplex *rac*-173 umgesetzt werden. Die nicht triviale Deacetalisierung von *rac*-204 konnte mit 98%iger Ameisensäure oder einem Gemisch aus wss. HBF₄ und THF durchgeführt werden. Diese Reagenzien sollten auch für andere schwer deacetalisierbare Verbindungen verwendet werden können.

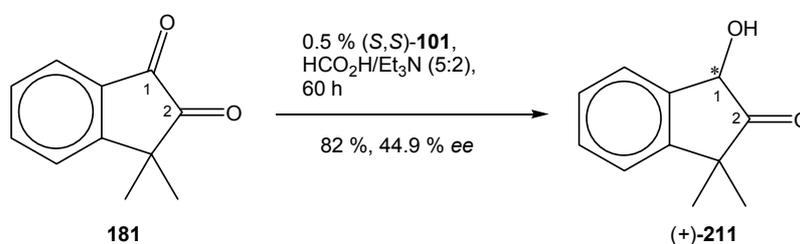
Von den Komplexen *rac*-196 und *rac*-204 wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Daraus lässt sich erkennen, dass bei der Komplexierung von *rac*-195 als Hauptdiastereomer die *exo*-Verbindung entsteht, bei der die Hydroxygruppe auf der dem Tricarbonylchrom-Fragment abgewandten Seite steht.

Aus den Komplexen *rac*-197 und *rac*-205 konnte *rac*-173 bisher nicht dargestellt werden.

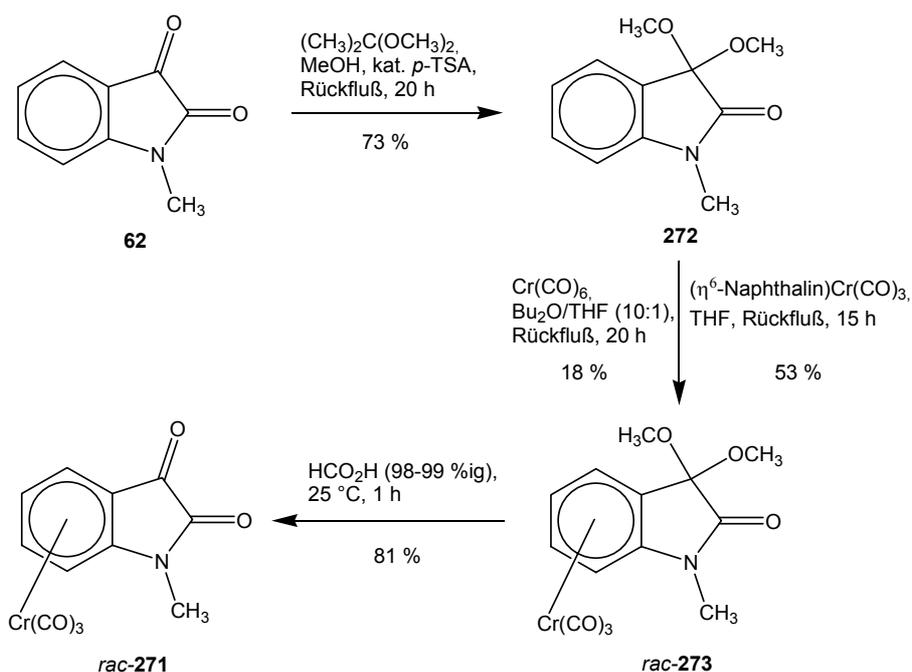




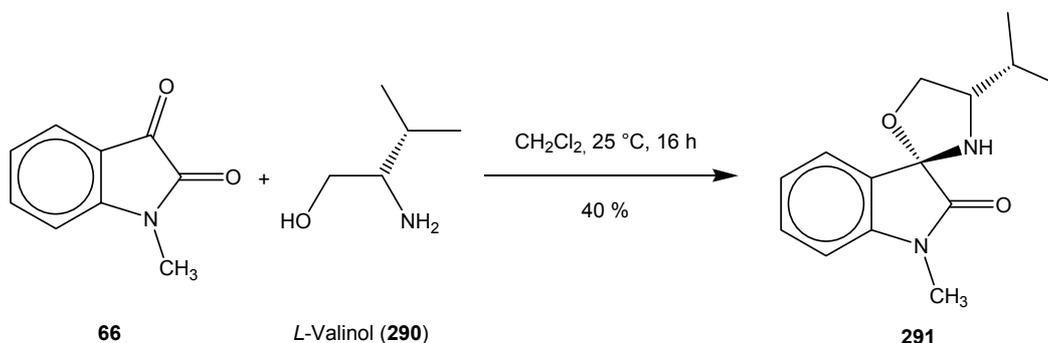
Aus einer asymmetrischen Transferhydrierung von 3,3-Dimethylindan-1,2-dion (**181**) mit dem Rhodium-Katalysator (*S,S*)-**101** und $\text{HCO}_2\text{H}/\text{Et}_3\text{N}$ (5:2) als Wasserstoffquelle wurde nach 60 h bei 25 °C (+)-3,3-Dimethylindan-1-ol-2-on (+)-**211** in 82 % Ausbeute mit 44.9 % *ee* (chirales GC) erhalten. Die absolute Konfiguration ist bisher unbekannt. Die Komplexierung von **211** war bisher nicht erfolgreich.



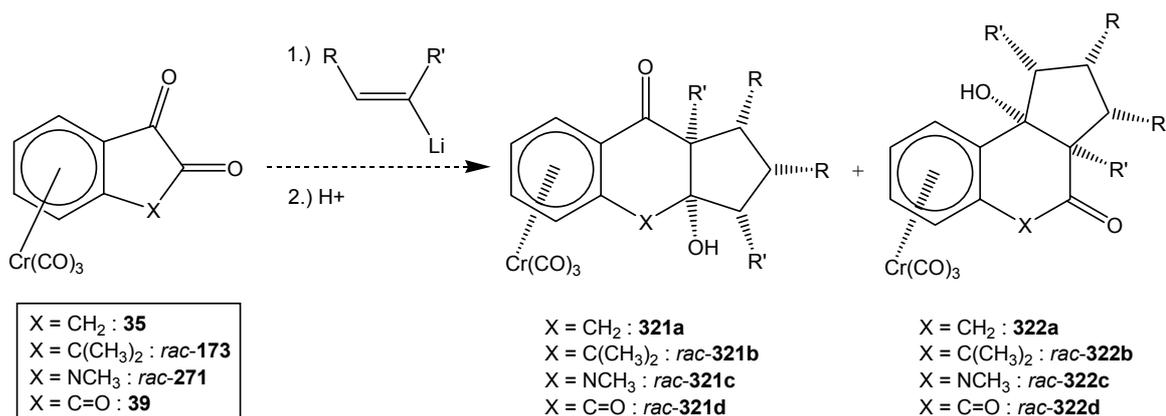
Die Synthese des erstmals dargestellten *rac*-Tricarbonyl(η^6 -*N*-methylisatin)chrom(0) (*rac*-**271**) erfolgt in drei Stufen aus dem literaturbekannten *N*-Methylisatin.^[25] Die Komplexierung von **272** verläuft bei der Verwendung von Tricarbonyl(η^6 -naphthalin)chrom(0) als Komplexierungsreagenz in 53 % Ausbeute.



Im Rahmen der Darstellung chiraler Acetale von **62** zur enantiomerenreinen Darstellung von *rac*-**271** wurde die Verbindung **291** dargestellt. Eine Komplexierung von **291** war bisher nicht erfolgreich, da die Verbindung zur Zersetzung neigt.

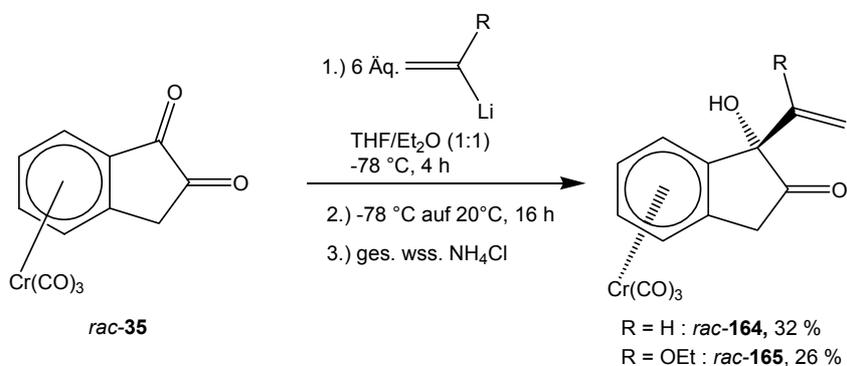


Zunehmendes Interesse beanspruchen dianionische Oxy-Cope-Umlagerungen von Tricarbonyl(η^6 -indan-1,2-dion)chrom(0) (**35**), *rac*-Tricarbonyl(η^6 -3,3-dimethylindan-1,2-dion)chrom(0) (*rac*-**173**), *rac*-Tricarbonyl(η^6 -*N*-methyl-isatin)chrom(0) (*rac*-**271**) und Tricarbonyl(η^6 -indan-1,2,3-trion)chrom(0) (**39**) mit Vinyllithium-Derivaten zu Produkten wie **321a-d** oder **322a-d** sein. Ausgehend vom postulierten Mechanismus sollte im Gegensatz zu den anderen Edukten für *rac*-**271** das Produkt **322c** bevorzugt sein.

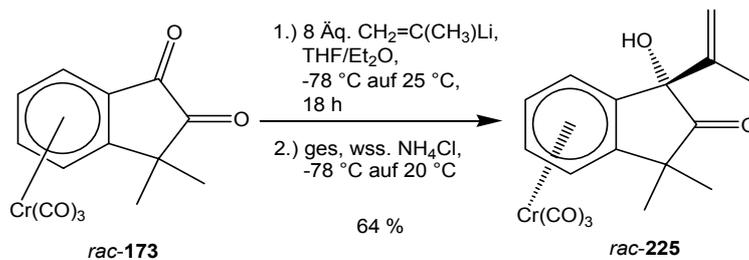


Mit den Verbindungen *rac-35*, *rac-173* und *rac-271* wurden mehr oder weniger zahlreiche Versuche zur dianionischen Oxy-Cope-Umlagerung unternommen.

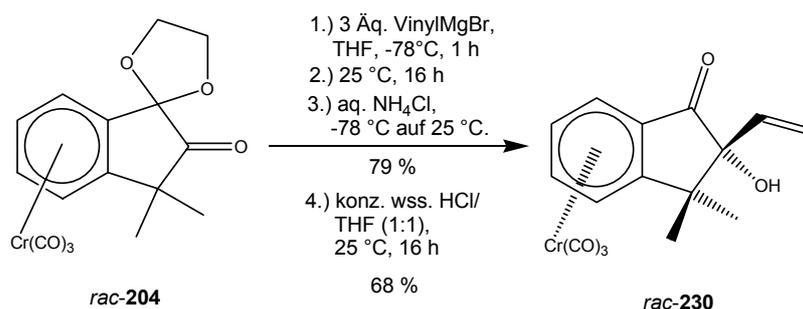
Bei Reaktionen von *rac-35* mit Vinylolithium und Vinylolithium-Derivaten wurden nach zahlreichen Versuchen unter verschiedenen Reaktionsbedingungen bisher nur die beiden Monoaddukte *rac-164* und *rac-165* isoliert. Es wurde postuliert, daß die benzyliche CH_2 -Gruppe von **35** nach einer raschen Deprotonierung ein Enolat bildet und so die zweite Addition und eine Umlagerung verhindert.



Um eine Enolisierung zu verhindern, wurde der substituierte Komplex *rac-173* dargestellt und eingesetzt. Daß auch hier nach vielen Versuchen einer dianionischen Oxy-Cope-Umlagerung nur das Monoaddukt *rac-225* isoliert werden konnte, hat unter Umständen sterische bzw. kinetische Gründe.

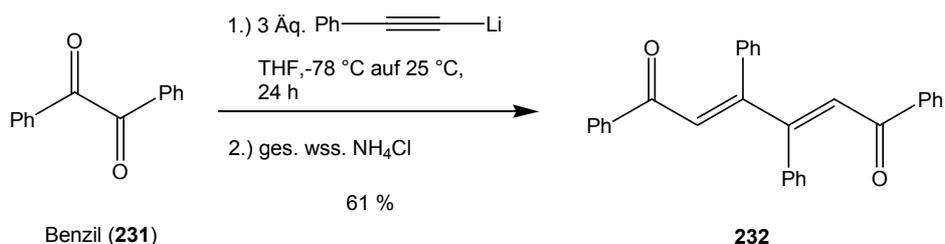


Um eine mögliche sterische Abschirmung der Ketogruppe an C-2 von *rac-225* zu entschärfen, wurde aus dem Monoacetal-Komplex *rac-204* in zwei Stufen die neue Verbindung *rac*-Tricarbonyl(η^6 -3,3-dimethyl-2-hydroxy-2-vinylindan-1-on)chrom(0) (*rac-230*) dargestellt. Diese enthält bereits eine Vinylgruppe an C-2. Die Kristallstruktur von *rac-230* läßt auf eine freie Zugänglichkeit der verbleibenden Ketogruppe an C-1 schließen. Ein weiterer Vorteil dieser Methode ist die mögliche Verwendung zweier unterschiedlicher Vinylithium-Derivate, was eine größere Vielfalt an möglichen Produkten einer dianionischen Oxy-Cope-Reaktion bietet.



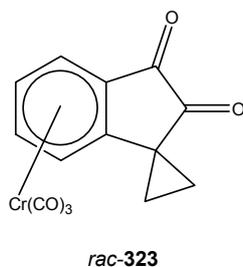
Bisherige Versuche zur dianionischen Oxy-Cope-Umlagerung von *rac-230* waren nicht erfolgreich. Da jedoch aus Zeitmangel im Vergleich zu den Reaktionen von **35** keine große Anzahl von Experimenten zur Umlagerung durchgeführt wurde, bieten die Reaktionen ausgehend von *rac-230* und auch von *rac-173* immer Potential für Optimierungen.

Vielversprechend sollte eine Addition von lithiiertem Phenylacetylen an sein, da diese sterisch weniger anspruchsvoll als Vinylithium ist. RIEDEL gelang während seiner Diplomarbeit durch die doppelte Addition von Lithiumphenylacetylid an Benzil (**231**) die dianionische Umlagerung zum Produkt **232**.^[75]

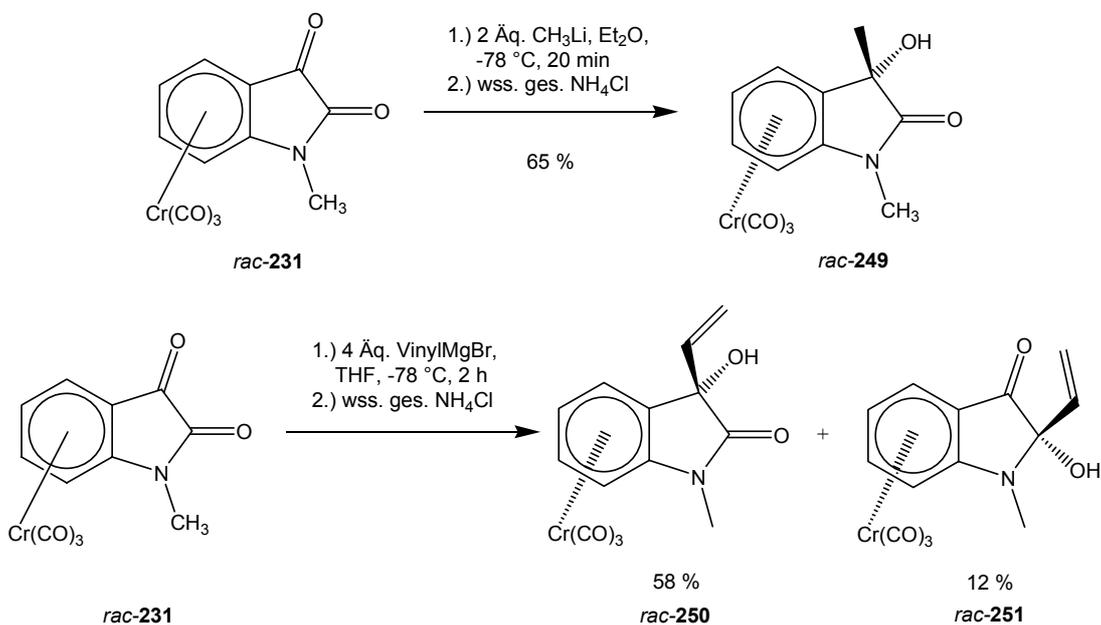


Die analoge Reaktion mit *rac*-Tricarbonyl(η^6 -3,3-dimethyl-2-hydroxy-2-vinylindan-1-on)chrom(0) (*rac*-**230**) ist Bestand aktueller Forschung. Bisher liegen keine gesicherten Ergebnisse vor.

Eine weitere Idee ist die Darstellung und der Einsatz des bisher unbekanntes Komplexes *rac*-**323**, da der Spirocyclopropanring einen deutlich kleineren sterischen Anspruch wie zwei Methylgruppen hat.



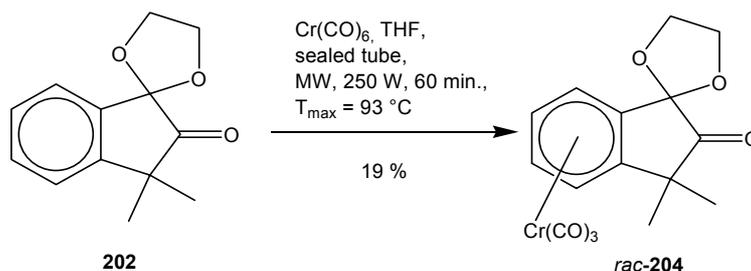
Die Reaktionen von *rac*-Tricarbonyl(η^6 -*N*-methyl-isatin)chrom(0) (*rac*-**271**) mit Methyllithium bzw. Vinylmagnesiumbromid führten zu den Additionsprodukten *rac*-**287** bzw. *rac*-**288** und *rac*-**289**.



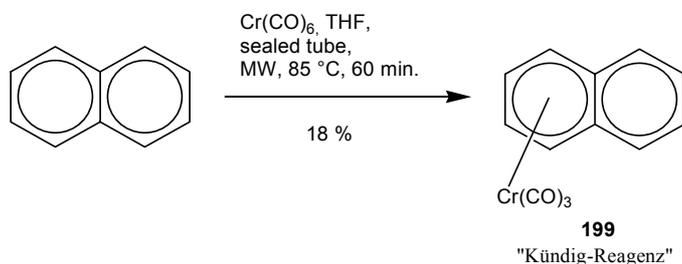
Die Reaktion von *rac*-**271** mit Vinyllithium-Derivaten führte bisher nur zu Zersetzungsprodukten. Weitere Derivate und Reaktionen von *rac*-**271** mit unterschiedlichen Schutzgruppen am Amid-Stickstoffatom sind derzeit Bestandteil einer von Frau Dipl.-Chem. B. Muschalek im Arbeitskreis von Prof. Dr. H. Butenschön begonnenen Dissertation. Frau Muschalek hat hierzu bereits während ihrer Diplomarbeit Vorarbeiten geleistet.^[85]

Ein völlig neues Gebiet wurde mit der mikrowellenbeschleunigten Komplexbildung von Aromaten zu Tricarbonylchrom-Aren-Komplexen aufgetan. Bisher war hierzu nur ein Artikel über die Komplexbildung von Diaminen und Diphosphanen bekannt.^[90]

Die Komplexbildung von **202** in einem Mikrowellenreaktor der Firma PROLABO führte in einem Druckrohr bei 250 W Leistung nach 60 min. in 19 % Ausbeute zum Komplex *rac*-**204**.



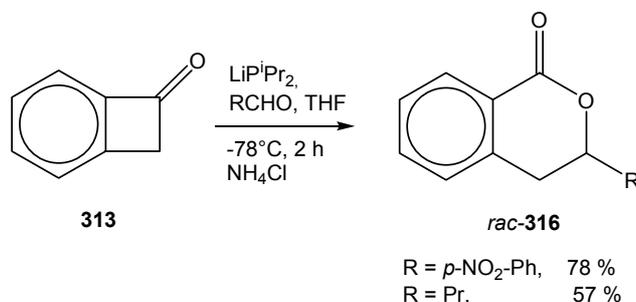
Die Reaktion von Naphthalin mit Chromhexacarbonyl in einem Druckrohr aus verstärktem Glas (Länge ca. 35 cm) in THF lieferte nach 1h bei 85 °C ($P_{\text{max}} = 300\text{ W}$) in 18 % Ausbeute den Komplex *rac*-Tricarbonyl(η^6 -naphthalin)chrom(0) (*rac*-**199**).



Die Darstellung von *rac*-Tricarbonyl(η^6 -naphthalin)chrom(0) (*rac*-**199**) („Kündig-Reagenz“) benötigt unter üblichen Bedingungen 2 bis 3 Tage Reaktionszeit.

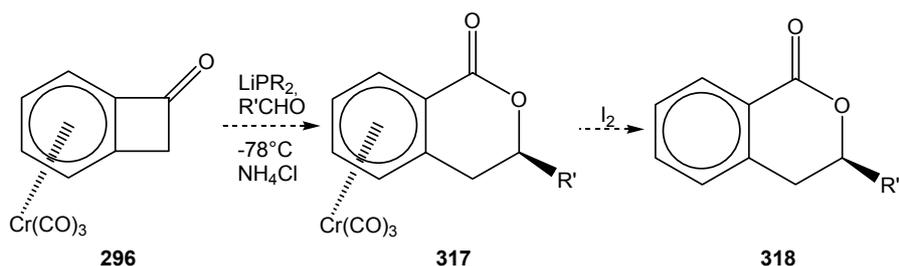
In einem modernen Mikrowellenreaktor der Firma CEM konnten diese Experimente nur ansatzweise bestätigt werden. Ob dies vom Gerät oder der Größe des verwendeten Reaktionsgefäßes abhängt, ist bisher unklar.

Die Darstellung literaturbekannter Isochromanone gelang SCHNEBEL mit der Synthese von *rac*-**316**.^[92,93]

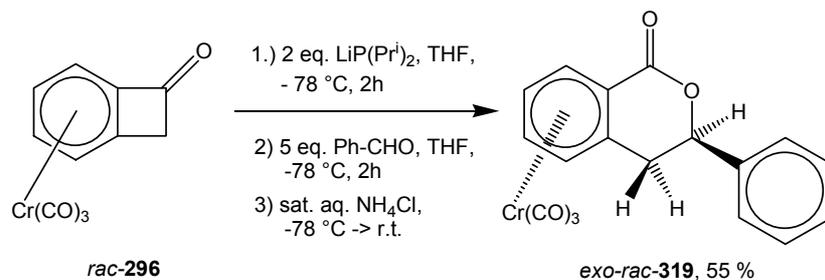


Der Nachteil dieser Reaktion liegt darin, daß man ausschließlich Racemate erhält. Um zumindest formal den Zugang zu enantiomerenreinen Isochromanonen zu erhalten, wurde im Rahmen dieser Dissertation diese Reaktion auf den planar chiralen Komplex **296** als Startmaterial ausgedehnt. Die Synthese des enantiomerenreinen Tricarbonyl(η^6 -benzocyclobutenon)chrom(0) (**296**) ist literaturbekannt.^[101]

Zur Synthese von enantiomerenreinen Isochromanonen sollte eine Sequenz aus Ringöffnung von Tricarbonyl(η^6 -benzocyclobutenon)chrom(0) (**296**) mit einem lithiierten Phosphan, Addition eines Aldehyds und Dekomplexierung des entstandenen enantiomerenreinen Liganden (z.B. mit Iod) dienen.

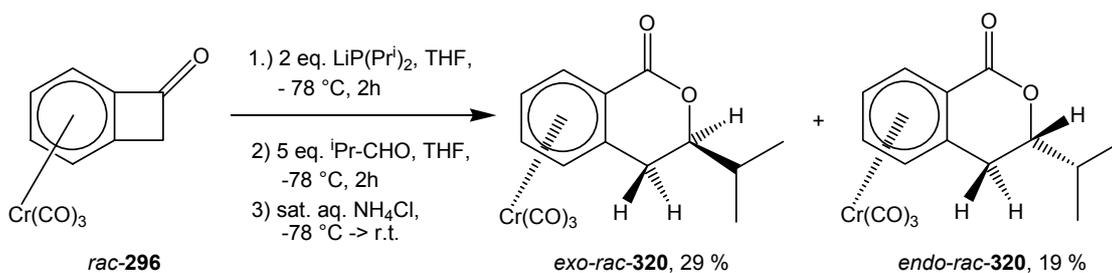


Die Reaktion wurde mit racemischem Tricarbonyl(η^6 -benzocyclobutenon)chrom(0) (*rac*-**296**) durchgeführt. Dabei wurde *rac*-Tricarbonyl(η^6 -*exo*-3-Phenyl-isochroman-1-on)chrom(0) (*exo-rac*-**319**) als ein einziges Diastereomer (*de* > 95 %) in 55 % Ausbeute erhalten.



Aus der Kristallstruktur ist die relative Stereochemie deutlich als *exo*-Diastereomer ersichtlich. Außerdem ist deutlich erkennbar, daß sich der Phenylrest in der sterisch günstigen äquatorialen Position befindet.

Unter den exakt gleichen Reaktionsbedingungen wurde die Reaktion auch mit 2-Methylpropanal („Isobutyraldehyd“) durchgeführt, wobei eine säulenchromatographisch trennbare Mischung von *exo-rac-320* in 29 % (*de* > 95 %) und *endo-rac-320* in 19 % (*de* > 95 %) Ausbeute als gelborange Feststoffe erhalten wurden.



Diese Ergebnisse bezüglich der Synthese von Isochromanonen wurden zusammen mit den Arbeiten von Herrn Dr. Schnebel bereits veröffentlicht.^[93]

D Experimenteller Teil

1 Allgemeines

Alle Reaktionen mit oxidations- und hydrolyseempfindlichen Verbindungen wurden mit der Schlenk-Technik unter Argon als Schutzgas durchgeführt. Die verwendeten Apparaturen wurden im Ölpumpenvakuum durch Ausheizen mit einer Heizpistole von Wasserspuren befreit.

Die Ausgangsverbindungen wurden entweder wie kommerziell erhältlich eingesetzt oder nach den angegebenen Literaturvorschriften dargestellt.

Die verwendeten Lösungsmittel Diethylether und THF wurden über Na/K-Legierung oder Natriumdraht bis zur Blaufärbung zugesetzten Benzophenons unter Rückfluß erhitzt und unter Argon abdestilliert. Lösungsmittel wie Petrolether, TBME und Essigsäureethylester wurden mit Calciumchlorid getrocknet und abdestilliert. Zur Flashchromatographie wurde Kieselgel der Firma J. T. Baker mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 40 μm verwendet. Analytische Dünnschichtchromatographie wurde mit Fertigfolien vom Typ 60F254 der Firma Merck durchgeführt. Die Anfärbung erfolgte, soweit nötig, mit Cer-Tauchreagenz oder wässriger KMnO_4 -Lösung.

^1H -NMR-Spektren und **^{13}C -NMR-Spektren** wurden mit den Geräten AVS 200 (200.1 bzw. 50.3 MHz) und AVS 400 (400.1 bzw. 100.6 MHz) der Firma Bruker gemessen. Die angegebenen chemischen Verschiebungen beziehen sich entweder auf $\delta_{\text{TMS}} = 0$ oder auf die jeweiligen Signale unvollständig deuterierter Lösungsmittel als inneren Standard ($\delta = 7.26$ bzw. $\delta = 77.0$ für CDCl_3). Die Signalmultiplizitäten werden wie folgt abgekürzt: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, qui = Quintett, m = Multiplett. Verbreiterte Signale werden mit br gekennzeichnet.

Die Signalmultiplizitäten der ^{13}C -NMR-Spektren wurden durch APT- oder DEPT-Experimente bestimmt. Bei den mit der APT-Technik erhaltenen Spektren treten keinen Signalaufspaltungen auf. Sie gestatten die Unterscheidung der sekundären und quartären Kohlenstoffatome, die durch Signale positiver Phase (+) registriert werden, von den mit negativer Phase (–) erscheinenden Signalen primärer und tertiärer Kohlenstoffatome. Zur Zuordnung der Signale sind die Verbindungen mit nummerierten C-Atomen angegeben.

IR-Spektren wurden mit den FT-IR-Spektrometern 580 und 1170 der Firma Bruker als kapillarer Film, KBr-Preßling, Golden Gate ATR oder in Chloroform gelöst aufgenommen. Die Wellenzahl charakteristischer Absorptionen ist in cm^{-1} angegeben und die Signale gemäß ihrer Intensität in stark (s), mittel (m), schwach (w) und breit (b) unterschieden.

Massenspektren wurden mit den Spektrometern MAT 112 und MAT 312 der Firma Finnigan unter fraktionierter Verdampfung der Substanzen bei einem Ionisationspotential von 70eV und der jeweils angegebenen Messtemperatur aufgenommen. Die relativen Intensitäten beziehen sich auf den mit 100 % angegebenen Basispeak.

Hochaufgelöste Massenspektren wurden auf dem Gerät Autospec der Firma VG mit Perfluorkerosen (PFK) als internem Standard aufgenommen.

FAB-Massenspektren wurden auf dem Gerät Autospec der Firma VG mit *ortho*-Nitrobenzylalkohol als Matrix und Cäsium als Ionenquelle aufgenommen.

Elementaranalysen wurden mit dem Gerät Elementar Vario EL mit Acetanilid als Standard gemessen.

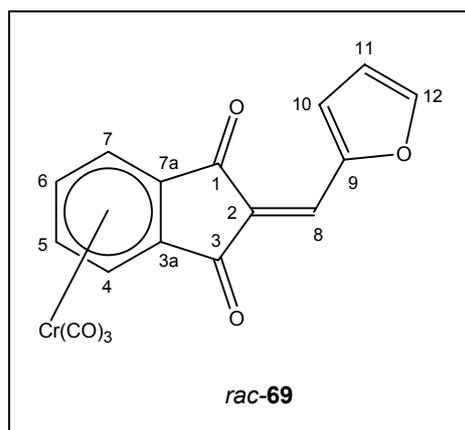
Schmelzpunkte wurden mit einer Büchi-Apparatur nach Dr. Tottolli bestimmt und sind nicht korrigiert.

Optische Rotationen wurden mit einem Polarimeter Perkin-Elmer 341 bei Raumtemperatur ermittelt. Die Wellenlänge des monochromatischen Lichts betrug 589 nm (Natrium-D-Linie). Das Lösungsmittel und die jeweilige Konzentration (in g/100 ml) sind angegeben.

2. Reaktionen Tricarbonyl(η^6 -Indan-1,3-dion)chrom(0) (**37**)

2.1 Knoevenagel-Kondensation von Tricarbonyl(η^6 -Indan-1,3-dion)chrom(0) (**37**) mit aromatischen Aldehyden

2.1.1 *rac*-Tricarbonyl(η^6 -2-furan-2-ylmethylen-indan-1,3-dion)chrom(0) (*rac*-**69**)

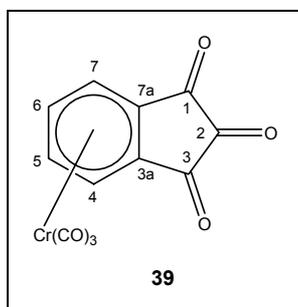


Nach Zugabe von 1 mL 50%iger Schwefelsäure zu 200 mg (0.71 mmol) Tricarbonyl(η^6 -Indan-1,3-dion)chrom(0) (**37**) und 69 mg (0.71 mmol) Furan-2-carboxaldehyd (**66**) („Furfural“), gelöst in 5 mL THF, wird die Lösung zwei Tage bei 25 °C gerührt. Nach Kondensation des Lösungsmittels in eine Kühlfalle wird das zurückbleibende Rohprodukt durch Säulenchromatographie (200 x 30 mm, Petrolether/TBME 5:1) gereinigt. 205 mg (0.57 mmol, 80 %) *rac*-Tricarbonyl(η^6 -2-furan-2-ylmethylen-indan-1,3-dion)chrom(0) (*rac*-**69**) als violetten Feststoff, Smp. 192°C (Zers.).

rac-**69**: IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3118 cm^{-1} (w, sp^2 -CH), 2963 (w, sp^3 -CH), 1982 (s, CrCO), 1898 (s, CrCO), 1713 (m, C=O, Keton), 1674 (s, C=O, α,β -unges. Keton), 1588 (s), 1458 (s), 1400 (m), 1345 (s), 1219 (s), 1152 (m), 1084 (m), 1006 (s), 937 (m), 882 (m), 776 (s), 738 (s), 642 (s), 589 (s). - $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton): δ = 6.10 – 6.38 (m, AA'BB', 4H, 4-H), 6.90 (m, 1H, 10-H o. 11-H o. 12-H), 7.58 (m, 1H, 10-H o. 11-H o. 12-H), 7.96 (m, 1H, 10-H o. 11-H o. 12-H), 8.11 (s, 1H, 8-H). - MS (70 eV, 90°C): m/z (%) = 361 (3) $[\text{M}^++1]$, 360 (7) $[\text{M}^+]$, 304 (3) $[\text{M}^+-2\text{xCO}]$, 276 (19) $[\text{M}^+-3\text{xCO}]$, 247 (2), 224 (100), 196 (39), 168 (29), 139 (36), 121 (3), 77 (5), 52 (5) $[\text{Cr}^{52}]$.

2.2 Versuche zur Dehydratisierung von Tricarbonyl(η^6 -ninhydrin)chrom(0) (**38**) zu Tricarbonyl(η^6 -indantrion)chrom(0) (**39**)

2.2.1 Dehydratisierung durch azeotrope Trocknung mit Chlorbenzol



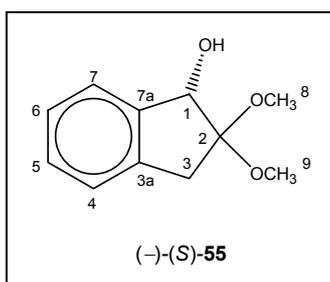
300 mg (0.96 mmol) Tricarbonyl(η^6 -ninhydrin)chrom(0) (**38**) werden in 30 mL Chlorbenzol gelöst und 45 min bei 130 °C gerührt. Dabei erfolgt ein Farbwechsel von braun nach violett. Das Chlorbenzol wird im Hochvakuum bei 80 °C in eine Kühlfalle kondensiert. Man erhält 280 mg (0.95 mmol, ca. 99 %) Tricarbonyl(η^6 -indantrion)chrom(0) (**39**) als violetten Feststoff. Smp. 192°C (Zers.). Aufgrund schlechter Löslichkeit konnte bis jetzt kein NMR-Spektrum gemessen werden.

39: IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3078 cm^{-1} (w, arom. CH), 1976 (s, CrCO), 1904 (s, CrCO), 1712 (m, CO, Keton), 1609 (m), 1458 (s), 1403 (s), 1258 (s), 1145 (m), 1068 (s, C-O), 1012 (s, C-O), 894 (m), 793 (s), 709 (m).

3. Darstellung von enantiomerenreinem Tricarbonyl(η^6 -indan-1,2-dion)chrom(0) (35)

3.1 Transferhydrierung von 2,2-Dimethoxyindan-1-on (54) mit chiralen Ruthenium-Katalysatoren (nach Noyori)

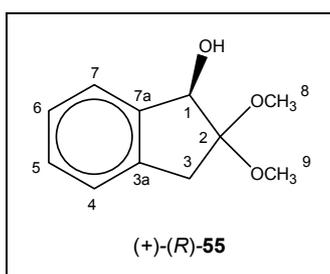
3.1.1 (-)-(S)-2,2-Dimethoxyindan-1-ol [(-)-(S)-55]



400 mg (2.1 mmol) 2,2-Dimethoxyindan-1-on (**54**) und 12 mg (17,9 μ mol, 0.85 mol%) (*S,S*)-**102** werden in 1 mL einer 5:2-Mischung aus Ameisensäure und Triethylamin suspendiert und 60 h bei 25 °C gerührt. Es werden 100 mL dest. Wasser zugefügt und es wird fünfmal mit je 50 mL TBME extrahiert. Nach dem Trocknen über Kaliumcarbonat wird das Lösungsmittel an einem Rotationsverdampfer abgezogen und das zurückbleibende Rohprodukt durch Säulenchromatographie (200 x 30 mm, Petrolether/TBME 5:1) gereinigt. 139 mg (0.71 mmol, 34%) (-)-(S)-2,2-Dimethoxyindan-1-ol [(-)-(S)- **55**], $[\alpha]_{20}^D = -20.1$ ($c=1$, CHCl_3), 82% *ee* (aus NMR-Shift mit $\text{Eu}(\text{hfc})_3$). Identifiziert durch Spektrenvergleich mit dem Racemat.^[16,17]

\Rightarrow GC : 8.488 min (Standard)

3.1.2 (+)-(R)-2,2-Dimethoxyindan-1-ol [(+)-(R)- 55]

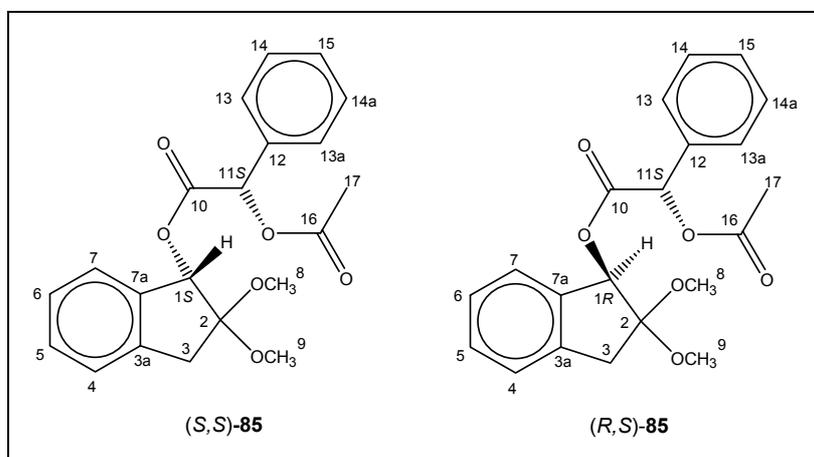


400 mg (2.1 mmol) 2,2-Dimethoxyindan-1-on (**54**), 39 mg (63 μmol , 3 mol%) (*R,R*)-**103**, und 6 mg (0.1 mmol, 5 mol%) Kaliumhydroxid werden in 10 mL 2-Propanol gelöst und 60 h bei 25 °C gerührt. Es werden 100 mL dest. Wasser zugefügt und es wird fünfmal mit je 50 ml TBME extrahiert. Nach dem Trocknen über Kaliumcarbonat wird das Lösungsmittel an einem Rotationsverdampfer abgezogen und das zurückbleibende Rohprodukt durch Säulenchromatographie (200 x 30 mm, Petrolether/TBME 5:1) gereinigt. 110 mg (0.57 mmol, 27%) (+)-(*R*)-2,2-Dimethoxyindan-1-ol [(+)-(*R*)-**55**], $[\alpha]_{20}^D = +20.8$ ($c=1$, CHCl_3), 84.5 % *ee* (aus GC des Acetylmandelsäureesters). Identifiziert durch Spektrenvergleich mit dem Racemat.^[16,17]

=> GC : 8.488 min (Standard)

3.2 Racematspaltung von 2,2-Dimethoxyindan-1-ol (**55**) durch Veresterung mit (*S*)-*O*-Acetylmandelsäure und anschließende Komplexierung

3.2.1 2,2-Dimethoxy-1-indanol-[(*S*)-*O*-acetyl-mandelsäureester] [*S,S*]-**85** und (*R,S*)-**85** (Racematspaltung)



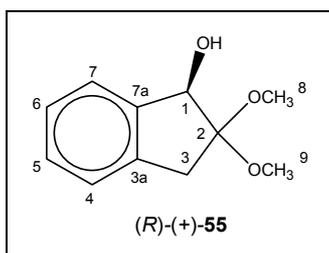
Man löst 1.34 g (6.9 mmol) 2,2-Dimethoxyindan-1-ol (rac-**55**), 1.34 g (6.9 mmol) (*S*)-*O*-Acetylmandelsäure [(*S*)-**59**], 1.444 g (7.0 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid („DCC“) und 84 mg (0.69 mmol) Dimethylaminopyridin („DMAP“) in 50 mL Dichlormethan. Es wird erst 1h bei 0 °C, dann 16 h bei 25 °C gerührt. Man filtriert den gebildeten Dicyclohexylharnstoff ab und wäscht das Filtrat mit 100 ml ges. Natriumhydrogencarbonat-Lsg. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wird das zurückbleibende Rohprodukt durch Säulenchromatographie (500 x 30 mm,

Petrolether/TBME 10:1) gereinigt. I: 0.745 g (2.0 mmol, 29 %) (*S,S*)-**197**, *de* = 99.3% (GC) als farblosen Feststoff ; II: 1.041 g (2.8 mmol, 41 %) (*R,S*)-**107**, *de* = 99.4% (GC) als farblosen Feststoff ; III: 0.741 g (2.0 mmol, 29%) Mischfraktion aus I und II (➔ Gesamtausbeute Veresterung : 99%).

(*S,S*)-**107**: ¹H-NMR (400.1 MHz, TMS, CDCl₃): δ = 2.21 (s, 3H, 17-H), 2.86 (s, 3H, 8-H o. 9-H), 3.06 (d, 2H, 3-H), 3.15 (s, 3H, 8-H o. 9-H), 5.93 (s, 1H, 1-H), 6.06 (s, 1H, 11-H), 7.18 – 7.491 (m, 9H, arom. H): δ = ³J_{4,5}. - MS (70 eV, 70°C): *m/z* (%) = 373 (3) [M⁺+3], 372 (5) [M⁺+2], 371 (24) [M⁺+1], 370 (100) [M⁺], 339 (6), 279 (3), 219 (3), 193 (62), 177 (26), 161 (50), 131 (8), 107 (22), 91 (7), 77 (9). - GC (Standard) : 13.844 min.

(*R,S*)-**107**: ¹H-NMR (400.1 MHz, TMS, CDCl₃): δ = 2.09 (s, 3H, 17-H), 3.08 – 3.22 (dd, 2H, 3-H), 3.25 (s, 3H, 8-H o. 9-H), 3.30 (s, 3H, 8-H o. 9-H), 5.91 (s, 1H, 1-H), 6.02 (s, 1H, 11-H), 7.07 – 7.47 (m, 9H, arom. H). - MS (70 eV, 76°C): *m/z* (%) = 373 (3) [M⁺+3], 372 (5) [M⁺+2], 371 (24) [M⁺+1], 370 (100) [M⁺], 339 (6), 279 (3), 219 (3), 193 (62), 177 (26), 161 (50), 131 (8), 107 (22), 91 (7), 77 (9). - GC (Standard) : 13.684 min.

3.2.2 (+)-(*R*)-2,2-Dimethoxyindan-1-ol [(*R*)-(+)-**55**]



4.0 g (10.8 mmol) (*R,S*)-**107** (*de* = 99.4%) und 14.9 g (108 mmol) Kaliumcarbonat werden in 100 mL einer 2:1-Mischung aus Methanol und dest. Wasser suspendiert. Diese Mischung wird 16 h bei 25 °C gerührt. Es werden 200 mL Wasser zugefügt und die wässrige Phase fünfmal mit je 100 ml TBME extrahiert. Nach Trocknung über Kaliumcarbonat und entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird das zurückbleibende Rohprodukt durch Säulenchromatographie (200 x 30 mm, Petrolether/TBME 5:1) gereinigt. 2.07 g (10.7 mmol, 99 %) (+)-(*R*)-2,2-

Dimethoxyindan-1-ol [(+)-(*R*)-**55**], 99.4 % *ee*, $[\alpha]_{20}^D = +24.5$ ($c=1$, CHCl_3).
 Identifiziert durch Spektrenvergleich mit dem Racemat.^[16,17]

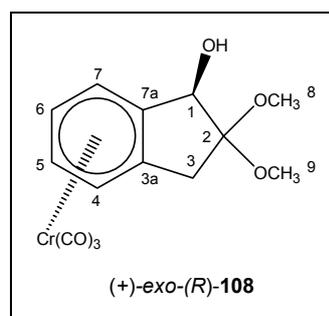
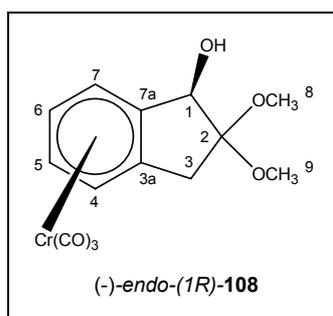
(+)-(*R*)-**55**: GC : 8.488 min (Standard)

- Der Versuch wurde analog mit dem *S*-Enantiomer durchgeführt :

99.3% *ee*, $[\alpha]_{20}^D = -24.5$ ($c=1$, CHCl_3)

3.3 Darstellung von Tricarbonyl(η^6 -2,2-dimethoxyindan-1*R*-ol)chrom(0)

3.3.1 Tricarbonyl(η^6 -2,2-dimethoxyindan-1*R*-ol)chrom(0) (**108**)



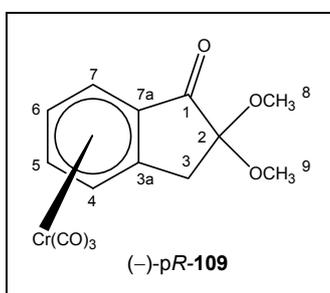
1.95 g (10.1 mmol) (+)-(*R*)-2,2-Dimethoxyindan-1-ol [(*R*)-(+)-**55**], 99.4% *ee* (GC) und 3.3 g (15 mmol) Chromhexacarbonyl werden in 50 mL Dibutylether, 50 mL Heptan und 2 mL Tetrahydrofuran gelöst. Unter einem leichten Argonstrom wird 20h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die teilweise grüne Reaktionsmischung über eine Fritte mit Kieselgel filtriert. Nach Kondensation des Lösungsmittels in eine Kühlfalle wird das zurückbleibende Rohprodukt durch Säulenchromatographie (200 x 30 mm, Petrolether/TBME 4:1, dann TBME) gereinigt. I: 2.033 g (6.2 mmol, 61 %) (-)-*endo*-Tricarbonyl(η^6 -2,2-dimethoxyindan-1*R*-ol)chrom(0) [(-)-*endo*-(1*R*)-**108**] als hellgelber Feststoff. [*de* > 95%, 99.4% *ee*, $[\alpha]_{20}^D = -6.1$ ($c=0.25$, THF), Smp. 161°C] ; II: 0.167 g (0.51 mmol, 5 %) (+)-*exo*-Tricarbonyl(η^6 -2,2-dimethoxyindan-1*R*-ol)chrom(0) [(+)-*exo*-(1*R*)-**108**] als hellgelber Feststoff. [*de* > 95%, 99.4% *ee*, $[\alpha]_{20}^D = +48.6$ ($c=0.25$, THF), Smp. 135°C]. Identifiziert durch Spektrenvergleich mit dem Racemat.^[16,17]

(-)-endo-(R)-75: C₁₄H₁₄CrO₆: ber. C 50.93 H 4.24, gem. C 50.77 H 4.11.

Kristallstrukturanalyse von (-)-endo-(1R)-108:

C₁₄H₁₄CrO₆, Molekulargewicht 330.25, Temperatur 300(2) K, Wellenlänge 0.71073 Å, Kristallsystem monoklinisch, Raumgruppe P 21, a = 8.815(2) Å α = 90°, b = 7.1400(10) Å β = 108.02(2)°, c = 11.595(2) Å γ = 90°, Volumen 694.0(2) Å³ Z = 2, d_{kal} = 1.580 Mg/m⁻³, Absorptionskoeffizient 0.849 mm⁻¹, F(000) = 340, Kristallgröße = 0.52 x 0.24 x 0.22 mm, Diffraktometer : Stoe IPDS area detector diffractometer, θ-range = 2.43° bis 26.14°, Index-Bereiche -10<=h<=10, -8<=k<=8, -14<=l<=14, Reflections collected / unique 6155 / 2685 [R(int) = 0.0363], Vollständigkeit der Daten (θ = 26.1) 99.7%, Absorptionkorrektur keine, keine Korrektur der Extinktion, Verfeinerungsmethode: kleinste Fehlerquadrate F², Qualität F² = 1.109, R-Indices: [I>2σ(I)] R₁ = 0.0257, wR₂ = 0.0541, R-Indices (alle Daten): R₁ = 0.0324, wR₂ = 0.0551, Raster-elektronendichte: -0.152 e Å³

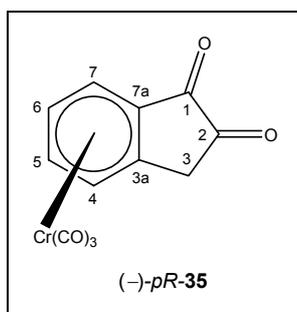
3.3.2 (-)-Tricarbonyl(η⁶-2,2-dimethoxyindan-1-on)chrom(0) [(-)-pR-109]



1.50 g (4.5 mmol) (-)-endo-Tricarbonyl(η⁶-2,2-dimethoxyindan-1R-ol)chrom(0) [(-)-endo-(1R)-108] [99.4 % ee, [α]₂₀^D = -6.1 (c=0.25, THF)] werden bei 25 °C mit 12 mL DMSO und 9 mL Acetanhydrid versetzt. Die Reaktionslösung wird 15 h gerührt, wobei sie sich dunkelrot verfärbt. Nach Hydrolyse mit 200 mL Wasser wird dreimal mit 50 mL TBME extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden je dreimal mit 30 mL ges. Natriumhydrogencarbonat sowie ges. Natriumchloridlg. gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat, Filtration über eine Schutzgasfritte und Abkondensieren des Lösungsmittels in eine Kühlfalle wird das zurückbleibende Rohprodukt durch Säulenchromatographie (200 x 30 mm, Petrolether/TBME 1:1) gereinigt. 1.122 g (3.42 mmol, 76 %) (-)-(pR)-Tricarbonyl(η⁶-2,2-dimethoxyindan-1-

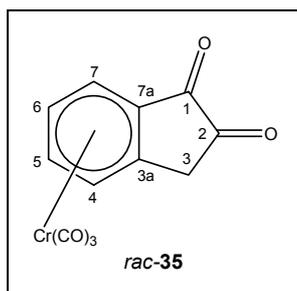
on)chrom(0) [(–)-pR-109] als roter Feststoff. [99.4 % *ee*, $[\alpha]_{20}^D = -561.0$ ($c=0.05$, THF), Smp. 125°C]. Identifiziert durch Spektrenvergleich mit dem Racemat.^[16,17]

3.3.3 (–)-Tricarbonyl(η^6 -indan-1,2-dion)chrom(0) [(–)-pR-35]



1.0 g (3.0 mmol) (–)-(pR)-Tricarbonyl(η^6 -2,2-dimethoxyindan-1-on)chrom(0) [(–)-pR-109] [99.4 % *ee*, $[\alpha]_{20}^D = -561.0$ ($c=0.05$, THF)] und 1.476 g (4.5 mmol) Trityliumtetrafluoroborat werden in 50 mL wasserfreiem Dichlormethan gelöst und 3 h bei 25 °C gerührt. Nun wird mit 150 mL Wasser hydrolysiert und die wässrige Phase dreimal mit je 20 mL Dichlormethan extrahiert. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat, Filtration über eine Schutzgasfritte und Abkondensieren des Lösungsmittels in eine Kühlfalle wird das zurückbleibende Rohprodukt durch Säulenchromatographie (250 x 30 mm, Petrolether/TBME 1:1, dann TBME) gereinigt. 305 mg (1.1 mmol, 36 %) (–)-(pR)-Tricarbonyl(η^6 -indan-1,2-dion)chrom(0) [(–)-pR-35] als rotbrauner Feststoff. [99.4% *ee*, $[\alpha]_{20}^D = -36.0$ ($c=0.017$, THF), Smp. 132°C]. Identifiziert durch Spektrenvergleich mit dem Racemat.^[16,17]

3.3.4 Deacetalisierung von *rac*-109 mit Ameisensäure

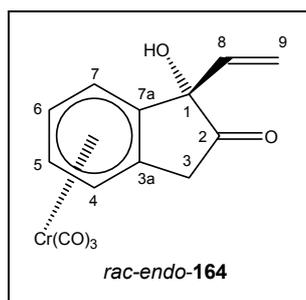


4.0 g (12.0 mmol) *rac*-Tricarbonyl(η^6 -2,2-dimethoxyindan-1-on)chrom(0) (*rac*-**109**) werden in 50 mL Ameisensäure gelöst und 1.5h bei 25 °C gerührt. Nun wird mit 200 mL Wasser hydrolysiert und die wässrige Phase dreimal mit je 20 mL Dichlormethan extrahiert. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat, Filtration über eine Schutzgasfritte und Abkondensieren des Lösungsmittels in eine Kühlfalle wird das zurückbleibende Rohprodukt durch Säulenchromatographie (250 x 30 mm, Petrolether/TBME 1:1, dann TBME) gereinigt. 1.860 g (6.6 mmol, 55 %) *rac*-Tricarbonyl(η^6 -indan-1,2-dion)chrom(0) (*rac*-**35**) als rotbrauner Feststoff, Smp. 127°C]. Identifiziert durch Spektrenvergleich.^[16,17]

4. Reaktionen von Tricarbonyl(η^6 -indan-1,2-dion)chrom(0) (35)

4.1 Versuche zur dianionischen Oxy-Cope-Umlagerung von Tricarbonyl(η^6 -indan-1,2-dion)chrom(0) durch Reaktion mit Vinylolithiumreagentien

4.1.1 *rac-endo*-Tricarbonyl(η^6 -1-vinylindan-1-ol-2-on)chrom(0) (*rac-endo*-164)

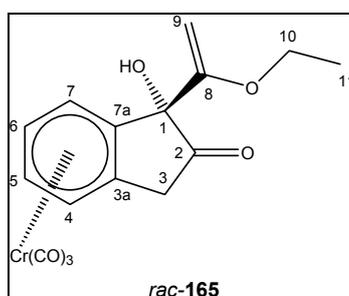


3.19 mL (3.19 mmol) 1.0M Vinylolithiumlösung in Diethylether werden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ in 10 mL THF gelöst und tropfenweise mit 150 mg (0.53 mmol) *rac*-Tricarbonyl(η^6 -indan-1,2-dion)chrom(0) (*rac*-35) in 20 mL einer 1:1-Mischung von Diethylether und THF versetzt. Es wird 4h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und über Nacht von $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufgetaut. Nun wird bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 20 mL einer ges. Ammoniumchloridlösung hydrolysiert und auf $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufgetaut. Es werden 10 ml Wasser zugesetzt und die wässrige Phase dreimal mit je 30 mL TBME extrahiert. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat, Filtration über eine Schutzgasfritte und Abkondensieren des Lösungsmittels in eine Kühlfalle wird das zurückbleibende Rohprodukt durch Säulenchromatographie (250 x 30 mm, Petrolether/TBME 3:1) gereinigt. 52 mg (0.17 mmol, 32%) *rac-endo*-Tricarbonyl(η^6 -1-vinylindan-1-ol-2-on)chrom(0) (*rac-endo*-164) als gelber Feststoff, Smp. $145\text{ }^{\circ}\text{C}$.

rac-endo-164: IR (ATR): $\tilde{\nu} = \text{cm}^{-1}$ 3451 (w, br, OH), 3018 (w, sp^2 -CH), 2986 (w, sp^3 -CH), 2921 (sp^3 -CH), 1963 (s, CO), 1865 (s, CO), 1765 (s, C=O, Keton), 1716 (m, C=O, Keton), 1633 (m), 1532 (m), 1439 (m), 1428 (m), 1382 (m), 1261 (m), 1050 (m, C-O), 819 (s), 667 (s), 633 (s). - $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton): $\delta = 3.39$ (d, $^2J_{\text{gem}} = -20.3$ Hz, 1H, *endo*-3-H o. *exo*-3-H), 3.83 (d, $^2J_{\text{gem}} = -20.3$ Hz, 1H, *endo*-3-H o. *exo*-3-H), 5.05 (s, 1H, OH), 5.12 – 5.95 (m, 7H, 4-H, 5-H, 6-H, 7-H, 8-H, 9-H). - MS (70 eV, $90\text{ }^{\circ}\text{C}$): m/z (%) = 310 (16) $[\text{M}^+]$, 282 (20) $[\text{M}^+-\text{CO}]$, 254 (40) $[\text{M}^+-2\text{xCO}]$, 226 (30)

[M⁺-3xCO], 174 (26) [M⁺-Cr(CO)₃], 149 (100), 132 (17), 115 (29), 91 (28), 77 (17), 53 (14), 52 (51).

4.1.2 *rac-endo*-Tricarbonyl(η^6 -1-(1-ethoxyvinyl)-indan-1-ol-2-on)chrom(0) (*rac*-165)



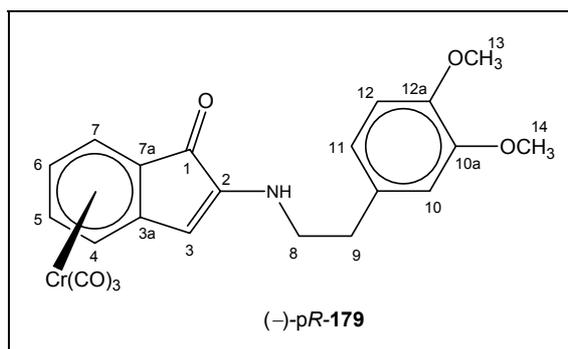
2.0 mL (3.19 mmol) einer 1.6M Lösung von *tert.*-Butyllithium in Pentan werden bei -78 °C zu einer Lösung von 360 mg (5.0 mmol) Ethylvinylether in 10 mL THF zugegeben und die Lösung langsam auf -5 °C aufgetaut. Es wird noch 45 min. bei dieser Temperatur gerührt, wobei die Farbe der Lösung von gelb nach farblos umschlägt. Die Lösung wird bei -78 °C tropfenweise mit 150 mg (0.53 mmol) *rac*-Tricarbonyl(η^6 -indan-1,2-dion)chrom(0) (*rac*-35) in 20 mL einer 1:1-Mischung von Diethylether und THF versetzt. Es wird 4h bei -78 °C gerührt und über Nacht von -78 °C auf 25 °C aufgetaut. Nun wird bei -78 °C mit 20 mL einer ges. Ammoniumchloridlösung hydrolysiert und auf 25 °C aufgetaut.. Es werden 10 ml Wasser zugesetzt und die wässrige Phase dreimal mit je 30 mL TBME extrahiert. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat, Filtration über eine Schutzgasfritte und Abkondensieren des Lösungsmittels in eine Kühlfalle wird das zurückbleibende Rohprodukt durch Säulenchromatographie (250 x 30 mm, Petrolether/TBME 4:1) gereinigt. 79 mg (0.22 mmol, 42%) *rac-endo*-Tricarbonyl(η^6 -1-(1-ethoxyvinyl)-indan-1-ol-2-on)chrom(0) (*rac*-165) als gelboranges viskoses Öl.

rac-165: IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3416 cm⁻¹ (w, br, OH), 3015 (w, sp²-CH), 2980 (w, sp³-CH), 2932 (sp³-CH), 1959 (s, CrCO), 1857 (s, CrCO), 1767 (s, C=O, Keton), 1713 (m, C=O, Keton), 1631 (m), 1537 (m), 1444 (m), 1428 (m), 1382 (m), 1261 (m), 1091 (s, C-O), 1050 (s, C-O), 819 (s), 661 (s), 623 (s). - ¹H-NMR (200 MHz, [D₆]-Aceton): δ = 1.15 (t, ³J_{11,10} = 7.0 Hz, 3H, 1-H1), 3.29 (d, ²J_{gem} = -20.5 Hz, 1H, *endo*-3-H o. *exo*-3-H) 3.70 (m, ³J_{10,11} = 7.0 Hz, 2H, 1-H0), 3.83 (d, ²J_{gem} = -20.5 Hz, 1H, *endo*-3-H o. *exo*-3-H),

4.20 (d, $^2J_{\text{gem}} = 2.9$ Hz, 1H, 9-H), 4.60 (d, $^2J_{\text{gem}} = 2.9$ Hz, 1H, 9-H), 5.43 (m, 1H, 4-H o. 5-H o. 6-H o. 7-H), 5.60 (s, 1H, OH), 5.67 (m, 1H, 4-H o. 5-H o. 6-H o. 7-H), 5.75 – 5.90 (m, 2H, 4-H o. 5-H o. 6-H o. 7-H). - MS (70 eV, 120°C): m/z (%) = 356 (24) $[M^+ - 2]$, 354 (43) $[M^+]$, 298 (22) $[M^+ - 2 \times \text{CO}]$, 270 (40) $[M^+ - 3 \times \text{CO}]$, 252 (14), 226 (30), 218 (30) $[M^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3]$, 208 (100), 191 (26), 172 (17), 149 (25), 132 (17), 115 (29), 91 (28), 77 (17), 53 (16), 51 (55).

4.2 Synthese von Spirobenzylisochinolin-Komplexen : Ein Weg zu enantiomerenreinen Spirobenzylisochinolin-Alkaloiden

4.2.1 (–)-pR-Tricarbonyl{ η^6 -2-[2-(3,4-dimethoxyphenyl)-ethylamino]inden-1-on}chrom(0) [(–)-pR-179]

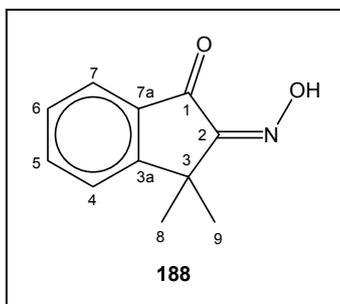


150 mg (0.53 mmol) *rac*-Tricarbonyl(η^6 -indan-1,2-dion)chrom(0) (**37**) und mg (mmol) 2-(3,4-Dimethoxyphenyl)-ethylamin (**178**) werden in 10 mL THF gelöst und mit 10 mL 10%iger Salzsäure versetzt. Während der 16 h Reaktionszeit färbt sich die anfangs braune Reaktionslösung tiefviolett. Es werden 100 mL Wasser zugesetzt und die wässrige Phase dreimal mit je 30 mL TBME extrahiert. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat, Filtration über eine Schutzgasfritte und Abkondensieren des Lösungsmittels in eine Kühlfalle wird das zurückbleibende Rohprodukt durch Säulenchromatographie (250 x 30 mm, Petrolether/TBME 1:1) gereinigt. 61 mg (0.14 mmol, 26 %) (–)-pR-Tricarbonyl{ η^6 -2-[2-(3,4-dimethoxyphenyl)-ethylamino]inden-1-on}chrom(0) [(–)-pR-179] als violetten Feststoff, Smp. 155°C (Zers.).

(-)-pR-179: IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3351 \text{ cm}^{-1}$ (w-m, br, NH), 3083 (w, $\text{sp}^2\text{-CH}$), 2961 (m, $\text{sp}^3\text{-CH}$), 2929 (m, $\text{sp}^3\text{-CH}$), 2837 (m, $\text{sp}^3\text{-CH}$), 1958 (s, CrCO), 1872 (s, CrCO), 1695 (s, C=O, Keton), 1615 (s=), 1541 (m), 1514 (s), 1418 (m), 1259 (s), 1235 (s), 1139 (s), 1082 (s, C-O), 1024 (s, C-O), 801 (s), 782 (s), 762 (m). - $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.81$ (t, 2H, 9-H), 3.31 (m, 2H, 8-H), 3.87 (s, 6H, 13-H, 14-H), 4.67 (t, 1H, NH), 5.05 – 5.17 (m, 2H, arom. CH), 5.28 (s, 1H, 3-H), 5.75 (m, 1H, arom. CH), 6.08 (d, 1H, arom. CH), 6.66 – 6.76 (m, 2H, 10-H o. 11-H, 12-H), 6.82 (d, 1H, 10-H o. 11-H) - $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , APT/BB/HMQC) : $\delta = 34.7$ (+, C-9), 45.8 (+, C-8), 56.3 (–, C-13 o. C-14), 56.4 (–, C-13 o. C-14), 84.4 (–, arom. CH), 84.6 (–, arom. CH), 86.5 (+, C-3a), 91.9 (–, arom. CH), 94.3 (–, arom. CH), 97.9 (–, C-3), 112.1 (–, C-10 o. C-11), 112.5 (–, C-10 o. C-11), 121.1 (–, C-12), 129.3 (+, C-7a), 131.4 (+, C-9a), 144.9 (+, C-2), 148.4 (+, C-10a o. C-12a), 149.6 (+, C-10a o. C-12a), 190.3 (+, C-1), 232.7 (+, CrCO). - MS (EI+): m/z (%) = 361 (5) [$\text{M}^+ - 3\text{xCO}$], 309 (14) [$\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3 = \text{Ligand}$], 293 (10), 279 (6), 220 (43), 167 (22), 158 (44), 149 (100), 108 (9), 80 (13), 71 (25), 52 (60) [Cr^{52}]. - $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{CrNO}_6$: ber. C 59.33 H 4.30 N 3.14 gef. C 59.55 H 4.99 N 2.49.

5. Darstellung von *rac*-Tricarbonyl(η^6 -3,3-dimethylindan-1,2-dion)chrom(0)

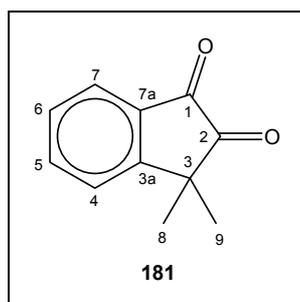
5.1 3,3-Dimethyl-indan-1-on-2-oxim (188)



38 g (0.237 mol) 3,3-Dimethylindan-1-on (**61**) werden in einem Becherglas mit 200 mL Methoxyethanol versetzt. Anschließend werden bei 0 °C 75 mL (2.42 mol; 10 eq.) konz. Salzsäure und 40 mL Butylnitrit zugegeben. Die Lösung verfärbt sich dabei orange. Die Reaktionsmischung wird zunächst 30 min. bei 0 °C, dann 1.5 h bei 25 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wird auf Eis gegossen, wobei sofort ein gelber Feststoff ausfällt. Der Niederschlag wird abfiltriert und zuerst mit 1000 mL Wasser, dann mit etwas Petrolether gewaschen. Man erhält 35.418 g (0.188 mol, 82%) 3,3-Dimethylindan-1-on-2-oxim (**188**) als beigen Feststoff, Smp. 145 °C (Lit. : 145-147 °C [63]).

188: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ = 1.68 (s, 6H, 8-H, 9-H), 7.45 (m, 6-H), 7.53 (m, 1H, 4-H), 7.71 (m, 1H, 5-H), 7.86 (m, 1H, 7-H)

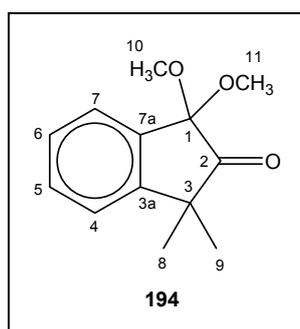
5.2 3,3-Dimethyl-1,2-indandion (181)



35.418 g (0.188 mol) 3,3-Dimethylindan-1-on-2-oxim (**188**) werden mit 107 mL (1.87 mol) Essigsäure, 40 mL (1.45 mol) 37% Formalin und 22 mL (0.712 mol) konz. HCl versetzt und 3h unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung verfärbt sich dabei dunkelrot. Es werden 100 mL Wasser zugegeben. Nachdem sich die Lösung auf 25 °C abgekühlt hat, fällt ein oranger Niederschlag aus. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Man erhält 26.448 g (0.152 mol, 81 %) 3,3-Dimethylindan-1,2-dion (**181**) als orangen Feststoff (Smp. 105 °C, Lit. 106-107 °C^[47]).

181: IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3064 \text{ cm}^{-1}$ (w, arom. H), 3017 (w, arom. H), 2972 (m, $\text{sp}^3\text{-CH}$), 2931 (w, $\text{sp}^3\text{-CH}$), 2866 (w, $\text{sp}^3\text{-CH}$), 1759 (m, C=O, Diketon), 1718 (s, C=O, Diketon), 1604 (s), 1576 (m), 1471 (m), 1327 (m), 1300 (m), 1228 (m), 1046 (m), 944 (m), 899 (m), 761 (s), 741 (m). - $^1\text{H-NMR}$ (400,1 MHz, TMS, CDCl_3): $\delta = 1.48$ (s, 6H, 8-H, 9-H), 7.51 (m, $^4J_{6,4} = 1.0 \text{ Hz}$, $^3J_{6,5} = ^3J_{6,7} = 7.7 \text{ Hz}$, 1H, 6-H), 7.61 (m, $^4J_{4,6} = 1.0 \text{ Hz}$, $^3J_{4,5} = 7.8 \text{ Hz}$, $^5J_{4,7} = 0.8 \text{ Hz}$, 1H, 4-H), 7.80 (m, $^4J_{5,7} = 1.3 \text{ Hz}$, $^3J_{5,4} = 7.8 \text{ Hz}$, $^3J_{5,6} = 7.7 \text{ Hz}$, 1H, 5-H), 7.90 (m, $^4J_{7,5} = 1.3 \text{ Hz}$, $^3J_{7,6} = 7.7 \text{ Hz}$, $^3J_{7,4} = 0.8 \text{ Hz}$, 1H, 7-H). - $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, TMS, CDCl_3 , APT) : $\delta = 25.4$ (-, C-8, C-9), 43.5 (+, C-3), 124.9 (-, 2xC, C-4 o. C-6 o. C-7), 128.4 (-, 2xC, C-4 o. C-6 o. C-7), 134.6 (+, C-3a), 138.2 (-, C-5), 157.3 (+, C-7a), 187.6 (+, C-1), 205.6 (+, C-2).

5.3 1,1-Dimethoxy-3,3-dimethylindan-2-on (**194**)

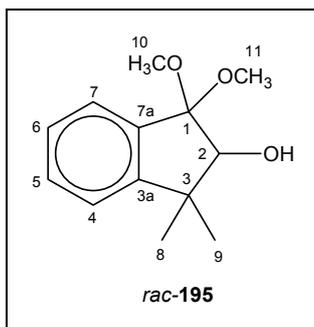


3.553 g (20.4 mmol) 3,3-Dimethylindan-1,2-dion (**181**) werden in 25 mL Methanol und 10 mL 2,2-Dimethoxypropan gelöst. Dazu gibt man 20 mg *p*-Toluolsulfonsäure. Es wird 20h unter Rückfluß erhitzt und nach dem Abkühlen das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das zurückbleibende Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie (250 x 30 mm, Petrolether/TBME 5:1) gereinigt. 3.521 g (16

mmol, 78%) 1,1-Dimethoxy-3,3-dimethylindan-2-on (**194**) als farblosen Feststoff, Smp. 76 °C.

194: IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2970 cm^{-1} (m, $\text{sp}^3\text{-C}$), 2945 (w, $\text{sp}^3\text{-C}$), 2863 (w, $\text{sp}^3\text{-C}$), 2840 (w, $\text{sp}^3\text{-C}$), 1754 (s, C=O, Keton), 1605 (m), 1576 (w), 1460 (m), 1384 (m), 1272 (m), 1209 (m), 1144 (m), 1062 (s), 1046 (s), 1019 (s), 973 (s), 945 (s), 881 (m), 764 (s), 693 (m), - $^1\text{H-NMR}$ (400,1 MHz, TMS, CDCl_3): δ = 1.38 (s, 6H, 8-H, 9-H), 3.46 (s, 6H, 1-HO, 1-H1), 7.34 (m, 1H, 4-H), 7.37 (m, 1H, 6-H), 7.46 (m, 1H, 5-H), 7.52 (m, 1H, 7-H). - $^{13}\text{C-NMR}$ (100,6 MHz, TMS, CDCl_3 , APT) : δ = 25,8 (-, C-8, C-9), 46.8 (+, C-3), 51.1 (-, C-10, C-11), 99.3 (+, C-1), 123.3 (-, C-4 o. C-5 o. C-6 o. C-7), 125.1 (-, C-4 o. C-5 o. C-6 o. C-7), 127.4 (-, C-4 o. C-5 o. C-6 o. C-7), 130.7 (-, C-4 o. C-5 o. C-6 o. C-7), 135.4 (+, C-7a), 147.4 (+, C-3a), 214.1 (+, C-2). - MS (70 eV, 25°C): m/z (%) = 220 (3) [M^+], 192 (90) [$\text{M}^+\text{-CO}$], 189 (51) [$\text{M}^+\text{-OCH}_3$], 174 (71) [189- CH_3], 161 (13), 146 (90), 145 (100), 131 (89), 117 (89), 115 (59), 103 (64), 91 (43), 77 (40). - HRMS ($\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3$): ber. 220.1099, gef. 220.1097 ; $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3$: ber. C 70.93 H 7.24 gef. C 72.41 H 6.24.

5.4 *rac*-1,1-Dimethoxy-3,3-dimethyl-2-indanol (*rac*-195)

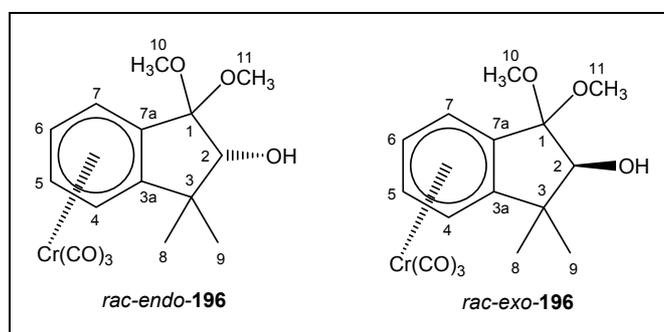


2.50 g (11.4 mmol) 1,1-Dimethoxy-3,3-dimethylindan-2-on (**194**) und 0.647 g (17.1 mmol) Natriumborhydrid werden in 50 mL Ethanol 16 h bei 25 °C gerührt, Nach Hydrolyse mit 200 mL Wasser wird die wässrige Phase achtmal mit je 50 mL TBME extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit je 50 mL ges. Natriumhydrogencarbonatlsg. gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das zurückbleibende Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie (250 x 30 mm, Petrolether/TBME 4:1) gereinigt. 2.47 g

(11.1 mmol, 98%) *rac*-1,1-Dimethoxy-3,3-dimethyl-2-indanol (*rac*-**195**) als farbloses viskoses Öl.

rac-**195**: IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3546 \text{ cm}^{-1}$ (m, OH), 3077 (w, Ar-CH), 2956 (m, sp^3 -CH), 2940 (m, sp^3 -CH), 2833 (w, sp^3 -CH), 1609 (w), 1462 (m), 1397 (m), 1310 (m), 1246 (m), 1206 (m), 1153 (m), 1066 (s, Acetal C-O), 1026 (s, Acetal C-O), 1010 (s, C-O), 979 (s), 804 (w), 763 (s), 718 (s). - $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, TMS, CDCl_3): $\delta = 1.12$ (s, 3H, 8-H o. 9-H), 1.36 (s, 3H, 8-H o. 9-H), 2.91 (d, $^3J_{\text{OH},2} = 10.8 \text{ Hz}$, 1H, OH), 3.30 (s, 3H, 10-H o. 11-H), 3.50 (s, 3H, 10-H o. 11-H), 4.01 (d, $^3J_{2,\text{OH}} = 10.8 \text{ Hz}$, 1H, 2-H), 7.23 (m, $^4J_{4,6} = 1.1 \text{ Hz}$, $^3J_{4,5} = 7.5 \text{ Hz}$, $^5J_{4,7} = 0.8 \text{ Hz}$, 1H, 4-H), 7.25 (m, $^4J_{6,4} = 1.1 \text{ Hz}$, $^3J_{6,7} = 7.5 \text{ Hz}$, $^3J_{6,5} = 7.4 \text{ Hz}$, 1H, 6-H), 7.31 (m, $^4J_{5,7} = 1.4 \text{ Hz}$, $^3J_{5,4} = 7.5$, $^3J_{5,6} = 7.4 \text{ Hz}$, 1H, 5-H), 7.40 (m, $^4J_{7,5} = 1.4 \text{ Hz}$, $^3J_{7,6} = 7.5 \text{ Hz}$, $^5J_{7,4} = 0.8 \text{ Hz}$, 1H, 7-H). - $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, TMS, CDCl_3 , APT)/(C,H-COSY) : $\delta = 24.1$ (-, C-8 o. C-9), (-, C-8 o. C-9), 44.2 (+, C-3), 48.9 (-, C-10 o. C-11), 50.7 (-, C-10 o. C-11), 84.5 (-, C-2), 104.0 (+, C-1), 123.1 (-, C-4), 124.9 (-, C-6), 126.4 (-, C-5), 129.91 (-, C-7), 136.5 (C-7a), 149.5 (C-3a). - MS (70 eV, 25°C): m/z (%) = 224 (3) [$\text{M}^+ + 2$], 223 (20) [$\text{M}^+ + 1$], 222 (40) [M^+], 221 (2) [$\text{M}^+ - 1$], 207 (6) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 205 (13) [$\text{M}^+ - \text{OH}$], 191 (71) [$\text{M}^+ - \text{OCH}_3$], 175 (75), 159 (82), 147 (30), 131 (100), 115 (46), 105 (30), 103 (30), 91 (40), 77 (28). - HRMS ($\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3$): ber. 222.1256, gef. 222.1256.

5.5 *rac*-Tricarbonyl(η^6 -1,1-dimethoxy-3,3-dimethyl-2-indanol)chrom(0) (*rac*-**196**)



2.0 g (9.0 mmol) *rac*-1,1-Dimethoxy-3,3-dimethyl-2-indanol (*rac*-**195**) und 2.6 g (11.8 mmol) Chromhexacarbonyl werden in 80 mL Dibutylether und 8 mL THF gelöst und 20 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird über eine Schutzgasfritte mit

Kieselgel abfiltriert und das Lösungsmittel abkondensiert. Das zurückbleibende Rohprodukt durch Säulenchromatographie (200 x 30 mm, Petrolether/TBME 3:1) gereinigt. 1.10 g (3.1 mmol, 34 %) *rac*-Tricarbonyl(η^6 -1,1-dimethoxy-3,3-dimethyl-2-indanol)chrom(0) (*rac*-**196**) als hellgelben Feststoff. [5:1 Diastereomerenmischung], Smp. 135 °C (Zers.).

rac-exo-**196** : IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3560 cm^{-1} (w, OH), 2974 (w, sp^3 -CH), 2946 (w, sp^3 -CH), 2838 (w, sp^3 -CH), 1957 (s, CO), 1893 (s, CO), 1858 (s, CO), 1537 (m), 1468 (m), 1443 (m), 1382 (m), 1278 (m), 1205 (m), 1055 (s, Acetal C-O), 1030 (s, Acetal C-O), 983 (s), 837 (m), 825 (m), 720 (m), 664 (s), 623 (s). - $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton): δ = 1.16 (s, 3H, 8-H o. 9-H), 1.38 (s, 3H, 8-H o. 9-H), 3.32 (s, 3H, 1-H0 o. 1-H1), 3.48 (s, 3H, 1-H0 o. 1-H1), 3.78 (d, $^3J_{\text{OH},2} = 10.7$ Hz, 1H, OH), 4.04 (d, $^3J_{2,\text{OH}} = 10.7$ Hz, 1H, 2-H), 5.43 - 5.79 (m, ABCD-System, 4H, 4-H, 5-H, 6-H, 7-H). - $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton, APT)/(C,H-COSY) : δ = 23.9 (–, C-8 o. C-9), 25.2 (–, C-8 o. C-9), 42.7 (+, C-3), 47.9 (–, C-10 o. C-11), 50.2 (–, C-10 o. C-11), 82.2 (–, C-2), 87.4 (–, C-4 o. C-5 o. C-6 o. C-7), 88.8 (–, C-4 o. C-5 o. C-6 o. C-7), 91.9 (–, C-4 o. C-5 o. C-6 o. C-7), 93.4 (–, C-4 o. C-5 o. C-6 o. C-7), 102.2 (+, C-1), 111.0 (+, C-7a), 121.2 (+, C-3a), 233.2 [+ , Cr(CO)]. - MS (70 eV, 80°C): m/z (%) = 360 (7) $[\text{M}^+ + 2]$, 358 (23) $[\text{M}^+]$, 327 (12) $[\text{M}^+ - \text{OCH}_3]$, 302 (12) $[\text{M}^+ - 2 \times \text{CO}]$, 274 (25) $[\text{M}^+ - 3 \times \text{CO}]$, 242 (42), 222 (14) $[\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3]$, 212 (37), 191 (34), 176 (97), 161 (100), 147 (23), 131 (67), 115 (44), 91 (42), 77 (30), 52 (20) $[\text{Cr}^{52}]$. - HRMS ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{CrO}_6$): ber. 354.0508, gef. 358.0516 - $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{CrO}_6$: ber. C 53.63 H 5.06, gef. C 53.49 H 4.89.

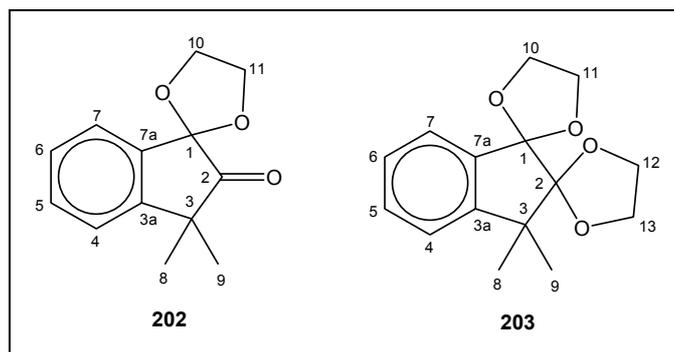
Kristallstrukturanalyse von *rac-exo*-**196**:

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{CrO}_6$, Molekulargewicht 358.30, Temperatur 300(2) K, Wellenlänge 0.71073 Å, Kristallsystem triklinisch, Raumgruppe P $\bar{1}$, $a = 7.294(2)$ Å $\alpha = 94.73(3)^\circ$, $b = 7.515(2)$ Å $\beta = 93.97(3)^\circ$, $c = 16.631(4)$ Å $\gamma = 115.79(3)^\circ$, Volumen 812.3(3) Å³ $Z = 2$, $d_{\text{kal}} = 1.465$ Mg/m³, Absorptionskoeffizient 0.731 mm⁻¹, $F(000) = 372$, Kristallgröße = 0.52 x 0.48 x 0.37 mm, Diffraktometer : Stoe IPDS area detector diffractometer, θ -range = 2.47° bis 25.89°, Index-Bereiche $-8 \leq h \leq 8$, $-9 \leq k \leq 9$, $-20 \leq l \leq 20$, Reflections collected / unique 11489 / 2931 [$R(\text{int}) = 0.0255$], Vollständigkeit der Daten ($\theta = 25.9$) 93.1%, Absorptionkorrektur keine, keine Korrektur der Extinktion, Verfeinerungsmethode: kleinste Fehlerquadrate F^2 , Qualität $F^2 = 1.181$, R-Indices:

[I>2 σ (I)] $R_1 = 0.0314$, $wR_2 = 0.0859$, R-Indices (alle Daten): $R_1 = 0.0360$, $wR_2 = 0.0874$, Raster-elektronendichte: $-0.207 \text{ e } \text{\AA}^3$

rac-endo-196 : $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton): $\delta = 1.29$ (s, 3H, 8-H o. 9-H), 1.43 (s, 3H, 8-H o. 9-H), 2.98 (d, $^3J_{\text{OH},2} = 7.9 \text{ Hz}$, 1H, OH), 3.45 (s, 3H, 1-H0 o. 1-H1), 3.69 (d, $^3J_{2,\text{OH}} = 7.9 \text{ Hz}$, 1H, 2-H), 5.08-5.44 (m, ABCD-System, 4H, 4-H, 5-H, 6-H, 7-H). - $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton, APT)/(C,H-COSY) : $\delta = 21.3$ (-, C-8 o. C-9), 28.6 (-, C-8 o. C-9), 44.7 (+, C-3), 48.9 (-, C-10 o. C-11), 49.9 (-, C-10 o. C-11), 82.1 (-, C-2), 88.0 (-, C-4 o. C-5 o. C-6 o. C-7), 88.5 (-, C-4 o. C-5 o. C-6 o. C-7), 92.3 (-, C-4 o. C-5 o. C-6 o. C-7), 93.4 (-, C-4 o. C-5 o. C-6 o. C-7), 102.6 (+, C-1), 108.9 (+, C-7a), 122.5 (+, C-3a), 232.9 [+ , Cr(CO)].

5.6 1-Ethylendioxy-3,3-dimethylindan-2-on (**202**) und 1,2-Bis(ethylendioxy)-3,3-dimethylindan (**203**)



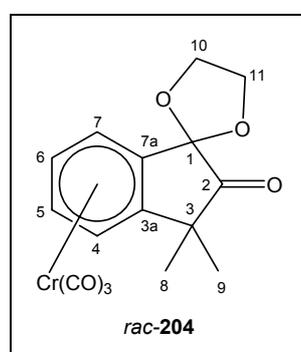
20.0 g (115.0 mmol) 3,3-Dimethylindan-1,2-dion (**181**), 21.390 g (345.0 mmol) Ethandiol und 200 mg *p*-TSA werden in 350 mL Benzol gelöst und in einem Wasserabscheider 48 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der zurückbleibende orange-braune Feststoff wird durch Säulenchromatographie (300 x 35 mm, TBME/Petrolether 4:1 dann 2:1) gereinigt. I: 18.050 g (82.8 mmol, 72 %) 1-Ethylendioxy-3,3-dimethylindan-2-on (**202**) als farblosen Feststoff, Smp. 81 °C ; II: 1.205 g (4.6 mmol, 4 %) 1,2-Bis(ethylendioxy)-3,3-dimethylindan (**203**) als farblosen Feststoff, Smp. 94 °C.

202 : IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2971 \text{ cm}^{-1}$ (m, $\text{sp}^3\text{-C}$), 2932 (w, $\text{sp}^3\text{-C}$), 2899 (w, $\text{sp}^3\text{-C}$), 2869 (w, $\text{sp}^3\text{-C}$), 1752 (s, C=O, Keton), 1612 (m), 1482 (w), 1466 (m), 1383 (w), 1362 (w), 1313 (s), 1193 (m), 1153 (m), 1046 (s, Acetal C-O), 1019 (s, Acetal C-O), 983 (s), 958 (s),

941 (s), 893 (s), 759 (s), 679 (m), 662 (m). - $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, TMS, CDCl_3): $\delta = 1.39$ (s, 6H, 8-H, 9-H), 4.26 - 4.47 (m, 4H, 10-H, 11-H), 7.31 (m, 1H, 4-H o. 7-H), 7.37 (m, 1H, 5-H o. 6-H), 7.47 (m, 1H, 5-H o. 6-H), 7.51 (m, 1H, 4-H o. 7-H). - $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, TMS, CDCl_3 , APT) : $\delta = 25.9$ (-, C-8, C-9), 45.9 (+, C-3), 66.1 (+, C-10, C-11), 104.1 (+, C-1), 122.9 (-, C-4 o. C-5 o. C-6 o. C-7), 125.0 (-, C-4 o. C-5 o. C-6 o. C-7), 128.1 (-, C-4 o. C-5 o. C-6 o. C-7), 131.7 (-, C-4 o. C-5 o. C-6 o. C-7), 134.5 (+, C-7a), 148.6 (+, C-3a), 217.2 (+, C-2). - MS (70 eV, 25°C): m/z (%) = 219 (2) [$\text{M}^+ + 1$], 218 (8) [M^+], 203 (2) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 190 (62) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 175 (3), 163 (28), 147 (100), 131 (15), 115 (28), 103 (14), 77 (7). - HRMS ($\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3$): ber. 218.0943, gef. 218.0944.

203 : IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3060$ (w, Ar-H), 3004 (w, Ar-H), 2962 cm^{-1} (m, $\text{sp}^3\text{-C}$), 2932 (m, $\text{sp}^3\text{-C}$), 2881 (m, $\text{sp}^3\text{-C}$), 2869 (w, $\text{sp}^3\text{-C}$), 1611 (w), 1483 (m), 1462 (m), 1446 (m), 1381 (w), 1291 (m), 1273 (m), 1246 (m), 1093 (s), 1061 (m), 1038 (s), 1019 (m), 999 (s), 976 (s), 962 (s), 950 (s), 891 (m), 771 (m), 756 (s), 679 (m). - $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.38$ (6H, 8-H, 9-H), 3.62 – 3.92 (m, 4H, 1-H0, 1-H1), 4.06 – 4.27 (m, 4H, 1-H2, 1-H3), 7.21 (m, 1H, 4-H o. 7-H), 7.30 (m, 1H, 5-H o. 6-H), 7.39 (m, 1H, 5-H o. 6-H), 7.43 (m, 1H, 4-H o. 7-H). - MS (70 eV, 25°C): m/z (%) = 265 [$\text{M}^+ + 3$], 264 (6) [$\text{M}^+ + 2$], 263 (38) [$\text{M}^+ + 1$], 262 (100) [M^+], 248 (3) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2$], 235 (2), 218 (4) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$], 202 (15), 190 (27), 173 (6), 159 (38), 147 (94), 146 (82), 145 (85), 131 (80), 117 (33), 103 (22), 91 (24), 77 (16). - HRMS ($\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_4$): ber. 262.1205, gef. 262.1205.

5.7 *rac*-Tricarbonyl(η^6 -1-ethyldioxy-3,3-dimethylindan-2-on)chrom(0) (*rac*-204)



3.50 g (16.06 mmol) 1-Ethyldioxy-3,3-dimethylindan-2-on (**202**) und 5.30 g (24.09 mmol) Chromhexacarbonyl werden in 150 mL Dibutylether und 15 mL THF gelöst und

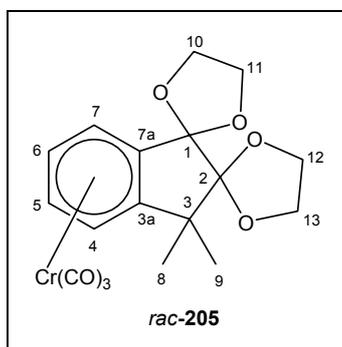
20 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird über eine Schutzgasfritte mit Kieselgel abfiltriert und das Lösungsmittel abkondensiert. Das zurückbleibende Rohprodukt durch Säulenchromatographie (200 x 30 mm, Petrolether/TBME 4:1, dann TBME) gereinigt. 3.01 g (8.51 mmol, 53%) *rac*-Tricarbonyl(η^6 -1-ethyldioxy-3,3-dimethylindan-2-on)chrom(0) (*rac*-**204**) als hellgelben Feststoff, Smp. 142 °C (Zers.).

rac-**204**: IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3086 cm⁻¹ (w, arom. CH), 2995 (w, sp³-CH), 2899 (w, sp³-CH), 1959 (s, CO), 1900 (s, CO), 1869 (s, CO), 1765 (s, C=O, Keton), 1541 (m), 1363 (m), 1295 (m), 1225 (m), 1141 (m), 1041 (s, Acetal C-O), 1025 (s, Acetal C-O), 947 (s), 935 (s), 825 (m), 751 (m), 663 (s), 619 (s). - ¹H-NMR (400.1 MHz, [D₆]-Aceton): δ = 1.44 (s, 3H, 8-H o. 9-H), 1.45 (s, 3H, 8-H o. 9-H), 4.17 - 4.42 (m, 4H, 10-H, 11-H), 5.64 - 5.88 (m, ABCD-System, 4H, 4-H, 5-H, 6-H, 7-H). - ¹³C-NMR (100.6 MHz, [D₆]-Aceton, APT) : δ = 21.5 (-, C-8 o. C-9), 28.8 (-, C-8 o. C-9), 45.16 (+, C-3), 66.1 (+, C-10 o. C-11), 67.4 (+, C-10 o. C-11), 87.5 (-, C-4 o. C-5 o. C-6 o. C-7), 87.6 (-, C-4 o. C-5 o. C-6 o. C-7), 92.7 (-, C-4 o. C-5 o. C-6 o. C-7), 92.9 (-, C-4 o. C-5 o. C-6 o. C-7), 103.7 (+, C-7a), 106.5 (+, C-3a), 121.0 (+, C-1), 210.3 (+, C-2), 232.0 [+ , Cr(CO)] - MS (70 eV, 70°C): *m/z* (%) = 355 [M⁺+1], 354 (48) [M⁺], 298 (24) [M⁺-2xCO], 270 (22) [M⁺-3xCO], 246 (14), 226 (100), 190 (26), 167 (10), 147 (57), 131 (15), 115 (16), 91 (17), 77 (11). - HRMS (C₁₆H₁₄CrO₆): ber. 354.0195, gef. 354.0125 - C₁₆H₁₄CrO₆ (354.17): ber. C 54.26 H 3.96, gef. C 54.28 H 4.01.

Kristallstrukturanalyse von *rac*-**204**:

C₁₆H₁₄CrO₆, Molekulargewicht 354.27, Temperatur 300(2) K, Wellenlänge 0.71073 Å, Kristallsystem orthorhombisch, Raumgruppe P b c 21, a = 7.882(2) Å α = 90°, b = 16.427(4) Å β = 90°, c = 23.045(5) Å γ = 90°, Volumen 2983.8(12) Å³ Z = 8, d_{kal} = 1.577 Mg/m³, Absorptionskoeffizient 0.796 mm⁻¹, F(000) = 1456, Kristallgröße = 0.18 x 0.14 x 0.09 mm, Diffraktometer : Stoe IPDS area detector diffractometer, θ -range = 2.48° bis 26.08°, Index-Bereiche -9<=*h*<=9, -20<=*k*<=20, -28<=*l*<=28, Reflections collected / unique 36122 / 5714 [R(int) = 0.0909], Vollständigkeit der Daten (θ = 26.0) 97.4%, Absorptionkorrektur keine, keine Korrektur der Extinktion, Verfeinerungsmethode: kleinste Fehlerquadrate F^2 , Qualität F^2 = 0.854, R-Indices: [I>2 σ (I)] R₁ = 0.0372, wR₂ = 0.0496, R-Indices (alle Daten): R₁ = 0.0862 , wR₂ = 0.0530, Absoluter Strukturparameter 0.14(3), Raster-elektronendichte: - 0.307 e Å³

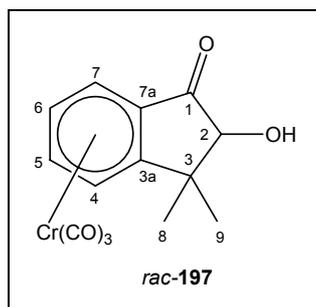
5.8 *rac*-Tricarbonyl(η^6 -1,2-bis(ethylendioxy)-3,3-dimethylindan)chrom(0)
(*rac*-205)



950 mg (3.6 mmol) 1,2-Bis(ethylendioxy)-3,3-dimethylindan (**203**) und 1.32 g (6.0 mmol) Chromhexacarbonyl werden in 70 mL Dibutylether und 7 mL THF gelöst und 20h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird über eine Schutzgasfritte mit Kieselgel abfiltriert und das Lösungsmittel abkondensiert. Das zurückbleibende Rohprodukt durch Säulenchromatographie (200 x 30 mm, Petrolether/TBME 2:1, dann TBME) gereinigt. 845 mg (2.1 mmol, 59%) *rac*-Tricarbonyl(η^6 -1,2-bis(ethylendioxy)-3,3-dimethylindan)chrom(0) (*rac*-**205**) als hellgelben Feststoff, Smp. 153 °C (Zers.).

rac-**205**: IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3077 cm^{-1} (w, arom. CH), 2962 (w, sp^3 -CH), 2894 (w, sp^3 -CH), 1955 (s, CO), 1904 (s, CO), 1851 (s, CO), 1536 (m), 1445 (m), 1431 (m), 1384 (m), 1362 (m), 1266 (m), 1213 (m), 1099 (s), 1077 (s), 1001 (s), 949 (s), 837 (m), 664 (s), 625 (s). - $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton): δ = 1.38 (s, 3H, 8-H o. 9-H), 1.40 (s, 3H, 8-H o. 9-H), 3.60 - 4.47 (m, 8H, 10-H, 11-H, 12-H, 13-H), 5.31 (m, 1H, 4-H o. 7-H), 5.61 (m, 1H, 5-H o. 6-H), 5.85 (m, 1H, 5-H o. 6-H), 5.94 (m, 1H, 4-H o. 7-H). - MS (70 eV, 70°C): m/z (%) = 401 (3) $[\text{M}^++3]$, 400 (8) $[\text{M}^++2]$, 399 (23) $[\text{M}^++1]$, 397 (3) $[\text{M}^+-1]$, 342 (14) $[\text{M}^+-2\text{xCO}]$, 315 (38) $[(\text{M}^++1)-3\text{xCO}]$, 284 (14), 254 (100) $[\text{M}^+-2\text{xCO}-2\text{x}\text{C}_2\text{H}_4\text{O}]$, 226 (7), 202 (22), 146 (15), 118 (6), 91 (6), 77 (4), 52 (21) $[\text{Cr}^{52}]$.

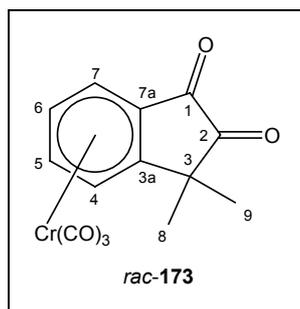
5.9 *rac*-Tricarbonyl(η^6 -3,3-dimethylindan-1-on-2-ol)chrom(0) (*rac*-197)



500 mg (1.4 mmol) *rac*-Tricarbonyl(η^6 -1,1-dimethoxy-3,3-dimethyl-2-indanol)chrom(0) (*rac*-196) werden in 10 mL Diethylether gelöst und bei 25 °C mit 1 mL Bortrifluoridetherat versetzt. Es erfolgt sofort ein Farbwechsel von gelb nach rot. Nach 45 min. wird mit 50 mL Wasser hydrolysiert. Die wässrige Phase wird 4 x mit je 20 mL TBME extrahiert, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet, über eine Schutzgasfritte mit Kieselgel abfiltriert und das Lösungsmittel abkondensiert. Das zurückbleibende Rohprodukt durch Säulenchromatographie (150 x 30 mm, Petrolether/TBME 1:1, dann TBME) gereinigt. 262 mg (0.84 mmol, 60%) *rac*-Tricarbonyl(η^6 -3,3-dimethylindan-1-on-2-ol)chrom(0) (*rac*-197) als roten Feststoff [*de* > 95%], Smp. 157 °C (Zers.).

rac-197 : IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3435 (m, br, OH), 3085 cm^{-1} (w, arom. CH), 2970 (w, sp^3 -C), 2878 (w, sp^3 -C), 1962 (s, CrCO), 1867 (s, CrCO), 1713 (s, C=O, Keton), 1691 (s, C=O), 1625 (m), 1575 (m), 1526 (m). - $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton): δ = 1.22 (s, 3H, 8-H o. 9-H), 1.59 (s, 3H, 8-H o. 9-H), 4.36 (d, 1H, 2-H), 5.18 (d, 1H, 2-H), 5.66 - 6.09 (m, ABCD-System, 4H, 4-H, 5-H, 6-H, 7-H). - MS (70 eV, 25°C): m/z (%) = 317 (2) [M^++2], 313 (4) [M^++1], 312 (7) [M^+], 296 (5) [M^+-O], 284 [M^+-CO], 269 (100) [$(\text{M}^+-\text{CO})-\text{CH}_3$], 228 (96) [M^+-3xCO], 226 (97), 191 (8), 161 (5), 135 (3), 111 (3), 95 (4), 77 (3), 55 (5).

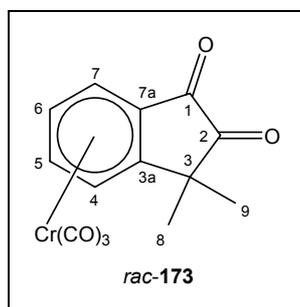
5.10 *rac*-Tricarbonyl(η^6 -3,3-dimethylindan-1,2-dion)chrom(0) (*rac*-173)



100 mg (0.28 mmol) *rac*-Tricarbonyl(η^6 -1-ethylendioxy-3,3-dimethylindan-2-on)chrom(0) (*rac*-204) werden in 5 mL Ameisensäure gelöst und 1.5 h bei 25 °C gerührt. Nun wird mit 40 mL Wasser hydrolysiert und die wässrige Phase dreimal mit je 20 mL Dichlormethan extrahiert. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat, Filtration über eine Schutzgasfritte und Abkondensieren des Lösungsmittels in eine Kühlfalle wird das zurückbleibende Rohprodukt durch Säulenchromatographie (150 x 10 mm, Petrolether/TBME 1:1, dann TBME) gereinigt. 60 mg (0.19 mmol, 69 %) *rac*-Tricarbonyl(η^6 -indan-1,2-dion)chrom(0) (*rac*-173) als rotbrauner Feststoff, Smp. 130 °C].

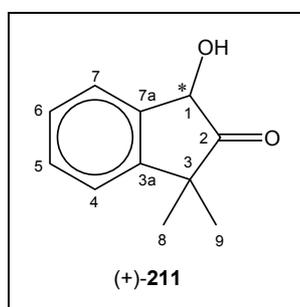
rac-151: IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3085 \text{ cm}^{-1}$ (w, arom. CH), 2928 (w, CH₃), 2853 (w, CH₃), 1973 (s, CrCO), 1927 (s, CrCO), 1891 (s, CrCO), 1755 (s, C=O, Diketon), 1691 (s, C=O, Diketon), 1625 (m), 1575 (m), 1526 (m), 1427 (m), 1387 (m), 1365 (m), 1285 (m), 1260 (m), 1225 (m), 1079 (s, C-O), 1040 (m, C-O), 1014 (m), 941 (m), 893 (m), 837 (m), 796 (m), 653 (s), 619 (s), 600 (s). - ¹H-NMR (200 MHz, [D₆]-Aceton): $\delta = 1.50$ (s, 3H, 8-H o. 9-H), 1.60 (s, 3H, 8-H o. 9-H), 5.89 (m, 1H, H-6), 6.03 (m, 1H, H-4), 6.26 – 6.34 (m, 2H, H-5, H-7) - ¹³C-NMR (100.6 MHz, [D₆]-Aceton, APT) : $\delta = 20.4$ (–, C-8 o. C-9), 29.5 (–, C-8 o. C-9), 43.8 (+, C-3), 87.0 (–, C-4 o. C-5 o. C-6 o. C-7), 88.8 (–, C-4 o. C-5 o. C-6 o. C-7), 91.8 (–, C-4 o. C-5 o. C-6 o. C-7), 95.8 (+, C-3a), 96.6 (–, C-4 o. C-5 o. C-6 o. C-7), 127.7 (+, C-7a), 183.3 (+, C-1), 200.5 (+, C-2), 230.5 [+ , Cr(CO)] - MS (70 eV, 80°C): m/z (%) = 310 (4) [M⁺], 254 (10) [M⁺–2xCO], 226 (100) [M⁺–3xCO], 208 (17), 196 (12), 174 (8) [M⁺–Cr(CO)₃], 149 (26), 131 (15), 111 (7), 91 (14), 77 (8), 52 (65) [Cr⁵²] – C₁₄H₁₀CrO₅: ber. C 54.21 H 3.23, gef. C 52.10 H 4.31.

5.11 *rac*-Tricarbonyl(η^6 -3,3-dimethylindan-1,2-dion)chrom(0) (*rac*-151) durch Deacetalisierung mit 50 % wss. HBF_4



1.015 g (3.27 mmol) *rac*-Tricarbonyl(η^6 -1-ethylendioxy-3,3-dimethylindan-2-on)chrom(0) (*rac*-204) werden in 10 mL THF gelöst und mit 10 mL 50%iger wss. HBF_4 versetzt. Es wird 2 h bei 25 °C gerührt, wobei sich die Farbe der Reaktionslösung von gelb nach dunkelrot verfärbt. Nun wird teilweise mit 50 mL ges. wss. NaHCO_3 -Lösung neutralisiert und die wässrige Phase dreimal mit je 50 mL TBME extrahiert. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat, Filtration über eine Schutzgasfritte und Abkondensieren des Lösungsmittels in eine Kühlfalle wird das zurückbleibende Rohprodukt durch Säulenchromatographie (100 x 10 mm, Petrolether/TBME 1:1, dann TBME) gereinigt. 0.680 g (0.13 mmol, 67 %) *rac*-Tricarbonyl(η^6 -indan-1,2-dion)chrom(0) (*rac*-173) als rotbrauner Feststoff, Smp. 128 °C]. Identifiziert durch Spektrenvergleich mit 5.10.

5.12 (+)-3,3-Dimethylindan-1-ol-2-on [(+)-(1*S*)-211]



500 mg (2.8 mmol) 3,3-Dimethylindan-1,2-dion (**181**) und 9.5 mg (14.0 μmol , 0.5 mol %) (*S,S*)-**101** werden in 1 mL einer 5:2-Mischung aus Ameisensäure und Triethylamin suspendiert und 60 h bei 25 °C gerührt. Es werden 100 mL dest. Wasser zugefügt und

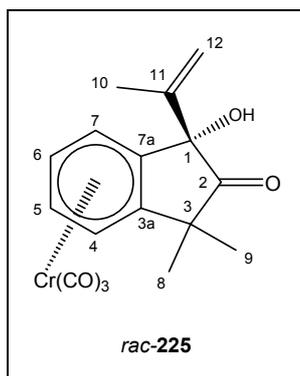
es wird fünfmal mit je 50 ml TBME extrahiert. Nach dem Trocknen über Kaliumcarbonat wird das Lösungsmittel an einem Rotationsverdampfer abgezogen und das zurückbleibende Rohprodukt durch Säulenchromatographie (200 x 30 mm, Petrolether/TBME 5:1) gereinigt. 415 mg (2.4 mmol, 82%) (+)-3,3-Dimethylindan-1-ol-2-on [(+)-**211**], 45.9 % *ee* (chirales GC).

(+)-**211**: IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3412 (m, br, OH), 3070 cm^{-1} (w, sp^2 -CH), 2962 (m, sp^3 -CH), 2927 (m, sp^3 -CH), 2868 (m, sp^3 -CH), 1712 (s, C=O, Keton), 1604 (s), 1469 (s), 1324 (m), 1287 (m), 1240 (m), 1185 (m), 1144 (s, C-O), 1126 (s, C-O), 1079 (s, C-O), 990 (s), 954 (s), 763 (s), 741 (s). - ^1H -NMR (400.1 MHz, TMS, CDCl_3): δ = 1.17 (s, 3H, 8-H o. 9-H), 1.59 (s, 3H, 8-H o. 9-H), 3.31 (s, br, 1H, OH), 4.26 (s, 1H, 1-H), 7.40 (m, J = 0.88 Hz, J = 7.47 Hz, 1H, 6-H), 7.53 (m, 1H, 4-H), 7.67 (m, J = 1.25, J = 7.66, 1H, 5-H), 7.74 (m, 1H, 7-H). - ^{13}C -NMR (100.6 MHz, TMS, CDCl_3 , APT) : δ = 26.3 (–, C-8 o. C-9), 27.5 (–, C-8 o. C-9), 44.3 (+, C-3), 84.9 (–, C-1), 124.8 (–, arom. CH), 125.1 (–, arom. CH), 129.0 (–, arom. CH), 133.0 (+, C-3a), 136.9 (–, arom. CH), 161.3 (+, C-7a), 206.4 (+, C-2).

6. Reaktionen von *rac*-Tricarbonyl(η^6 -3,3-dimethylindan-1,2-dion)chrom(0) (*rac*-173)

6.1 Dianionische Oxy-Cope-Umlagerungen mit *rac*-Tricarbonyl(η^6 -3,3-dimethylindan-1,2-dion)chrom(0) (*rac*-173)

6.1.1 *rac-endo*-Tricarbonyl(η^6 -1-vinyl-2-oxoindan-1-ol)chrom(0) (*rac-endo*-225)



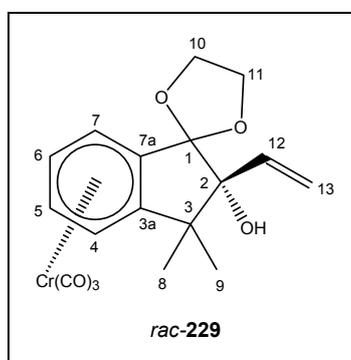
In einem Schlenk-Kolben mit Rückflußkühler werden 15 mL Diethylether und 100 mg Li-Sand (14.3 mmol) vorgelegt und unter Rühren langsam 556 mg 2-Brompropen (5.2 mmol) mit einer Spritze zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird das Gemisch für 1 h unter Rückfluß erhitzt, wobei sich die Lösung gelb färbt. Die Lösung wird mit einer Spritze in einen zweiten Schlenk-Kolben überführt und mit 15 mL THF vermischt.

Bei -78 °C werden 200 mg (0.65 mmol) in 30 mL THF gelöstes *rac*-Tricarbonyl(η^6 -indan-1,2-dion)chrom(0) (*rac*-173) langsam zur 2-Lithiopropen-Lösung zugetropft. Über Nacht (18 h) wird die Lösung langsam auf 25 °C aufgetaut. Dann wird bei -78 °C mit 5 mL Wasser und 20 mL ges. wss. Ammoniumchloridlg. hydrolysiert und auf 25 °C aufgetaut. Die wässrige Phase wird dreimal mit je 20 mL TBME extrahiert. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat, Filtration über eine Schutzgasfritte und Abkondensieren des Lösungsmittels in eine Kühlfalle wird das zurückbleibende Rohprodukt durch Säulenchromatographie (150 x 20 mm, Petrolether/TBME 1:1, dann TBME) gereinigt. 146 mg (0.42 mmol, 64 %) *rac-endo*-Tricarbonyl(η^6 -1-vinyl-2-oxoindan-1-ol)chrom(0) (*rac-endo*-225) als oranges viskoses Öl.

rac-225: IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3487 (w, OH), 3081 cm^{-1} (w, sp^2 -CH), 2967 (m, sp^3 -CH), 2930 (w, sp^3 -CH), 2871 (w, sp^3 -CH), 1958 (s, CO), 1867 (s, CO), 1755 (m, C=O),

Keton), 1637 (w), 1520 (w), 1505 (w), 1441 (m), 1385 (m), 1261 (m), 1184 (m), 1114 (m), 1034 (m, C-O), 996 (m, C-O), 976 (m, C-O), 907 (m), 827 (m), 802 (m), 761 (m). - $^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton): δ = 1.41 (s, 3H, 8-H o. 9-H), 1.49 (s, 3H, 8-H o. 9-H), 1.94 (s, 3H, 10-H), 4.88 (s, 1H, OH), 5.16 (m, 1H, *E*-11-H o. *Z*-11-H), 5.44 (m, 1H, *E*-11-H o. *Z*-11-H), 5.60 - 6.01 (m, ABCD-System, 4-H, 5-H, 6-H, 7-H) - $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton, APT/HMQC) : δ = 17.8 (-, C-10), 24.6 (-, C-8 o. C-9), 29.4 (-, C-8 o. C-9, Signal wegen Überlagerung aus 2D-Spektrum entnommen), 47.8 (+, C-3), 81.6 (+, C-1), 88.2 (-, C-4 o. C-5 o. C-6 o. C-7), 88.8 (-, C-4 o. C-5 o. C-6 o. C-7), 92.1 (-, C-4 o. C-5 o. C-6 o. C-7), 93.8 (-, C-4 o. C-5 o. C-6 o. C-7), 116.5 (+, C-12), 117.7 (+, C-3a o. C-7a), 120.8 (+, C-3a o. C-7a), 146.9 (+, C-11), 213.0 (+, C=O, C-2), 233.2 [+ , Cr(CO)]. - MS (EI+): m/z (%) = 352 (10) $[\text{M}^+]$, 296 (9) $[\text{M}^+-2\text{xCO}]$, 268 (35) $[\text{M}^+-3\text{xCO}]$, 250 (30), 224 (22), 200 (27), 183 (100), 173 (45), 157 (33), 141 (25), 129 (38), 115 (30), 77 (99) $[\text{Ph}^+]$, 52 (32) $[\text{Cr}^{52}]$.

6.1.2 *rac*-Tricarbonyl(η^6 -1-ethylendioxy-3,3-dimethyl-2-hydroxy-2-vinylindan)chrom(0) (*rac*-229)

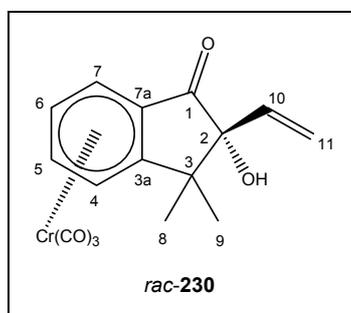


2.0 g (5.6 mmol) *rac*-Tricarbonyl(η^6 -1-ethylendioxy-3,3-dimethylindan-2-on)chrom(0) (*rac*-204) werden in 50 mL THF gelöst und bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit ml (1.8 mmol) einer 1M Vinylmagnesiumbromid-Lösung (in THF) versetzt. Es wird 30 min. bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und dann auf $20\text{ }^\circ\text{C}$ aufgetaut. Die Reaktionsmischung wird noch weitere 16 h bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Dann wird bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit 5mL Wasser und 10 mL ges. wässr. Ammoniumchloridlg. hydrolysiert und auf $20\text{ }^\circ\text{C}$ aufgetaut. Die wässrige Phase wird dreimal mit je 20 mL TBME extrahiert. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat, Filtration über eine Schutzgasfritte und Abkondensieren des Lösungsmittels in eine Kühlfalle wird das zurückbleibende Rohprodukt durch Säulenchromatographie (150 x

20 mm, Petrolether/TBME 1:1, dann TBME) gereinigt. 1.704 g (4.5 mmol, 79 %) *rac*-Tricarbonyl(η^6 -1-ethyldioxy-3,3-dimethyl-2-hydroxy-2-vinylindan)chrom(0) (*rac*-**229**) als hellgelben Feststoff, Smp. 147 °C (Zers.).

rac-**229**: IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3539 (m, OH), 3089 cm^{-1} (w, sp^2 -CH), 2964 (m, sp^3 -CH), 2906 (m, sp^3 -CH), 2871 (w, sp^3 -CH), 1955 (s, CO), 1859 (s, CO), 1635 (w), 1528 (m), 1514 (m), 1283 (m), 1238 (m), 1203 (m), 1130 (m), 1114 (m), 1064 (s, Acetal C-O), 1035 (s, Acetal C-O), 1018 (s, Acetal C-O), 991 (s), 919 (m), 821 (m), 802 (m), 775 (m), 666 (s). - $^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, CDCl_3): δ = 1.23 (s, 3H, 8-H o. 9-H), 1.31 (s, 3H, 8-H o. 9-H), 2.71 (s, 1H, OH), 4.00 - 4.30 (m, 4H, 10-H, 11-H), 5.20 - 5.45 (m, ABCD-System, 5H, 4-H, 5-H, 6-H, 7-H, *cis*-13-H), 5.68 (d, J = 16.0 Hz, 1H, *trans*-13-H), 6.15 (dd, J = 10.4 Hz / 16.0 Hz, 1H, H-12) - $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , APT/HMQC) : δ = 19.2 (-, C-8 o. C-9), 30.4 (-, C-8 o. C-9), 48.5 (+, C-3), 67.1 (+, C-10 o. C-11), 67.3 (+, C-10 o. C-11), 83.1 (+, C-7a), 86.0 (-, C-4 o. C-5 o. C-6 o. C-7), 86.3 (-, C-4 o. C-5 o. C-6 o. C-7), 92.0 (-, C-4 o. C-5 o. C-6 o. C-7), 92.3 (-, C-4 o. C-5 o. C-6 o. C-7), 107.7 (+, C-2), 115.9 (+, C-3a), 118.4 (+, C-13), 123.3 (+, C-1), 135.0 (-, C-12), 232.9 [+ , Cr(CO)] - MS (70 eV, 140 °C): m/z (%) = 383 (9) [M^{+1}], 382 (12) [M^{+}], 354 (8) [$\text{M}^{+}-\text{CO}$], 326 (46) [$\text{M}^{+}-2\times\text{CO}$], 298 (99) [$\text{M}^{+}-3\times\text{CO}$], 253 (84), 236 (95), 221 (100), 195 (27), 169 (13), 149 (19), 129 (11), 95 (11), 69 (8) - HRMS ($\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{CrO}_6$): ber. 382.0508, gef. 382.0504. - $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{CrO}_6$: ber. C 56.55 H 4.75 gef. C 56.44 H 4.82.

6.1.3 *rac*-Tricarbonyl(η^6 -3,3-dimethyl-2-hydroxy-2-vinylindan-1-on)chrom(0) (*rac*-**230**)



1.515 g (3.97 mmol) *rac*-Tricarbonyl(η^6 -1-ethyldioxy-3,3-dimethyl-2-hydroxy-2-vinylindan)chrom(0) (*rac*-**229**) werden in 40 mL Dichlormethan gelöst und mit 40 mL

konz. wss. Salzsäure versetzt. Es wird 16 h bei 25 °C gerührt, wobei sich die Farbe der Lösung von gelb nach rot-orange ändert. Dann wird mit 100 mL Wasser verdünnt und die wässrige Phase dreimal mit je 40 mL TBME extrahiert. Die orange-rote organische Phase wird mit ges. wss. NaHCO₃-Lsg. gewaschen und über MgSO₄ getrocknet, über eine Schutzgasfritte filtriert und das Lösungsmittel in eine Kühlfalle abkondensiert. Nach säulenchromatographischer Trennung (SiO₂, 200 x 25 mm, Petrolether/TBME 4:1, dann Petrolether/TBME 1:1) werden 910 mg (2.69 mmol, 68 %) *rac*-Tricarbonyl(η^6 -3,3-dimethyl-2-hydroxy-2-vinylindan-1-on)chrom(0) (*rac*-**230**) als orange-roter Feststoff erhalten, Smp. 139 °C (Zers.).

rac-**230**: IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3431 (m, OH), 3089 cm⁻¹ (w, sp²-CH), 3024 cm⁻¹ (w, sp²-CH), 2968 (w, sp³-CH), 2929 (w, sp³-CH), 2871 (w, sp³-CH), 1963 (s, CO), 1876 (s, CO), 1703 (s, C=O, Keton), 1605 (w), 1519 (m), 1470 (m), 1363 (m), 1273 (s), 1122 (w-m), 1111 (w-m), 1002 (m, C-O), 991 (m, C-O), 940 (s), 916 (s), 873 (m), 835 (m), 790 (m), 765 (m), 667 (m). - ¹H-NMR (400.1 MHz, [D₆]-Aceton): δ = 1.24 (s, 3H, 8-H o. 9-H), 1.50 (s, 3H, 8-H o. 9-H), 5.14 (s, 1H, OH), 5.39 (dd, ³J_{11cis,10} = 10.9 Hz, ²J_{11,gem} = -1.51 Hz, 1H, 11_{cis}-H), 5.59 (dd, ³J_{11trans,10} = 17.2 Hz, ²J_{11,gem} = -1.51 Hz, 1H, 11_{trans}-H), 5.63 (m, 1H, arom. H), 5.86 - 5.95 (m, 3H, 3 x arom. H), 5.89 (dd, ³J_{10,11cis} = 10.9 Hz, ³J_{10,11trans} = 17.2 Hz, 1H, 10-H) - ¹³C-NMR (100.6 MHz, [D₆]-Aceton, APT/HMQC) : δ = 19.6 (-, C-8 o. C-9), 31.7 (-, C-8 o. C-9), 46.3 (+, C-3), 82.2 (+, C-3a), 86.7 (-, C-4 o. C-5 o. C-6 o. C-7), 87.4 (-, C-4 o. C-5 o. C-6 o. C-7), 92.2 (-, C-4 o. C-5 o. C-6 o. C-7), 93.2 (+, C-2), 95.9 (-, C-4 o. C-5 o. C-6 o. C-7), 117.3 (+, C-11), 133.8 (+, C-7a), 135.8 (-, C-10), 204.1 (+, C=O, C-1), 232.0 [+ , Cr(CO)] - MS (70 eV, 130 °C): *m/z* (%) = 338 (28) [M⁺], 337 (37) [M⁺-1], 282 (33) [M⁺-2xCO], 281 (47) [(M⁺-1)-2xCO], 254 (99) [M⁺-3xCO], 236 (82), 236 (95), 221 (100), 195 (50), 169 (59), 141 (50), 115 (35), 91 (29), 69 (42). - HRMS (C₁₈H₁₈CrO₆): ber. 338.0246, gef. 338.0247. - C₁₆H₁₄CrO₅ : ber. C 56.81 H 4.17 gef. C 56.53 H 4.06.

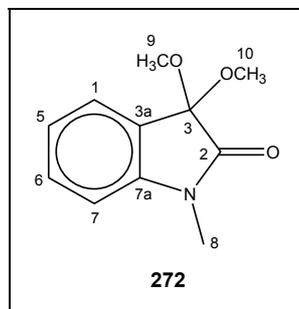
Kristallstrukturanalyse von *rac*-**230**:

C₁₆H₁₄CrO₅, Molekulargewicht 338.27, Temperatur 300(2) K, Wellenlänge 0.71073 Å, Kristallsystem monoklinisch, Raumgruppe P 21/n, a = 10.942(3) Å α = 90°, b = 12.106(3) Å β = 98.66(3)°, c = 11.458(3) Å γ = 90°, Volumen 1500.5(7) Å³ Z = 4, *d*_{kal} = 1.497 Mg/m⁻³, Absorptionskoeffizient 0.782 mm⁻¹, F(000) = 696, Kristallgröße = 0.22 x 0.14 x 0.09 mm, Diffraktometer : Stoe IPDS area detector diffractometer, θ -range =

2.40° bis 26.17°, Index-Bereiche $-13 \leq h \leq 13$, $-14 \leq k \leq 14$, $-14 \leq l \leq 14$, Reflections collected / unique 20961 / 2937 [$R(\text{int}) = 0.0760$], Vollständigkeit der Daten ($\theta = 26.2$) 99.4%, Absorptionkorrektur keine, keine Korrektur der Extinktion, Verfeinerungsmethode: kleinste Fehlerquadrate F^2 , Qualität $F^2 = 1.065$, R-Indices: [$I > 2\sigma(I)$] $R_1 = 0.0362$, $wR_2 = 0.0535$, R-Indices (alle Daten): $R_1 = 0.0796$, $wR_2 = 0.0572$, Raster-elektronendichte: $-0.417 \text{ e } \text{\AA}^3$

7. Darstellung *rac*-Tricarbonyl(η^6 -*N*-methylisatin)chrom(0)

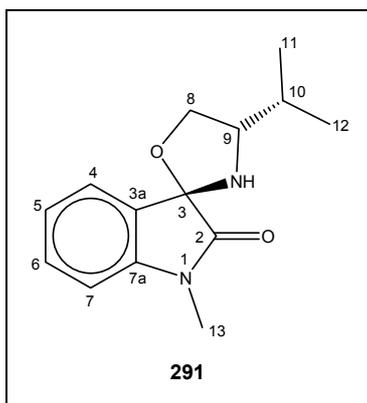
7.1 3,3-Dimethoxy-*N*-methyl-2,3-dihydroindol-2-on (272)



10.0 g (62.1 mmol) *N*-Methylisatin (**62**) werden in 100 mL Methanol und 40 mL 2,2-Dimethoxypropan gelöst. Dazu gibt man 100 mg *p*-Toluolsulfonsäure. Es wird 20 h unter Rückfluß erhitzt und nach dem Abkühlen das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das zurückbleibende Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie (300 x 30 mm, Petrolether/TBME 4:1) gereinigt. 9.384 g (45.3 mmol, 73%) 3,3-Dimethoxy-*N*-methyl-2,3-dihydroindol-2-on (**272**) als farblosen Feststoff, Smp. 82 °C.

272: $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, TMS, CDCl_3): $\delta = 3.16$ (s, 3H, 8-H), 3.57 (s, 6H, 9-H, 10-H), 6.83 (m, $^3J_{7,6} = 7.8$ Hz, 1H, 7-H), 7.09 (m, $^3J_{5,4} = 7.4$ Hz, 1H, 5-H), 7.36 (m, $^3J_{6,7} = 7.8$ Hz, $^4J_{6,4} = 1.3$ Hz, 1H, 6-H), 7.41 (m, $^3J_{4,5} = 7.4$ Hz, $^4J_{4,6} = 1.3$ Hz, 1H, 4-H). - $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, TMS, CDCl_3 , APT) : $\delta = 25.8$ (–, C-8), 50.8 (–, C-9, C-10), 97.0 (+, C-3), 108.8 (–, C-7), 122.7 (–, C-5), 124.7 (–, C-6), 124.9 (+, C-3a), 130.7 (–, C-4), 143.4 (+, C-7a), 170.7 (+, C-2) – $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_3$ (207.13): ber. C 63.76 H 6.32 N 6.76, gef. C 64.18 H 6.23 N 6.65.

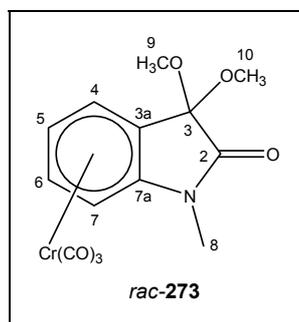
7.2 3-(9*S*-Isopropyl-oxazolidinyl)-1-methyl-2,3-dihydroindol-2-on (291)



2.0 g (12.42 mmol) *N*-Methylisatin (**62**) und 1.17 g (13 mmol) *L*-Valinol werden in 50 mL Dichlormethan gelöst und 16h bei 25 °C gerührt. Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird aus Petrolether/TBME 1:1 umkristallisiert. 1.223 g (4.97 mmol, 40 %) 3-(9*S*-Isopropyl-oxazolidinyl)-1-methyl-2,3-dihydroindol-2-on (**291**) als farblosen Feststoff, Smp. 125 °C.

291: IR (Golden Gate ATR): $\tilde{\nu}$ = 3280 cm⁻¹ (m, NH), 3060 (w, arom. H), 2954 (m, sp³-CH), 2912 (m, sp³-CH), 2857 (m, sp³-CH), 1725 (s, C=O, Fünfringlactam), 1617 (s), 1496 (m), 1469 (s), 1445 (m), 1422 (w), 1371 (m), 1349 (m), 1248 (m), 1118 (s), 1090 (s), 1047 (m), 1023 (m), 1003 (s), 969 (m), 941 (m), 869 (m), 774 (m), 753 (s), 734 (s). - ¹H-NMR (400.1 MHz, TMS, CDCl₃): δ = 0.97 (d, ³*J*_{11(12),10} = 6.7 Hz, 3H, 11-H o. 12-H), 1.03 (d, ³*J*_{11(12),10} = 6.7 Hz, 3H, 11-H o. 12-H), 1.72 – 1.85 (m, ³*J*_{10,11(12)} = 6.7 Hz, ³*J*_{10,9} = 2.3 Hz, 1H, 10-H), 2.92 (d, ³*J*_{9,NH} = 10.7 Hz, 1H, NH), 3.60 (m, ²*J*_{syn-8, anti-8} = -6.8 Hz, ³*J*_{syn-8,9} = 6.7 Hz, 1H, *syn*-3-H), 3.70 (m, ³*J*_{9,syn-8} = 6.7 Hz, ³*J*_{9,NH} = 10.7 Hz, ³*J*_{9,10} = 2.3 Hz, 1H, 9-H), 4.23 (t, ²*J*_{anti-8,syn-8} = -6.8 Hz, 1H, *anti*-8-H), 6.92 (m, ³*J*_{7,6} = 7.8 Hz, 1H, 7-H), 7.04 (m, ³*J*_{5,6} = 7.7 Hz, ³*J*_{5,4} = 7.4 Hz, 1H, 5-H), 7.35 (m, ⁴*J*_{6,4} = 1.3 Hz, ³*J*_{6,5} = 7.7, ³*J*_{6,7} = 7.8 Hz, 1H, 6-H), 7.41 (m, ⁴*J*_{4,6} = 1.3 Hz, ³*J*_{4,5} = 7.4 Hz, 1H, 4-H). - ¹³C-NMR (100.6 MHz, TMS, CDCl₃, APT)/(HMQC) : δ = 19.9 (-, C-11 o. C-12), 20.6 (-, C-11 o. C-12), 25.3 (-, C-10), 32.1 (-, C-13), 65.0 (-, C-9), 71.2 (+, C-8), 94.0 (+, C-3), 108.6 (-, C-7), 122.7 (-, C-5), 124.1 (-, C-6), 127.4 (+, C-3a), 131.0 (-, C-4), 145.0 (+, C-7a), 175.2 (+, C-2). - MS (70 eV, 60°C): *m/z* (%) = 248 (2) [M⁺+2], 247 (5) [M⁺+1], 246 (25) [M⁺], 229 (5), 218 (98) [M⁺-CO], 201 (13), 188 (6), 175 (100), 161 (41), 147 (94), 132 (62), 118 (31), 104 (21), 90 (22), 77 (20). - HRMS (C₁₄H₁₈N₂O₂): ber. 246.1368, gef. 246.1412.

7.3 Tricarbonyl(η^6 -3,3-dimethoxy-*N*-methyl-2,3-dihydroindol-2-on)chrom(0) (*rac*-273)

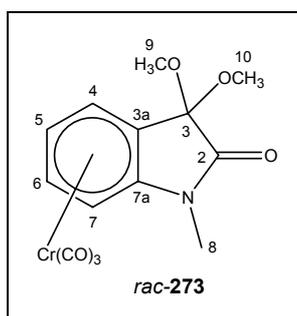


2.0 g (9.7 mmol) 3,3-Dimethoxy-*N*-methyl-2,3-dihydroindol-2-on (**272**) und 3.30 g (15.0 mmol) Chromhexacarbonyl werden in 100 mL Dibutylether und 10 mL THF gelöst und 20 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird über eine Schutzgasfritte mit Kieselgel abfiltriert und das Lösungsmittel abkondensiert. Das zurückbleibende Rohprodukt durch Säulenchromatographie (200 x 30 mm, Petrolether/TBME 2:1, dann TBME) gereinigt. 599 mg (1.75 mmol, 18%) Tricarbonyl(η^6 -3,3-dimethoxy-*N*-methyl-2,3-dihydroindol-2-on)chrom(0) (*rac*-**273**) als hellgelben Feststoff, Smp. 157 °C (Zers.).

rac-**273**: IR (Golden Gate ATR): $\tilde{\nu}$ = 3094 cm^{-1} (w, sp^2 -CH), 2922 (w, sp^3 -C), 2841 (w, sp^3 -C), 1952 (s, CrCO), 1887 (s, CrCO), 1838 (s, CrCO), 1737 (s, C=O, Fünfringlactam), 1549 (s), 1463 (m), 1431 (m), 1354 (m), 1321 (s), 1267 (m), 1224 (m), 1108 (m, C-O), 1057 (s, C-O), 1075 (m), 1056 (s), 1041 (s), 1017 (s), 999 (s), 964 (m), 939 (m), 821 (s), 743 (m), 660 (s), 631 (s), 617 (s). - $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton): δ = 3.08 (s, 3H, 8-H), 3.50 (s, 3H, 9-H o. 10-H), 3.63 (s, 3H, 9-H o. 10-H), 5.20 (m, $^3J_{5,4}$ = 6.3 Hz, $^3J_{5,6}$ = 6.4 Hz, $^4J_{5,7}$ = 0.8 Hz, 1H, 5-H), 5.59 (m, $^3J_{7,6}$ = 6.5 Hz, $^4J_{7,5}$ = 0.8 Hz, $^5J_{7,4}$ = 0.4 Hz, 1H, 7-H), 5.94 (m, $^3J_{6,5}$ = 6.4 Hz, $^3J_{6,7}$ = 6.5 Hz, $^4J_{6,4}$ = 1.0 Hz, 1H, 6-H), 6.35 (m, $^3J_{4,5}$ = 6.3 Hz, $^4J_{4,6}$ = 1.0 Hz, $^5J_{4,7}$ = 0.4 Hz, 1H, 4-H). - $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 3.04 (s, 3H, 8-H), 3.54 (s, 3H, 9-H o. 10-H), 3.65 (s, 3H, 9-H o. 10-H), 4.90 (m, 1H, arom. CH), 5.01 (m, 1H, arom. CH), 5.54 (m, 1H, arom. CH), 5.91 (m, 1H, arom. CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , APT) : δ = 26.0 (–, C-8), 50.6 (–, C-9 o. C-10), 51.3 (–, C-9 o. C-10), 71.1 (–, arom. CH), 83.4 (–, arom. CH), 92.2 (–, arom. CH), 92.6 (–, arom. CH), 93.9 (+, C-3a o. C-7a), 96.5 (+, C-3a o. C-7a), 124.5 (–, C-3), 168.9 (+, C-2), 231.7 (+, CrCO). - MS (70 eV, 70°C): m/z (%) = 345 (2) $[\text{M}^+ + 2]$, 344

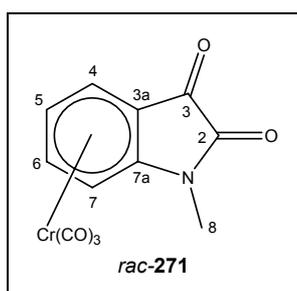
(6) $[M^{+1}]$, 343 (17) $[M^+]$, 312 (4) $[M^+-OCH_3]$, 287 (7) $[M^+-2xCO]$, 259 (22) $[M^+-3xCO]$, 244 (56), 214 (24), 207 (20) $[M^+-Cr(CO)_3]$, 176 (19), 147 (100) [Isatin], 132 (24), 118 (90), 91 (31), 77 (24), 64 (7), 52 (16) $[Cr^{52}] - C_{14}H_{13}CrNO_6$ (343.16): ber. C 48.99 H 3.82 N 4.08, gef. C 48.61 H 4.15 N 3.84.

7.4 Tricarbonyl(η^6 -3,3-Dimethoxy-N-methyl-2,3-dihydroindol-2-on)chrom(0) (*rac*-273). Komplexierung mit Kündig-Reagenz



2.0 g (9.7 mmol) 3,3-Dimethoxy-N-methyl-2,3-dihydroindol-2-on (**272**) und 2.64 g (10.0 mmol) Tricarbonyl(η^6 -naphthalin)chrom(0) werden in 50 mL THF gelöst und 15h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird über eine Schutzgasfritte mit Kieselgel abfiltriert und das Lösungsmittel abkondensiert. Das zurückbleibende Rohprodukt durch Säulenchromatographie (200 x 30 mm, Petrolether/TBME 2:1, dann TBME) gereinigt. 1.76 g (5.14 mmol, 53%) Tricarbonyl(η^6 -3,3-dimethoxy-N-methyl-2,3-dihydroindol-2-on)chrom(0) (*rac*-273) als hellgelben Feststoff. Spektrenvergleich mit 7.3.

7.5 Tricarbonyl(η^6 -N-methylisatin)chrom(0) (*rac*-271)



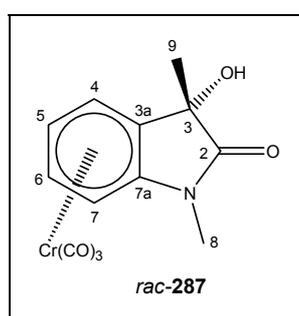
100 mg (0.29 mmol) Tricarbonyl(η^6 -3,3-Dimethoxy-N-methyl-2,3-dihydroindol-2-on)chrom(0) (*rac*-**273**) werden in 5 mL Ameisensäure gelöst und 1 h bei 25 °C gerührt. Nun wird mit 50 mL Wasser hydrolysiert und die wässrige Phase dreimal mit je 20 mL Dichlormethan extrahiert. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat, Filtration über eine Schutzgasfritte und Abkondensieren des Lösungsmittels in eine Kühlfalle wird das zurückbleibende Rohprodukt durch Säulenchromatographie (150 x 15 mm, Petrolether/TBME 1:1, dann Ethylacetat) gereinigt. 70 mg (0.23 mmol, 81 %) Tricarbonyl(η^6 -*N*-methyloisatin)chrom(0) (*rac*-**271**) violetter Feststoff, Smp. 185 °C.

rac-**271**: IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3092 cm^{-1} (w, arom. CH), 2932 (w, CH₃), 1963 (s, CrCO), 1893 (s, CrCO), 1868 (s, CrCO), 1737 (s, C=O, Fünfringlactam), 1706 (m, C=O, Keton), 1611 (m), 1540 (s), 1454 (s), 1432 (s), 1341 (s), 1305 (s), 1243 (m), 1105 (m, C-O), 1071 (m, C-O), 1056 (s), 1027 (m), 860 (m), 834 (m), 798 (m), 755 (m), 649 (s), 617 (s), 593 (s). - ¹H-NMR (200 MHz, [D₆]-Aceton): δ = 3.19 (s, 3H, 8-H), 5.53 (m, ³*J*_{5,4} = 6.4 Hz, ³*J*_{5,6} = 6.5 Hz, 1H, 5-H), 5.83 (m, ³*J*_{7,6} = 6.7 Hz, 1H, 7-H), 6.49 (m, ³*J*_{6,5} = 6.5 Hz, ³*J*_{6,7} = 6.7 Hz, ⁴*J*_{6,4} = 0.8 Hz, 1H, 6-H), 6.62 (m, ³*J*_{4,5} = 6.4 Hz, ⁴*J*_{4,6} = 0.8 Hz, 1H, 4-H). - ¹³C-NMR (100.6 MHz, [D₆]-Aceton, APT) : δ = 25.6 (–, C-8), 75.1 (–, C-7), 77.7 (+, C-3a), 85.7 (–, C-5), 91.3 (–, C-4), 96.1 (–, C-6), 129.2 (+, C-7a), 157.8 (+, C-2), 179.1 (+, C-3), 231.1 (+, CrCO). - MS (70 eV, 80°C): *m/z* (%) = 299 (5) [M⁺+2], 298 (11) [M⁺+1], 297 (40) [M⁺], 241 (10) [M⁺–2xCO], 213 (100) [M⁺–3xCO], 191 (3), 176 (13), 161 (21) [M⁺–Cr(CO)₃], 133 (8), 105 (14), 104 (14), 78 (9), 77 (8), 65 (4), 52 (70) [Cr⁵²].

8. Reaktionen von Tricarbonyl(η^6 -N-methylisatin)chrom(0) (*rac*-271)

8.1 Additionsreaktionen von Kohlenstoffnucleophilen / Dianionische Oxy-Cope-Reaktionen

8.1.1 *rac*-endo-Tricarbonyl[η^6 -(3-hydroxy-1,3-dimethyl-2,3-dihydroindol-2-on)]chrom(0) (*rac*-287)

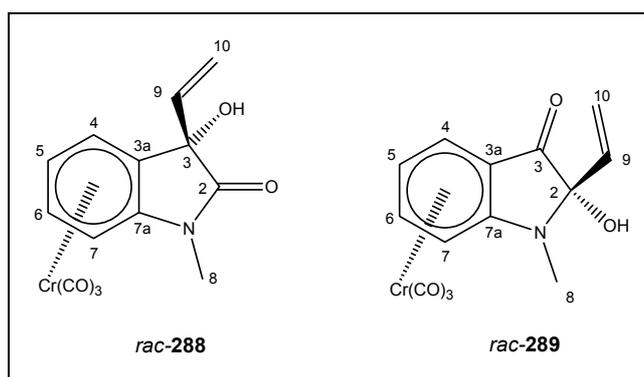


Zu 150 mg (0.51 mmol) Tricarbonyl(η^6 -N-methylisatin)chrom(0) (*rac*-271) gibt man bei -78 °C 1.0 mL (1.60 mmol) 1.6 M Methyllithiumlösung in Ether und rührt 20 min bei dieser Temperatur. Nach Hydrolyse mit 10 mL ges. Ammoniumchloridlösung wird auf 25 °C aufgetaut, die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 30 mL TBME extrahiert. Nach Trocknen über MgSO₄ und abkondensieren des Lösungsmittels in eine Kühlfalle wird das zurückbleibende Rohprodukt durch Säulenchromatographie (150 x 15 mm, Al₂O₃, erst TBME, dann Methanol) gereinigt. 105 mg (0.33 mmol, 65 %) *rac*-endo-Tricarbonyl(η^6 -3-hydroxy-1,3-dimethyl-2,3-dihydroindol-2-on) chrom(0) (*rac*-287) als gelben Feststoff (*de* > 95%).

rac-287: IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3342 cm⁻¹ (m, OH), 3102 (w, sp²-CH), 2965 (w, sp³-CH), 2923 (w, sp³-CH), 2871 (w, sp³-CH), 1954 (s, CrCO), 1867 (s, CrCO), 1712 (s, C=O, Fünfringlactam), 1613 (m), 1556 (m), 1460 (m), 1423 (m), 1355 (s), 1312 (m), 1215 (s), 1149 (s, C-O), 1096 (s, C-O), 1074 (m), 1024 (m), 825 (m), 750 (m). - ¹H-NMR (400 MHz, [D₆]-Aceton): δ = 1.61 (s, 3H, 9-H), 3.08 (s, 3H, 8-H), 5.14 (m, ³J_{5,4} = 6.3 Hz, 1H, 5-H), 5.22 (s, 1H, OH), 5.56 (m, ³J_{7,6} = 6.4 Hz, 1H, 7-H), 5.86 (m, ³J_{6,7} = 6.4 Hz, 1H, 6-H), 6.19 (m, ³J_{4,5} = 6.3 Hz, 1H, 4-H). - ¹³C-NMR (100.6 MHz, [D₆]-Aceton, APT/HMQC) : δ = 25.9 (-, C-9), 26.0 (-, C-8), 72.8 (+, C-3), 73.6 (-, C-7), 85.1 (-, C-

5), 92.4 (–, C-4), 95.3 (–, C-6), 103.2 (+, C-3a), 127.1 (+, C-7a), 178.0 (+, C-2), 233.9 (+, CrCO).

8.1.2 Tricarbonyl[η^6 -(3-Hydroxy-1-methyl-3-vinyl-2,3-dihydroindol-2-on)]chrom(0) (*rac*-288) und Tricarbonyl[η^6 -(2-Hydroxy-1-methyl-2-vinyl-2,3-dihydroindol-3-on)]chrom(0) (*rac*-289)



200 mg (0.68 mmol) Tricarbonyl(η^6 -*N*-methylisatin)chrom(0) (*rac*-271) werden in 20 mL THF bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit 2.7 mL (2.7 mmol) einer 1M Vinylmagnesiumbromid-Lösung (in THF) versetzt. Es wird 2 h min. bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Dann wird bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit 5 mL Wasser und 15 mL ges. wss. Ammoniumchloridlg. hydrolysiert und auf $25\text{ }^\circ\text{C}$ aufgetaut. Die wässrige Phase wird dreimal mit je 20 mL TBME extrahiert. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat, Filtration über eine Schutzgasfritte und Abkondensieren des Lösungsmittels in eine Kühlfalle wird das zurückbleibende Rohprodukt säulenchromatographisch (150 x 20 mm, Petrolether/TBME 1:1, dann TBME) gereinigt. 163 mg (0.39 mmol, 58 %) Tricarbonyl[η^6 -(3-hydroxy-1-methyl-3-vinyl-2,3-dihydroindol-2-on)]chrom(0) (*rac*-288) und 35 mg (0.10 mmol, 15 %) Tricarbonyl[η^6 -(2-Hydroxy-1-methyl-2-vinyl-2,3-dihydroindol-3-on)]chrom(0) (*rac*-289), hellgelbe Feststoffe.

rac-288: IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3370\text{ cm}^{-1}$ (m, OH), 3112 (w, =CH), 2971 (w, sp^3 -CH), 1946 (s, CrCO), 1870 (s, CrCO), 1724 (s, C=O, α -Hydroxylactam), 1613 (m), 1548 (m-s), 1358 (m), 1261 (m), 1210 (m), 1114 (s, C-O), 1071 (m, C-O), 982 (m), 936 (s), 815 (m), 796 (m), 664 (s), 624 (s). - $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton): $\delta = 3.09$ (s, 3H, 8-H), 5.15 (m, 1H, H-5), 5.28-5.42 (m, 2H, 10-H), 5.59 (m, 1H, 7-H), 5.61 (s, 1H, OH),

5.89 (m, 1H, 6-H), 6.0-6.10 (m, 2H, 4-H, 9-H) - ^{13}C -NMR (100.6 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton, APT+HMQC) : δ = 25.4 (-, C-8), 72.8 (-, C-7), 75.7 (+, C-3a), 84.3 (-, C-5), 92.3 (-, C-4), 94.6 (-, C-6), 100.4 (+, C-3), 115.9 (+, C-10), 126.5 (+, C-7a), 136.9 (-, C-9), 175.3 (+, C-2), 233.0 [+ , Cr(CO)] - MS (70 eV, 120°C): m/z (%) = 327 (9) $[\text{M}^{+2}]$, 326 (15) $[\text{M}^{+1}]$, 325 (50) $[\text{M}^+]$, 269 (11) $[\text{M}^{+2x\text{CO}}]$, 241 (41) $[\text{M}^{+3x\text{CO}}]$, 223 (100), 197 (24), 189 (29), 173 (30), 144 (20), 115 (10), 91 (8) $[\text{PhCH}_2^+]$, 73 (38), 52 (18) $[\text{Cr}^{52}]$.

rac-**289**: IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3374 cm^{-1} (m, OH), 3089 (w, =CH), 2963 (w, $\text{sp}^3\text{-CH}$), 2926 (w, $\text{sp}^3\text{-CH}$), 2852 (w, $\text{sp}^3\text{-CH}$), 1958 (s, CrCO), 1896 (s, CrCO), 1857 (s, CrCO), 1697 (s, C=O, benz. Keton), 1641 (m), 1613 (m), 1552 (s), 1473 (m), 1417 (m), 1302 (m), 1259 (m), 1088 (m-s, C-O), 1063 (m-s, C-O), 996 (s, C-O), 945 (s), 892 (m), 795 (s), 655 (s), 629 (s), 604 (s). - ^1H -NMR (200.1 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton): δ = 2.90 (s, 3H, 8-H), 5.22 (m, 1H, H-5), 5.32-5.50 (m, 3H, 4-H o. 7-H, 10-H), 5.70-5.83 (m, 1H, 9-H), 6.21 (m, 1H, 4-H o. 7-H, 6-H), 6.29 (s, 1H, OH) - MS (70 eV, 120°C): m/z (%) = 328 (3) $[\text{M}^{+3}]$, 326 (29) $[\text{M}^{+1}]$, 324 (72) $[\text{M}^{+1}]$, 323 (2) $[\text{M}^{+2}]$, 297 (2) $[\text{M}^{+}\text{-CO}]$, 269 (6) $[\text{M}^{+2x\text{CO}}]$, 241 (72) $[\text{M}^{+3x\text{CO}}]$, 223 (100), 197 (50), 173 (51), 172 (60), 144 (30), 115 (10), 91 (8) $[\text{PhCH}_2^+]$, 78 (16), 52 (61) $[\text{Cr}^{52}]$.

9. Beschleunigung von Reaktionen durch Mikrowellen : Komplexierung

Die Mikrowellen-induzierten Reaktionen wurden mit dem Monomode-Gerät SYNTHEWAVE 402 der französischen Firma PROLABO (seit dem Jahr 2000 komplett von der Firma CEM übernommen) durchgeführt. Die Frequenz der Mikrowellen beträgt 2.45 GHz (internat. Standard), die maximal nutzbare Leistung der Mikrowellenstrahlung 600 W.

Das Gerät besitzt einen Motor mit Keilriemen zur Rotation des Reaktionsgefäßes und ein Sichtfenster mit ein- und ausschaltbarer Beleuchtung zur Verfolgung der Reaktion. Eine Rührung und eine Druckmessung sind nicht eingebaut. Der Temperatursensor arbeitet zwischen 0 und 450 °C. Ein Sicherheitssystem gegen Überhitzung des Magnetrons ist ebenfalls vorhanden. Die optimale Lösungsmittelmenge liegt je nach Gefäß bei maximal 30 mL.

Kontrolliert und gesteuert wird das Gerät mit einem Rechner (Intel Pentium, 90 MHz) über eine RS232C-Schnittstelle. Als Software wird *SynSoft V1.2* der Firma PROLABO verwendet, welche unter MS-DOS bzw. Windows 3.11 läuft.

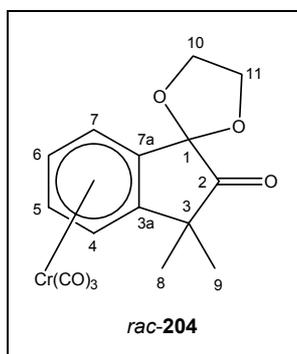
Mit der Software können Temperatur- oder Leistungs-profile erstellt, gespeichert und geladen werden. Die Leistung wird innerhalb der Software in Prozent (0 – 100 %) und die Temperatur in Grad Celsius (°C) angegeben, wobei 100 % Leistung 600 W entsprechen. Während der Reaktion wird sowohl das Profil als auch die aktuelle Temperatur und die Leistung als Kurve angezeigt.

Als Gefäße werden hauptsächlich Druckrohre aus verstärktem Glas benutzt. Das Reaktionsgefäß kann z.B. von außen durch einen starken Luftstrom gekühlt werden. Dieses führt bei einem eingestellten Temperaturprofil im besten Falle dazu, daß die Temperatur im Gefäß sich stets etwas unterhalb der eingestellten Temperatur befindet und so eine kontinuierliche Mikrowelleneinstrahlung vorhanden ist. Bei Überschreitung der eingestellten Temperatur würde die Leistung rapide abfallen, bis die Temperatur wieder unter der Vorgabe liegt. Stellt man eine feste Leistung ein, wird durch die Kühlung die maximale Temperatur für das jeweilige Lösungsmittel (im Druckgefäß etwa 26 – 30 °C über dem Siedepunkt) später erreicht, wodurch länger eingestrahlt werden kann.

Eine aktive Kühlung mit einem offenem Gefäß und einem Rückflußkühler ist aufgrund der Ausmaße des Reaktionsschachtes (etwa 40 x 300 mm) schlecht bis gar nicht möglich.

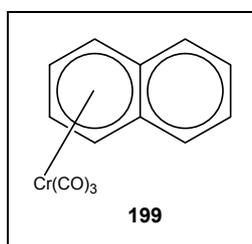
Als Lösungsmittel sind nur polare Lösungsmittel mit einer hohen Dielektrischen Konstante wie z.B. THF, Diglyme, DMF, Ethanol, Wasser, Acetonitril, Essigsäure, Essigester oder DMSO verwendbar. Unpolare Lösungsmittel wie z.B. Hexan zeigen mit Mikrowellenstrahlung keinen Temperatureffekt, können aber durch Zusatz eines der oben genannten Lösungsmittel ebenfalls verwendet werden. Auch der Zusatz von Salzen ist möglich. Die Wahl des Lösungsmittel hängt von den jeweiligen Edukten und der zu erzielenden maximalen Temperatur ab. Lösungsmittelfreie Reaktionen sind möglich, wenn die Edukte einen Mikrowelleneffekt zeigen.

9.1 *rac*-Tricarbonyl(η^6 -1-ethyldioxy-3,3-dimethylindan-2-on)chrom(0) (*rac*-204)



In einem Druckrohr werden 0.500 g (2.29 mmol) 1-Ethyldioxy-3,3-dimethylindan-2-on (**202**) und 0.504 g (2.29 mmol) Chromhexacarbonyl in 20 mL THF gelöst und unter einem kühlenden Luftstrom um das Gefäß in der Mikrowelle 1 h bei 250 W bestrahlt ($T_{\max} = 93\text{ }^{\circ}\text{C}$). Die Farbe ändert sich von farblos nach gelb. Nach dem Abkühlen wird über eine Schutzgasfritte mit Kieselgel abfiltriert und das Lösungsmittel abkondensiert. Das zurückbleibende Rohprodukt durch Säulenchromatographie (200 x 15 mm, Petrolether/TBME 4:1, dann TBME) gereinigt. 0.154 g (0.44 mmol, 19%) *rac*-Tricarbonyl(η^6 -1-ethyldioxy-3,3-dimethylindan-2-on)chrom(0) (*rac*-**204**) als hellgelben Feststoff, identifiziert durch Spektrenvergleich mit 5.7.

9.2 Tricarbonyl-(η^6 -Naphthalin)chrom(0) (**199**)



In einem Druckrohr werden 0.583 g (4.56 mmol) Naphthalin und 0.500 g (2.28 mmol) Chromhexacarbonyl in 20 mL THF gelöst und in der Mikrowelle 1 h über Temperaturkontrolle bei 85 °C bestrahlt ($P_{\max} = 300\text{ W}$). Die Farbe ändert sich von farblos nach dunkelrot. Nach dem Abkühlen wird über eine Schutzgasfritte mit Kieselgel abfiltriert und das Lösungsmittel abkondensiert. Das zurückbleibende

Rohprodukt durch Säulenchromatographie (200 x 15 mm, Petrolether, dann Petrolether/TBME 4:1, dann TBME) gereinigt. 0.108 g (0.41 mmol, 18 %) Tricarbonyl(η^6 -Naphthalin)chrom(0) (**199**) als orangen Feststoff, identifiziert durch Spektrenvergleich.^[91]

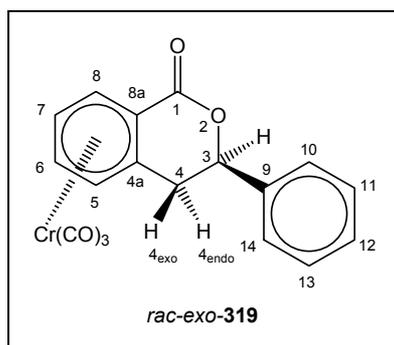
10. Isochromanon-Komplexe

AAV 1:

Eine verdünnte Lösung des lithiierten Diisopropylphosphans in THF wird auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und innerhalb von 2 Stunden tropfenweise mit einer verdünnten Lösung des Benzocyclobutenons in THF versetzt. Im Verlauf der Zugabe erfolgt ein Farbumschlag von orange über rot nach tiefbraun. Nach beendeter Zugabe lässt man eine halbe Stunde rühren und tropft dann innerhalb von 20 min. den in THF gelösten Aldehyd hinzu. Dabei ändert sich die Farbe der Lösung von braun nach orange. Man rührt weitere 2 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und hydrolysiert bei dieser Temperatur durch Zugabe von ges. wässr. Ammoniumchloridlösung. Nach dem Erwärmen auf $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ werden die Phasen getrennt, die wässrige Phase dreimal mit TBME extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel abkondensiert.

10.1 Umsetzung von *rac*-296 mit lithiierten Phosphanen

10.1.1 Umsetzung von Tricarbonyl[η^6 -benzocyclobutenon]chrom(0) mit Lithiumdiisopropyl-phosphid und Benzaldehyd



AAV 1 : 195 mg (1.58 mmol) Lithiumdiisopropylphosphid in 40 mL und 200 mg (0.79 mmol) *rac*-Tricarbonyl[η^6 -benzocyclobutenon]chrom(0) (*rac*-296) in 30 mL THF. Farbänderung bei Zugabe nach dunkelbraun. 419 mg (3.95 mmol) Benzaldehyd in 20 mL THF. Hydrolyse mit 40 mL ges. wss. NH_4Cl -Lösung. Säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (250x30 mm, TBME/Petrolether 1:1). 155 mg (0.43 mmol, 55

%) *rac*-Tricarbonyl[η^6 -*exo*-3-Phenyl-isochroman-1-on]chrom(0) (*rac-exo-319*) als gelborangen Feststoff, Smp. 158 °C (Zers.).

rac-exo-319: IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3082 cm⁻¹ (w, =CH), 2967 (m, sp³-C), 2924 (m, sp³-C), 2852 (m, sp³-C), 1965 (s, CrCO), 1886 (s, CrCO), 1704 (s, C=O, Lacton), 1526 (m), 1259 (s), 1066 (s, C-O), 1010 (s, C-O), 795 (s, ortho-disubst. Aromat), 771 (s, ortho-disubst. Aromat), 758 (s, ortho-disubst. Aromat). - ¹H-NMR (400.1 MHz, d₆-Aceton): δ = 3.02 (dd, ³*J*_{4endo,3} = 2.6 Hz, ²*J*_{4endo,4exo} = -16.4 Hz, 1H, 4_{endo}-H), 3.46 (m, ³*J*_{4exo,3} = 12.4 Hz, ²*J*_{4exo,4endo} = -16.4 Hz, 1H, 4_{exo}-H), 5.62 (m, ³*J*_{3,4endo} = 2.6 Hz, ³*J*_{3,4exo} = 12.4 Hz, 1H, 3-H), 5.71 (m, ³*J*_{5,6} = 6.3 Hz, 1H, 5-H), 5.77 (m, ³*J*_{6,5} = 6.3 Hz, 1H, 6-H), 6.07 (m, 1H, arom. H), 6.26 (m, 1H, arom. H). - ¹³C-NMR (100.6 MHz, d₆-Aceton, APT/HMQC): δ = 34.6 (+, CH₂, C-4), 80.6 (-, CH, C-3), 87.1 (+, C_q, C-8a), 91.9 (-, CH, arom. CH), 92.2 (-, CH, arom. CH), 93.8 (-, CH, arom. CH), 96.7 (-, CH, arom. CH), 112.8 (+, C_q, C-4a), 127.0 (-, CH, C-10/14), 129.5 (-, CH, C-11/13), 129.6 (-, CH, C-12), 139.1 (+, C_q, C-9), 164.4 (+, C_q, C=O, C-1), 232.2 (+, C_q, CrCO). - MS (70eV, 170°C): *m/z* (%) = 362 (17) [M⁺+2], 361(360,6) (40) [M⁺+1], 304 (18) [M⁺-2CO], 276 (39) [M⁺-3CO], 257 (13), 247 (27), 232 (100), 207 (15), 178 (32), 149 (15), 127 (13), 105 (29), 91 (13) [PhCH₂⁺]. - HRMS C₁₈H₁₂CrO₅: ber. 360.0090, gef. 360.0089. - C₁₈H₁₂CrO₅ (360.2): ber. C 60.01, H 3.36; gef. C 58.03, H 3.51 (2. Messung: gef. C 59.06, H 4.10).

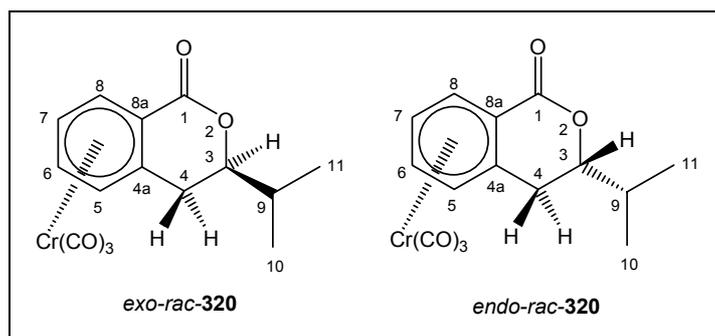
Durch Kristallisation aus Diethylether wurde ein für eine Kristallstrukturanalyse verwendbarer Kristall erhalten.

Kristallstrukturanalyse von *rac-exo-319*:

C₁₈H₁₂CrO₅, Molekulargewicht 360.28, Temperatur 300(2) K, Wellenlänge 0.71073 Å, Kristallsystem triklinisch, Raumgruppe P-1, a = 7.056(3) Å α = 91.53(6)°, b = 7.253(4) Å β = 99.07(5)°, c = 16.276(8) Å γ = 105.71(5)°, Volumen 789.7(7) Å³ Z = 2, *d*_{kal} = 1.515 Mg/m⁻³, Absorptionskoeffizient 0.749 mm⁻¹, F(000) = 368, Kristallgröße = 1.10 x 0.09 x 0.04 mm, Diffraktometer: Stoe IPDS area detector diffractometer, θ -range = 2.54° bis 26.06°, Index-Bereiche -7<=*h*<=8, -8<=*k*<=8, -19<=*l*<=20, Reflections collected / unique 5088 / 2855 [R(int) = 0.0855], Vollständigkeit der Daten (θ = 26.1) 92.5%, Absorptionkorrektur keine, keine Korrektur der Extinktion, Verfeinerungsmethode: kleinste Fehlerquadrate *F*², Qualität *F*² = 0.541, R-Indices:

[I>2σ(I)] R₁ = 0.0457, wR₂ = 0.0641, R-Indices (alle Daten): R₁ = 0.1673 , wR₂ = 0.0869, Raster-elektronendichte: – 0.240 e Å³

10.1.2 Umsetzung von *rac*-Tricarbonyl[η⁶-benzocyclobutenon]chrom(0) mit Lithiumdiisopropylphosphid und Isobutyraldehyd



AAV 1 : 146 mg (1.18 mmol) Lithiumdiisopropylphosphid in 30 mL und 150 mg (0.59 mmol) *rac*-Tricarbonyl[η⁶-benzocyclobutenon]chrom(0) (*rac*-**296**) in 20 mL THF. Farbänderung bei Zugabe nach dunkelbraun. 212 mg (2.95 mmol) Isobutyraldehyd in 15 mL THF. Hydrolyse mit 30 mL ges. wss. NH₄Cl-Lösung. Säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (300x30 mm, TBME/Petrolether 1:1).

I. 55 mg (0.17 mmol, 29 %) *rac*-Tricarbonyl[η⁶-*exo*-3-Isopropyl-isochroman-1-on]chrom(0) (*rac*-**exo-320**) als gelborangen Feststoff, Smp. 145 °C (Zers.).

II. 35 mg (0.11 mmol, 19 %) *rac*-Tricarbonyl[η⁶-*endo*-3-Isopropyl-isochroman-1-on]chrom(0) (*rac*-**endo-320**) als gelborangen Feststoff Smp. 142 °C (Zers.).

rac-**exo-320**: IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3083 cm⁻¹ (w, =CH), 2963 (m, sp³-C), 2929 (m, sp³-C), 1968 (s, CrCO), 1860 (s, CrCO), 1714 (s, C=O, Lacton), 1601 (w), 1527 (m), 1270 (s), 1100 (s, C-O), 801 (w-m, ortho-disubst. Aromat), 771 (w-m, ortho-disubst. Aromat) - ¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.06 (d, ³J_{10/11-9} = 6.8 Hz, 3H, 10-H/11-H), 1.10 (d, ³J_{10/11-9} = 6.8 Hz, 3H, 10-H/11-H), 2.06 (m, ³J_{9-10/11} = 6.8 Hz, 1H, 9-H), 2.59 (dd, ²J_{4gem} = –16.0 Hz, ³J_{4endo,3} = 2.8 Hz, 1H, 4_{endo}-H), 2.93 (dd, ²J_{4gem} = –16.0 Hz, ³J_{4exo,3} = 12.3 Hz, 4_{exo}-H), 4.37 (m, ³J_{3,4exo} = 12.3 Hz, ³J_{3,4endo} = 2.8 Hz, 1H, 3-H), 5.13 (m, 1H, arom. H), 5.33 (m, 1H, arom. H), 5.61 (m, 1H, arom. H), 6.13 (m, 1H, arom. H). - ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, APT/HMQC): δ = 18.1 (–, CH₃, C-10 o. C-11), 18.2 (–, CH₃, C-10

o. C-11), 29.6 (+, CH₂, C-4), 32.5 (-, CH, C-9), 83.4 (-, CH, C-3), 84.8 (+, C_q, C-4a), 88.2 (-, CH, arom. CH), 88.3 (-, CH, arom. CH), 94.9 (-, CH, arom. CH), 95.4 (-, CH, arom. CH), 110.5 (+, C_q, C-8a), 164.8 (+, C_q, C=O, C-1), 230.5 (+, C_q, CrCO) - MS (70eV, 60°C): *m/z* (%) = 328 (5) [M⁺+2], 327 (10) [M⁺+1], 326 (18) [M⁺], 270 (6) [M⁺-2CO], 242 (100) [M⁺-3CO], 224 (7), 196 (12), 142 (20), 119 (13), 91 (6) [PhCH₂⁺], 72 (7). - HRMS C₁₅H₁₄CrO₅: ber. 326.0246, gef. 326.0247.

rac-endo-320: IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3085 cm⁻¹ (w, =CH), 2963 (m, sp³-C), 2928 (m, sp³-C), 2875 (m, sp³-C), 1965 (s, CrCO), 1903 (s, CrCO), 1866 (s, CrCO), 1713 (s, C=O, Lacton), 1605 (w), 1525 (m), 1261 (s), 1109 (s, C-O), 1086 (s, C-O), 1003 (s, C-O), 799 (m-s, ortho-disubst. Aromat), 766 (m, ortho-disubst. Aromat) - ¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.05 (d, ³J_{10/11-9} = 6.9 Hz, 3H, 10-H/11-H), 1.08 (d, ³J_{10/11-9} = 6.8 Hz, 3H, 10-H/11-H), 2.04 (m, ³J_{9-10/11} = 6.9 Hz / 6.8 Hz, 1H, 9-H), 2.74 (dd, ²J_{4gem} = -16.4 Hz, ³J_{4exo,3} = 2.4 Hz, 1H, 4_{exo}-H), 3.07 (dd, ²J_{4gem} = -16.4 Hz, ³J_{4endo,3} = 12.9 Hz, 4_{endo}-H), 4.29 (m, ³J_{3,4endo} = 12.9 Hz, ³J_{3,4exo} = 2.4 Hz, 1H, 3-H), 5.15 – 5.20 (m, 2H, arom. H), 5.63 (m, 1H, arom. H), 6.33 (m, 1H, arom. H). - ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, APT/HMQC): δ = 18.1 (-, CH₃, C-10 o. C-11), 18.3 (-, CH₃, C-10 o. C-11), 29.3 (+, CH₂, C-4), 32.4 (-, CH, C-9), 83.2 (-, CH, C-3), 85.7 (+, C_q, C-4a), 89.3 (-, CH, arom. CH), 89.7 (-, CH, arom. CH), 92.8 (-, CH, arom. CH), 94.3 (-, CH, arom. CH), 111.1 (+, C_q, C-8a), 165.0 (+, C_q, C=O, C-1), 230.7 (+, C_q, CrCO) - MS (70eV, 100°C): *m/z* (%) = 327 (19) [M⁺+1], 326 (25) [M⁺], 242 (100) [M⁺-3CO], 210 (18), 186 (22), 155 (18), 117 (20). - HRMS C₁₅H₁₄CrO₅: ber. 326.0246, gef. 326.0245.

E Literaturangaben

- [1] E.O. Fischer, K. Öfele, *Chem. Ber.* **1957**, *90*, 2532-2535.
- [2] M.F. Semmelhack, *J. Organomet. Chem. Library B* **1976**, *1*, 361-395.
- [3] A. Solladié-Cavallo, *Adv. Metal-Organic Chem.* **1989**, *1*, 99-133.
- [4] D. A. Price, N. S. Simpkins, A-M. MacLeod, A.P. Watt, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 1961-1968.
- [5] D. A. Price, N. S. Simpkins, A-M. MacLeod, A.P. Watt, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 6159-6167.
- [6] R.A. Ewin, A.M. MacLeod, D.A. Price, N.S. Simpkins, A.P. Watt, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1997**, 401-406.
- [7] S. Pache, C. Botuha, R. Franz, E.P. Kündig, *Helv. Chim. Acta* **2000**, *83*, 2436-2451.
- [8] H.-G. Schmalz, K. Schellhaas, *Angew. Chemie* **1996**, 2277-2280 ; H.-G. Schmalz, K. Schellhaas, *Angew. Chemie, Int. Ed. Engl.* **1996**, 2146-2149 ; H.-G. Schmalz, K. Schellhaas, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 57-66.
- [9] T. Geller, H.-G. Schmalz, J.W. Bats, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 1537-1540 ; T. Geller, J. Jakupovic, H.-G. Schmalz, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 1541-1544.
- [10] H.-G. Schmalz, A. Schwarz, G. Dürner, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *35*, 6861-6864.
- [11] M. Brandts, R. Goddard, H. G. Wey, H. Butenschön, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 285-287 ; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 267-269.
- [12] M. Brandts, H.G. Wey, J. Bruckmann, C. Krüger, H. Butenschön, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 182-190.

- [13] B. Voigt, Dissertation, Universität Hannover **1997**.
- [14] B. Voigt, M. Brands, R. Goddard, R. Wartchow, H. Butenschön, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 2719-2727.
- [15] K.G. Dongol, Dissertation, Universität Hannover **2001**.
- [16] D. Leinweber, Dissertation, Universität Hannover **1998**.
- [17] D. Leinweber, R. Wartchow, H. Butenschön, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 167-179.
- [18] A. R. Maguire, N. R. Buckley, P. O'Leary, G. Ferguson, *J. Chem. Soc. Perkins Trans. I* **1998**, 4077-4092.
- [19] W. Starflinger, G. Kresze, K. Huss, *J. Org. Chem.* **1986**, 37-40.
- [20] M. P. Cava, R. L. Litle, D. R. Napier, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 2257-2263.
- [21] M. A. Bennett, A. K. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Transactions I* **1974**, 233-240.
- [22] D. Basavaial, P. R. Krishna, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 2403-2416.
- [23] R. Knorr, E. Lattke, E. Rapp, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 1207-1215.
- [24] Y. Cheng, H.-L. Ye, Y.-H. Zhan, O. Meth-Cohn, *Synthesis* **2001**, 904-908.
- [25] W. Borsche, W. Jacobs, *Chem. Ber.* **1914**, *118*, 354-363.
- [26] R. Wilhelm, Diplomarbeit, Universität Hannover **1998**.
- [27] D. B. Ramachary, N. S. Chowdari, C. F. Barbas III, *Synlett* **2003**, 1910-1914.

- [28] A. Carotti, F. Campagna, G. Casini, M. Ferappi, *Gazz. Chim. Ital.* **1979**, *109*, 329-333.
- [29] F. Campagna, A. Carotti, G. Casini, M. Ferappi, *Gazz. Chim. Ital.* **1983**, *113*, 507-513.
- [30] G.A. Russell, M. C. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 2007-2014.
- [31] P. K. Singh, R.N. Khanna, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 3753-3754.
- [32] R. Gleiter, H. Hoffmann, H. Irgartinger, M. Nixdorf, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2215-2224.
- [33] G. C. Fu, S-B. T. Nguyen, E. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9856-9857.
- [34] K. Louie, R. H. Grubbs, *Organometallics* **2002**, *21*, 2153-2164.
- [35] M. S. Sanford, J. A. Love, R. H. Grubbs, *Organometallics* **2001**, *25*, 5314-5318.
- [36] M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953-956.
- [37] B. de Clercq, F. Verpoort, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 9101-9104.
- [38] W. Jacobi, *J. Prakt. Chem.* **1931**, *129*, 55-81.
- [39] T. Imamoto, Y. Sugiura, N. Takiyama, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *38*, 4233-4236.
- [40] A. Hosomi et al., *Tetrahedron Lett.* **1978**, 3043-3046.
- [41] G. B. Gill, M. S. H. Idris, K. S. Kirollos, *J. Chem. Soc Perkin Trans. I* **1992**, *18*, 2355-2366.
- [42] S. G. Levine, B. Gopalakrishnan, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 1239-40.

- [43] A. Fujii, S. Hashigushi, N. Uemastu, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2521-2522.
- [44] K. Murata, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2186-2187.
- [45] K. Püntener, L. Schwink, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 8165-8168.
- [46] J. F. Larrow, E. N. Jacobsen, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 1939-1942.
- [47] D. H. R. Barton, P. D. Magnus, G. Smith, D. Zurr, *Chem. Commun.* **1971**, 861-863.
- [48] A.C. Cope, E.M. Hardy, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 441.
- [49] E. Brown, P. Leriverend, J.-M. Conia, *Tetrahedron Lett.* **1966**, *49*, 6115-6119.
- [50] D.A. Evans, A.M. Golob, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4765-4766.
- [51] P. Geetha, C. A. M. A. Huq, K. Rajagopalan, S. Swaminathan, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 569-570.
- [52] R. W. Alder, D. Colclough, F. Grams, A. G. Orpen, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 7933-7940.
- [53] R. H. Shapiro, M. F. Lipton, K. J. Kolonko, R. L. Boswell, L. A. Capuano, *Tetrahedron Lett.* **1975**.
- [54] J. T. Negri, T. Morwick, J. Doyon, P. D. Wilson, E. R. Hickey, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12189-12190.
- [55] K.G. Dongol, R. Wartchow, H. Butenschön, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 1972-1983.
- [56] L. A. Paquette, T. M. Morwick, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1230-1241.

- [57] L. A. Paquette, L. H. Kuo, J. Doyon, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3038-3047.
- [58] C. Clausen, Dissertation, Universität Hannover **1998**.
- [59] C. Clausen, R. Wartchow, H. Butenschön, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 93-113.
- [60] Y. Hirai, H. Egawa, T. Yamazaki, *Heterocycles* **1984**, *22*, 1359-1362.
- [61] E. Breitmaier, Alkaloide : Betäubungsmittel, Halluzinogene, und andere Wirkstoffe, Leitstrukturen aus der Natur, 2. Aufl., Teubner Stuttgart **2002**, S. 61 ff.
- [62] S. McLean, M.-S. Lin, J. Whelan, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 2425-2428.
- [63] R. Knorr, E. Lattke, E. Rappé, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 1207-1215.
- [64] M. P. Cava, R. L. Litle, D. R. Napier, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 2257-2263.
- [65] A. Sudo, K. Saigo, *Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, *9*, 2153-2156.
- [66] C. F. Koelsch, L. F. LeClaire, *J. Org. Chem.* **1941**, *6*, 516-527.
- [67] L. L. Rodina, I. Kuruts, I. K. Korobytsina, *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1981**, *17*, 1711-1722.
- [68] A. Sudo, K. Saigo, *Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, *9*, 2153-2156.
- [69] C. F. Koelsch, L. F. LeClaire, *J. Org. Chem.* **1941**, *6*, 516-527.
- [70] T. Koike, K. Murata, T. Ikariya, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3833-3836.
- [71] K. Murata, K. Okano, M. Miyagi, H. Iwane, R. Noyori, T. Ikariya, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1119-1121.

- [72] K. Murata, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2186-2187.
- [73] J. J. Gajewski, K. R. Gee, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 967-971.
- [74] L. Brandsma, H. D. Verkruisje, C. Schade, R. und R. Schleyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 260-261
- [75] S. Riedel, Diplomarbeit, Universität Hannover **2003**.
- [76] W. J. Houlihan et al., *Heterocyclic Compounds, Vol. 25 : Indoles, Part I*, Wiley-Interscience **1972**, 3 ff.
- [77] W. J. Houlihan et al., *Heterocyclic Compounds, Vol. 25 : Indoles, Part I*, Wiley-Interscience **1972**, 63 ff.
- [78] F. C. Pigge, S. Fang, N. P. Rath, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *559*, 131-140.
- [79] J. F. M. da Silva, S. J. Garden, A. Pinto, *J. Braz. Chem. Soc.* **2001**, *12*, 273-324.
; im Internet unter http://jbcs.sbq.org.br/jbcs/2001/vol12_n3/187-00.pdf
- [80] V. M. Sharma, P. Prasanna, K. V. Adi Seshu, B. Renuka, C.V. Laxman Rao, G. S. Kumar, C. P. Narasimhulu, P. A. Babu, R. C. Puranik, D. Subramanyam, A. Venkateswarlu, S. Rajagopal, K. B. S. Kumar, C. S. Rao, N. V. S. Rao Mumidi, D. S. Deevi, R. Ajaykumar, R. Rajagopalan, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2002**, *12*, 2303-2307.
- [81] B. Witkop, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 5664-5669.
- [82] W. J. Houlihan et al., *Heterocyclic Compounds, Vol. 25 : Indoles, Part I*, Wiley-Interscience **1972**, 135 ff.
- [83] D.W. Ockenden, K. Schofield, *J. Chem. Soc.* **1953**, 612-618.
- [84] C. M. Atkinson, J. W. Kershaw, A. Taylor, *J. Chem. Soc.* **1962**, 4426-4431.

- [85] J. W. Kershaw, A. Taylor, *J. Chem. Soc.* **1964**, 4320-4327.
- [86] R. C. Elderfield, H.H. Rembges, *J. Org. Chem.* **1967**, 3809-3814.
- [87] B. Muschalek, Diplomarbeit, Universität Hannover **2003**.
- [88] P. Lidsröm, J. Tierney, B. Wathey, J. Westmann, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 9225-9283.
- [89] B. L. Hayes, *Microwave Synthesis: Chemistry at the Speed of Light*, CEM Corp. **2002**.
- [90] S.L. VanAtta, B.A. Duclos, D.B. Green, *Organometallics* **2000**, *19*, 2397-2399.
- [91] V. Desobry, E. P. Kündig, *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64*, 1288-1296.
- [92] M. Schnebel, Dissertation, Universität Hannover **2002**.
- [93] M. Schnebel, I. Weidner, R. Wartchow, H. Butenschön, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, *22*, 4363-4372.
- [94] H. Butenschön, *Pure Appl. Chem.* **2002**, *74*, 57-62.
- [95] H. Butenschön, *Synlett* **1999**, 680-691.
- [96] B. Voigt, M. Brands, R. Goddard, R. Wartchow, H. Butenschön, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 2719-2727.
- [97] M. Brands, H.G. Wey, J. Bruckmann, C. Krüger, H. Butenschön, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 182-190.
- [98] M. Brands, H.G. Wey, R. Krömer, C. Krüger, H. Butenschön, *Liebigs Ann.* **1995**, 253-265.

- [99] M. Brands, J. Bruckmann, C. Krüger, H. Butenschön, *J. Chem. Soc, Chem. Commun.* **1994**, 999-1000.
- [100] M. Brands, R. Goddard, H.G. Wey, R. Wartchow, H. Butenschön, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 2719-2727; *Angew. Chemie Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 267-269.
- [101] E.P. Kündig, J. Leresche, L. Saudan, G. Bernardinelli, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 21, 7363-7378.

Lebenslauf

Name Ingo Weidner
Geburtstag/-ort 19. August 1972 / Hannover
Eltern Hartmut Weidner, Maschinenbau-Ingenieur
Iris Weidner, geb. Aust, Großh.-Kauffrau
Familienstand ledig

■ Schulische Ausbildung

1979 – 1983 Grundschule Hannover-Mühlenberg
1983 – 1992 Integrierte Gesamtschule Hannover-Mühlenberg
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

■ Wehrdienst

Juli '92 – Juni '93 Grundwehrdienst, Munster (Lüneburger Heide)

■ Hochschulausbildung

Okt.'93 – Mai.'99 • Chemie (Diplom), Universität Hannover
Fächerkombination Hauptstudium: Anorganische Chemie,
Organische Chemie, Physikalische Chemie, Technische Chemie

Diplomarbeit Thema „Untersuchungen zu Umsetzungen von
Carbonsäurederivaten mit Samariumdiiodid in Gegenwart von
elementarem Samarium“, Arbeitskreis Prof. Dr. H. Butenschön,
Universität Hannover

■ Promotion

Juli 1999 Beginn der vorliegenden Dissertation unter der Leitung von Prof.
Dr. Butenschön im Institut für Organische Chemie der Universität
Hannover

Apr. '00 bis Jun. '03 wissenschaftlicher Mitarbeiter im Rahmen eines von der Deutschen
Forschungsgemeinschaft geförderten Projektes

■ Publikationen

- C. Clausen, I. Weidner, H. Butenschön, „New Coupling Reactions of Some Acyl Chlorides with Samarium Diiodide in the Presence of Samarium : Carbinols from Three Acyl Units”, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 3799-3806.
- M. Schnebel, I. Weidner, R. Wartchow, H. Butenschön, „Reactions of Benzocyclobutenone Tricarbonylchromium Complexes with Lithium Dialkylphosphides: New Access to Isochromanones”, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 4363-4372.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich meine Dissertation selbstständig verfasst und die benutzten Hilfsmittel sowie die zu Hilfeleistungen herangezogenen Institutionen vollständig angegeben habe.

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass meine Dissertation nicht schon als Diplom- oder ähnliche Prüfungsarbeit verwendet wurde.

Hannover, den 26.11.2003

.....

(Ingo Weidner)