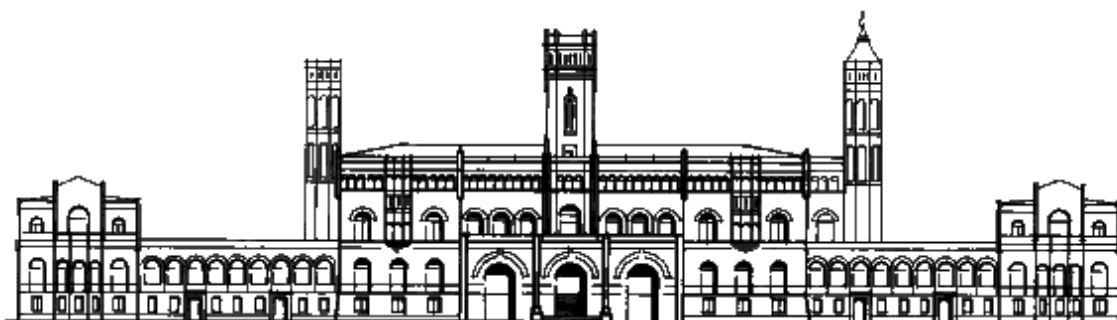


# Chirale Chrom(0)-Komplexe



DISSERTATION

Vom Fachbereich Chemie der Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation von

Diplom-Chemiker

**Markus Strotmann**

geboren am 04.03.1967 in Lohne

**1999**

Referent:

Prof. Dr. H. Butenschön

Korreferent:

Prof. PhD. DSc. H. M. R. Hoffmann

Tag der Promotion:

12.02.1999

## ABSTRACT

### Chirale Chrom(0)-Komplexe

Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0) **40** ist ein sehr effektives Reagenz zur Darstellung unterschiedlichster Chrom(0)-Komplexe. In Ligandenaustauschreaktionen lassen sich aus chiralen Diaminen und **40** in hohen Ausbeuten und bei Temperaturen von 65 °C Diamintetracarbonylchrom(0)-Komplexe erhalten.

Ausgehend von Chelatdiamintetracarbonylchrom(0)-Komplexen können ( $\eta^6$ -Aren)tricarbonylchrom(0)-Komplexe dargestellt werden. In Gegenwart von Bortrifluorid-Diethyletherat in siedendem THF gelingt der Metalltransfer unter Abspaltung von Kohlenmonoxid vom Diamintetracarbonylchrom(0)-Komplex auf einen aromatischen Liganden.

Rhodium auf Aluminiumoxid ist ein sehr geeigneter Katalysator, um aromatische Gruppen enantiomerenreiner Aminliganden zu Cyclohexanringen zu reduzieren. Diese Reaktionen verlaufen in salzsaurer, wäßriger Lösung bei 20 °C und Atmosphärendruck.

Tetracarbonyl[L-methioninmethylester]chrom(0) (**78**), das direkt aus Hexacarbonylchrom(0) und L-Methioninmethylester zugänglich ist, eignet sich sehr gut als Komplexierungsreagenz zur Darstellung von ( $\eta^6$ -Aren)tricarbonylchrom(0)-Komplexen.

1,4-Diaza-1,3-butadiene, Bis(arylamino)acenaphthene, *N*-(2-Pyridinylmethyl)imine und 2-(2-Pyridinyl)-2-oxazoline sind sehr gute Liganden für das Tetracarbonylchrom(0)-Fragment. Ausgehend von Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0) **40** lassen sich diese chiralen Ligandentypen in hohen, zum Teil quantitativen Ausbeuten in die entsprechenden, Tetracarbonylkomplexe überführen. Über den Umweg der Reduktion des Diazadiensystems zum Chelatdiamin, die sowohl am freien Liganden, wie auch am Komplex durchführbar ist, lassen sich die Diazadientetracarbonylchrom(0)-Komplexe zur Komplexierung aromatischer Liganden verwenden.

Ausgehend von Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0) **40** gelingt die Darstellung zweizähliger Phosphantetracarbonylchrom(0)-Komplexe. Chirale Komplexe wie (*S,S*)-DIOP-, (*R*)-BINAP- und (*R*)-Tol-BINAP-Tetracarbonylchrom(0) können in quantitativer Ausbeute synthetisiert werden.

Der Metalltransfer auf aromatische Liganden gelingt ausgehend von den Tricarbonyl-[(5-10)- $\eta^6$ -1-(naphthylen-2',3'-dioxy)-(2*S*)-isopropyl-(5*R*)-methylcyclohexan]chrom(0)-Komplexen *endo*-**181** oder *exo*-**181** in koordinierenden Lösungsmitteln mit Ausbeuten von bis zu 81 %.

Chirale Chrom(0)-Komplexe, Diamintetracarbonylchrom(0)-Komplexe, Thioamintetracarbonylchrom(0)-Komplexe, Diazadientetracarbonylchrom(0)-Komplexe, Diphosphantetracarbonylchrom(0)-Komplexe, ( $\eta^6$ -Aren)tricarbonylchrom(0)-Komplexe, ( $\eta^6$ -Naphthalin)tricarbonylchrom(0)-Komplexe, Komplexierungsreaktionen.

## ABSTRACT

### Chiral Chromium(0) Complexes

Tetracarbonyl(norbornadiene)chromium(0) **40** is a powerful reagent for the synthesis of different chromium(0) complexes. Ligand exchange reactions of **40** with chiral diamines lead at temperatures of 65 °C in high yields to diaminetetracarbonylchromium(0) complexes.

Starting from bidentate diaminetetracarbonylchromium(0) complexes it is possible to generate ( $\eta^6$ -arene)tricarbonylchromium(0) complexes. In the presence of borontrifluoride diethyletherate in boiling THF the metal transfer succeeds under elimination of carbon monoxide from the diaminetetracarbonyl complex to an aromatic ligand.

Rhodium on alumina is a highly efficient catalyst for reducing aromatic systems of enantiomerically pure amine ligands to cyclohexanes. This reactions take place in aqueous solutions at pH = 1 at 20 °C and atmospheric pressure.

1,4-Diaza-1,3-butadienes, bis(arylamine)acenaphthenes, *N*-(2-pyridinylmethylene)imines and 2-(2-pyridinyl)-2-oxazolines were found as very good ligands for the tetracarbonylchromium(0) fragment. Starting from tetracarbonyl(norbornadiene)-chromium(0) **40** and similar chiral ligands succeed the synthesis of tetracarbonyl complexes in highly, often quantitative yields. The reduction of the diazadiene systems from the free ligands or the tetracarbonyl complexes leads to diamine systems. By this way it is possible to use these kind of complexes to syntheses ( $\eta^6$ -arene)-tricarbonylchromium(0) complexes in an indirect way.

Tetracarbonyl(norbornadiene)chromium(0) **40** can also be used as a starting material to generate bidentate tetracarbonylphosphanechromium(0) complexes. Chiral complexes as (*S,S*)-DIOP-, (*R*)-BINAP- und (*R*)-Tol-BINAP-tetracarbonylchromium(0) are built up in quantitative yield.

The metal transfer to aromatic ligands succeeds from the tricarbonyl-[(5-10)- $\eta^6$ -1-(naphthylen-2',3'-dioxy)-(2*S*)-isopropyl-(5*R*)-methylcyclohexan]chromium(0) complexes *endo*-**181** or *exo*-**181** in coordinating solvents with yields up to 81 %.

chiral chromium(0) complexes, diaminetetracarbonylchromium(0) complexes, tetracarbonylthioaminechromium(0) complexes, diazadienetetracarbonylchromium(0) complexes, tetracarbonyldiphosphanechromium(0) complexes, ( $\eta^6$ -arene)tricarbonylchromium(0) complexes, ( $\eta^6$ -naphthalene)tricarbonylchromium(0) complexes, complexation reactions.

*Im Lichte bereits erlangter Erkenntnis  
erscheint das glücklich Erreichte  
fast wie selbstverständlich*

*A. Einstein*

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Januar 1996 bis Januar 1999 am Institut für Organische Chemie der Universität Hannover unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Butenschön.

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

Meinen Kollegen Herrn Dr. Jan Foerstner, Frau Dr. Beate Voigt, Herrn Dr. Holger Ziehe, Herrn Dr. Uwe Behrendt, Herrn Dr. Dirk Leinweber, Herrn Dr. Christian Clausen, Herrn Dipl.-Chem. Alf Kakoschke, Herrn Dipl.-Chem. Matthias Schnebel, Herrn Dipl.-Chem. Robert Pfeifer, Herrn MSc. Krishna Gopal Dongol und Herrn Dr. Nissan Ashkenazi möchte ich für viele interessante Diskussionen, für die stete Hilfsbereitschaft und das sehr gute Arbeitsklima danken. Insbesondere Herrn Dr. Jan Foerstner danke ich für die Einführung in die Arbeitsweise der Metallorganik. Mein besonderer Dank geht an Herrn Dipl.-Chem. Alf Kakoschke, Herrn Dipl.-Chem. Matthias Schnebel und Herrn Dipl.-Chem. Robert Pfeifer für das zügige und gewissenhafte Korrekturlesen dieser Arbeit.

Den Mitarbeitern der Spektroskopischen Abteilung des Instituts für Organische Chemie danke ich für die Aufnahme der IR-, NMR- und MS-Spektren, insbesondere Frau D. Körtje, Frau M. Rettstadt und Herrn R. Nötel für die schnelle Messung oxidationsempfindlicher Substanzen.

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

Allen Mitgliedern des Arbeitskreises von Herrn Prof. Dr. V. N. Kalinin danke ich für die herzliche Aufnahme während meines Forschungsaufenthaltes am A. N. Nesmeyanov Institute of Organo-Element-Compounds, Russian Academy of Sciences. Besonders möchte ich mich bei Herrn Dr. Sergey K. Moiseev bedanken, ohne den ich mich in Moskau nur schwer zurechtgefunden hätte. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung dieses Projektes.

Allen Personen, die zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben, danke ich herzlich.

Der Merck KGaA, der Degussa AG, der BASF AG, der Boehringer Mannheim GmbH und der Boehringer Ingelheim KG danke ich für die großzügigen Chemikalienspenden.

*meinen lieben Eltern,*

*Karen & Lina*



## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Hauptteil</b>	<b>11</b>
<b>2.1</b>	<b>Theorie der enantioselektiven Komplexierung mittels chiraler Komplexierungsreagenzien</b>	<b>11</b>
<b>2.2</b>	<b>Stereochemisch markierte aromatische Ligandensysteme</b>	<b>14</b>
2.2.1	Darstellung stereochemisch markierter aromatischer Ligandensysteme	15
2.3	Komplexierung stereochemisch markierter aromatischer Ligandensysteme mit Hexacarbonylchrom(0)	18
2.3.1	Vergleich der stereochemisch markierten diastereomeren Chromaren-Komplexe <b>34-38</b>	21
<b>2.4</b>	<b>Tetracarbonyl(<math>\eta^4</math>-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien)chrom(0)</b>	<b>24</b>
2.4.1	Darstellung von Tetracarbonyl( $\eta^4$ -bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien)chrom(0) ( <b>40</b> )	25
2.4.2	Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0) <b>40</b> als Edukt zur Synthese von ( $\eta^6$ -Aren)tricarbonylchrom(0)-Komplexen	25
<b>2.5</b>	<b>Amincarbonylchrom(0)-Komplexe</b>	<b>27</b>
2.5.1	Triamintricarbonylchrom(0)-Komplexe	27
2.5.2	Aminpentacarbonylchrom(0)-Komplexe	28
2.5.3	Katalytische Reduktion aromatischer Amine am System Wasserstoff/Rhodium/Aluminiumoxid	29
2.5.4	Chelatdiamintetracarbonylchrom(0)-Komplexe	31

<b>2.6</b>	<b>Eine neue Methode zur Darstellung von (<math>\eta^6</math>-Aren)tricarbonylchrom(0)-Komplexen: Komplexierung stereochemisch markierter aromatischer Ligandensysteme mit Chelatdiamintetracarbonylchrom(0)-Komplexen</b>	<b>39</b>
<b>2.7</b>	<b>Tetracarbonyl[L-methioninmethylester]chrom(0)</b>	<b>43</b>
2.7.1	Komplexierung stereochemisch markierter aromatischer Ligandensysteme mit Tetracarbonyl[L-methioninmethylester]chrom(0) ( <b>78</b> )	45
<b>2.8</b>	<b>Diazadientetracarbonylchrom(0)-Komplexe</b>	<b>46</b>
2.8.1	(1,4-Diaza-1,3-butadien)tetracarbonylchrom(0)-Komplexe	46
2.8.2	Tetracarbonyl[N-(2-pyridinylmethyl)imin]chrom(0)-Komplexe	54
2.8.3	Tetracarbonyl(2-pyridinylloxazolin)chrom(0)-Komplexe	62
2.8.4	Spezielle Chelat-Liganden	66
2.8.4.1	Darstellung von [N-(2-Thienylmethyl)-(S)-1-cyclohexylethylamin] ( <b>129</b> )	66
2.8.4.2	Versuche zur Darstellung von Tetracarbonyl[2'-pyridinyl-(2S)-isopropyl-(5R)-methylcyclohexanonimin]chrom(0) ( <b>134</b> )	67
2.8.4.3	Tetracarbonyl(bisoxazolin)chrom(0)-Komplexe	68
2.8.5	Versuche zur Komplexierung stereochemisch markierter aromatischer Ligandensysteme mit Diazadientetracarbonylchrom(0)-Komplexen	70
<b>2.9</b>	<b>Amincarbonylchrom(0)-Komplexe durch Reduktion des Diazadiensystems</b>	<b>72</b>
<b>2.10</b>	<b>Phosphancarbonylchrom(0)-Komplexe</b>	<b>76</b>
2.10.1	Chelatphosphantetracarbonylchrom(0)-Komplexe	77
2.10.2	Versuche zur Komplexierung stereochemisch markierter aromatischer Ligandensysteme mit Chelatphosphantetracarbonylchrom(0)-Komplexen	89

<b>2.11</b>	<b>Chirale Derivate des (<math>\eta^6</math>-Naphthalin)tricarbonylchrom(0)</b>	<b>91</b>
2.11.1	Darstellung chiraler Derivate des ( $\eta^6$ -Naphthalin)tricarbonylchrom(0)	92
2.11.2	Komplexierung stereochemisch markierter aromatischer Ligandensysteme mit Tricarbonyl[(5-10)- $\eta^6$ -1-(naphthylen-2',3'-dioxy)-(2 <i>S</i> )-isopropyl-(5 <i>R</i> )-methylcyclohexan]chrom(0) <i>endo</i> - <b>181</b> und <i>exo</i> - <b>181</b>	99
<b>3</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>102</b>
<b>4</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>111</b>
<b>4.1</b>	<b>Allgemeines</b>	<b>111</b>
<b>4.2</b>	<b>Darstellung stereochemisch markierter aromatischer Ligandensysteme</b>	<b>113</b>
4.2.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung substituierter Benzoesäureester (AAV 1)	113
4.2.2	(1 <i>S</i> )-1-Ethoxycarbonylethyl-2-methoxybenzoat ( <b>24</b> )	114
4.2.3	(1 <i>S</i> )-1-Ethoxycarbonylethyl-3,4-dimethoxybenzoat ( <b>27</b> )	115
4.2.4	(1 <i>R</i> )-2-Methoxybenzoesäure-(2 <i>S</i> )-isopropyl-(5 <i>R</i> )-methylcyclohexylester ( <i>R,S,R</i> )-( <b>29</b> ) und (1 <i>S</i> )-2-Methoxybenzoesäure-(2 <i>R</i> )-isopropyl-(5 <i>S</i> )-methylcyclohexylester ( <i>S,R,S</i> )-( <b>29</b> )	116
4.2.5	(1 <i>R</i> )-3,4-Dimethoxybenzoesäure-(2 <i>S</i> )-isopropyl-(5 <i>R</i> )-methylcyclohexylester ( <b>30</b> )	117
4.2.6	1-[(1' <i>R</i> ,2' <i>R</i> )-1',2'-Dimethylethylendioxy]methyl-2-methoxybenzol ( <b>33</b> )	119
<b>4.3</b>	<b>Darstellung von (<math>\eta^6</math>-Aren)tricarbonylchrom(0)-Komplexen stereochemisch markierter aromatischer Ligandensysteme mit Hexacarbonylchrom(0)</b>	<b>120</b>
4.3.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung von ( $\eta^6$ -Aren)tricarbonylchrom(0)-Komplexen mit Hexacarbonylchrom(0) (AAV 2)	120

4.3.2	Tricarbonyl[ $\eta^6$ -(1 <i>S</i> )-1-ethoxycarbonylethyl-2-methoxybenzoat]-chrom(0) ( <b>34</b> )	121
4.3.3	Tricarbonyl[ $\eta^6$ -(1 <i>S</i> )-1-ethoxycarbonylethyl-3,4-dimethoxybenzoat]-chrom(0) ( <b>35</b> )	122
4.3.4	Tricarbonyl[ $\eta^6$ -(1 <i>R</i> )-2-methoxybenzoesäure-(2 <i>S</i> )-isopropyl-(5 <i>R</i> )-methylcyclohexylester]chrom(0) ( <b>36</b> )	123
4.3.5	Tricarbonyl[ $\eta^6$ -(1 <i>R</i> )-3,4-dimethoxybenzoesäure-(2 <i>S</i> )-isopropyl-(5 <i>R</i> )-methylcyclohexylester]chrom(0) ( <b>37</b> )	125
4.3.6	Tricarbonyl{ $\eta^6$ -1-[(1' <i>R</i> ,2' <i>R</i> )-1',2'-dimethylethylendioxy]methyl-2-methoxybenzol}chrom(0) ( <b>38</b> )	126
<b>4.4</b>	<b>(<math>\eta^4</math>-Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien)tetracarbonylchrom(0) (<b>40</b>)</b>	<b>127</b>
4.4.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung von ( $\eta^6$ -Aren)-tricarbonylchrom(0)-Komplexen mit Tetracarbonyl(norbornadien)-chrom(0) <b>40</b> (AAV 3)	128
4.4.2	Darstellung von Tricarbonyl[ $\eta^6$ -1-(1',2'-dimethylethylendioxy)methyl-2-methoxybenzol]chrom(0) ( <b>38</b> ) aus Tetracarbonyl(norbornadien)-chrom(0) <b>40</b>	128
4.4.3	Darstellung von Tricarbonyl( $\eta^6$ -naphthalin)chrom(0) ( <b>42</b> ) aus Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0) <b>40</b>	129
<b>4.5</b>	<b>Versuche zur Darstellung von Triamintricarbonylchrom(0)-Komplexen</b>	<b>130</b>
4.5.1	<i>rac</i> -Tri(2-aminobutan)tricarbonylchrom(0) ( <b>44</b> )	130
4.5.2	Pentacarbonyl-[( <i>S</i> )-1-cyclohexylethylamin]chrom(0) ( <b>47</b> )	131
<b>4.6</b>	<b>Katalytische Reduktion aromatischer Amine am System Wasserstoff/Rhodium/Aluminiumoxid</b>	<b>132</b>
4.6.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift für die katalytische Hydrierung aromatischer Amine an Rhodium auf Aluminiumoxid (AAV 4)	132
4.6.2	( <i>S</i> )-1-Cyclohexylethylamin ( <b>49</b> )	132

4.6.3	( <i>S</i> )-2-Amino-3-cyclohexyl-1-propanol ( <b>51</b> )	133
4.6.4	(-)-(4 <i>S</i> ,5 <i>S</i> )-5-Amino-2,2-dimethyl-4-cyclohexyl-1,3-dioxan ( <b>53</b> )	133
<b>4.7</b>	<b>Chelatdiamintetracarbonylchrom(0)-Komplexe</b>	<b>134</b>
4.7.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung von Chelatdiamin-tetracarbonylchrom(0)-Komplexen aus flüssigen Aminen ohne Lösungsmittel (AAV 5)	134
4.7.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung von Chelatdiamin-tetracarbonylchrom(0)-Komplexen aus Tetracarbonyl(norbornadien)-chrom(0) (AAV 6)	135
4.7.3	( <i>trans</i> -1,2-Diaminocyclohexan)tetracarbonylchrom(0) <i>rac</i> -( <b>55</b> )	135
4.7.4	[ <i>trans</i> -(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i> )-1,2-Diaminocyclohexan]tetracarbonylchrom(0) (1 <i>R</i> ,2 <i>R</i> )-(b55)	136
4.7.5	(1,2-Diaminopropan)tetracarbonylchrom(0) <i>rac</i> -(b57)	136
4.7.6	(1,3-Diaminopentan)tetracarbonylchrom(0) <i>rac</i> -(b59)	137
4.7.7	Tetracarbonyl[( <i>S</i> )-2-(cyclohexylaminmethyl)pyrrolidin]chrom(0) (b66)	138
4.7.8	( <i>S</i> )-2-(Butylaminmethyl)pyrrolidin (b69)	139
4.7.9	[( <i>S</i> )-2-(Butylaminmethyl)pyrrolidin]tetracarbonylchrom(0) (b70)	140
4.7.10	Tetracarbonyl{( <i>R</i> )-1-[5-chlor-2-(methylamino)phenyl]-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin}chrom(0) (b73)	141
4.7.11	[( <i>R</i> )-2,2'-Diamino-1,1'-binaphthyl]tetracarbonylchrom(0) (b75)	142
4.7.12	<i>N,N'</i> -Bis[(4 <i>S</i> ,5 <i>S</i> )-5-amino-2,2-dimethyl-4-phenyl-1,3-dioxan]-1,2-ethandiamin (b148)	143
4.7.13	( <i>N,N'</i> -Bis[(4 <i>S</i> ,5 <i>S</i> )-5-amino-2,2-dimethyl-4-phenyl-1,3-dioxan]-1,2-ethandiamin)tetracarbonylchrom(0) (b149)	144
4.7.14	( <i>N,N'</i> -Dicyclohexyl)-1,2-ethandiamin (b150)	146
4.7.15	Tetracarbonyl[( <i>N,N'</i> -dicyclohexyl)-1,2-ethandiamin]chrom(0) (b151)	146
<b>4.8</b>	<b>Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Komplexierung aromatischer Ligandensysteme ausgehend von Chelatdiamintetracarbonylchrom(0)-Komplexen (AAV 7)</b>	<b>148</b>

<b>4.9</b>	<b>Tetracarbonyl[L-methioninmethylester]chrom(0) (78)</b>	<b>149</b>
<b>4.10</b>	<b>Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Komplexierung aromatischer Ligandensysteme ausgehend von Tetracarbonyl[L-methioninmethylester]chrom(0) (78) (AAV 8)</b>	<b>150</b>
<b>4.11</b>	<b>(1,4-Diaza-1,3-butadien)tetracarbonylchrom(0)-Komplexe</b>	<b>151</b>
4.11.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung von (1,4-Diaza-1,3-butadien)tetracarbonylchrom(0)-Komplexen aus Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0) (AAV 9)	151
4.11.2	Tetracarbonyl( <i>N,N'</i> -dicyclohexyl-1,2-ethandiimin)chrom(0) ( <b>85</b> )	151
4.11.3	<i>N,N'</i> -Di[( <i>S</i> )-1-cyclohexylethyl]-1,2-ethandiimin ( <b>87</b> )	153
4.11.4	Tetracarbonyl( <i>N,N'</i> -di[( <i>S</i> )-1-cyclohexylethyl]-1,2-ethandiimin)-chrom(0) ( <b>88</b> )	154
4.11.5	<i>N,N'</i> -Bis[(4 <i>S</i> ,5 <i>S</i> )-5-amino-2,2-dimethyl-4-phenyl-1,3-dioxan]-1,2-ethandiimin ( <b>89</b> )	155
4.11.6	( <i>N,N'</i> -Bis[(4 <i>S</i> ,5 <i>S</i> )-5-amino-2,2-dimethyl-4-phenyl-1,3-dioxan]-1,2-ethandiimin)tetracarbonylchrom(0) ( <b>90</b> )	156
<b>4.12</b>	<b>[Bis(arylamino)acenaphthen]tetracarbonylchrom(0)-Komplexe</b>	<b>157</b>
4.12.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung von [Bis(arylamino)acenaphthen]tetracarbonylchrom(0)-Komplexen (AAV 10)	157
4.12.2	Tetracarbonyl[bis(phenylamino)acenaphthen]chrom(0) ( <b>95</b> )	158
4.12.3	Tetracarbonyl[bis( <i>p</i> -methoxyphenylamino)acenaphthen]chrom(0) ( <b>96</b> )	159
4.12.4	[Bis( <i>p</i> -bromphenylamino)acenaphthen]tetracarbonylchrom(0) ( <b>96</b> )	160
<b>4.13</b>	<b>Tetracarbonyl[<i>N</i>-(2-pyridinylmethyl)imin]chrom(0)-Komplexe</b>	<b>161</b>
4.13.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung von Tetracarbonyl[ <i>N</i> -(2-pyridinylmethyl)imin]chrom(0) Komplexen (AAV 11)	161
4.13.2	Tetracarbonyl[ <i>N</i> -(2-pyridinylmethyl)-( <i>R</i> )-1-phenylethylimin]-chrom(0) ( <b>105</b> )	161

4.13.3	Tetracarbonyl[ <i>N</i> -(2-pyridinylmethylen)-(S)-1-cyclohexylethylimin]-chrom(0) ( <b>107</b> )	162
4.13.4	<i>N</i> -(2-Pyridinylmethylen)-(4 <i>S</i> ,5 <i>S</i> )-5-amino-2,2-dimethyl-4-phenyl-1,3-dioxan ( <b>108</b> )	164
4.13.5	Tetracarbonyl[ <i>N</i> -(2-pyridinylmethylen)-(4 <i>S</i> ,5 <i>S</i> )-5-amino-2,2-dimethyl-4-phenyl-1,3-dioxan]chrom(0) ( <b>109</b> )	165
4.13.6	Tetracarbonyl[ <i>N</i> -(2-pyridinylmethylen)-L-valinmethylester]chrom(0) ( <b>112</b> )	166
4.13.7	Tetracarbonyl[ <i>N</i> -(2-pyridinylmethylen)-L-leucinmethylester]chrom(0) ( <b>115</b> )	167
4.13.8	Tetracarbonyl[ <i>N</i> -(2-pyridinylmethylen)-L-methioninmethylester]-chrom(0) ( <b>117</b> )	168
<b>4.14</b>	<b>Tetracarbonyl(2-pyridinyloxazolin)chrom(0)-Komplexe</b>	<b>170</b>
4.14.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung von Tetracarbonyl-(2-pyridinyloxazolin)chrom(0)-Komplexen (AAV 12)	170
4.14.2	Tetracarbonyl[( <i>S</i> )-4-methyl-2-(2-pyridinyl)-2-oxazolin]chrom(0) ( <b>122</b> )	170
4.14.3	Tetracarbonyl[( <i>S</i> )-4-isopropyl-2-(2-pyridinyl)-2-oxazolin]chrom(0) ( <b>125</b> )	171
4.14.4	Tetracarbonyl[( <i>S</i> )-4-cyclohexylmethyl-2-(2-pyridinyl)-2-oxazolin]-chrom(0) ( <b>127</b> )	172
<b>4.15</b>	<b><i>N</i>-(2-Thienylmethylen)-(S)-1-cyclohexylethylamin (<b>129</b>)</b>	<b>173</b>
<b>4.16</b>	<b>Tetracarbonyl(bisoxazolin)chrom(0)-Komplexe</b>	<b>174</b>
4.16.1	Tetracarbonyl{bis-[2-((4 <i>S</i> )-methyl-1,3-oxazolinyl)]methan}chrom(0) ( <b>141</b> )	174
4.16.2	Tetracarbonyl{bis-[2-((4 <i>S</i> )-isopropyl-1,3-oxazolinyl)]-1,2-ethan}-chrom(0) ( <b>143</b> )	175

<b>4.17</b>	<b>Chelatphosphantetracarbonylchrom(0)-Komplexe</b>	<b>176</b>
4.17.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung von Chelatphosphantetracarbonylchrom(0)-Komplexen (AAV 13)	176
4.17.2	Tetracarbonyl[1,2-bis-(diphenylphosphino)ethan]chrom(0) ( <b>156</b> )	177
4.17.3	Tetracarbonyl[1,2-bis-(diphenylphosphino)butan]chrom(0) ( <b>159</b> )	177
4.17.4	Tetracarbonyl[1,1'-bis-(diphenylphosphino)ferrocen]chrom(0) ( <b>161</b> )	178
4.17.5	Tetracarbonyl[(4 <i>S-trans</i> )-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4,5-diyl)bis-(methylen)]diphenylphosphin]chrom(0) ( <b>167</b> )	179
4.17.6	Tetracarbonyl[( <i>R</i> )-2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl]-chrom(0) ( <b>169</b> )	180
4.17.7	Tetracarbonyl[( <i>R</i> )-2,2'-bis(di- <i>p</i> -tolylphosphino)-1,1'-binaphthyl]-chrom(0) ( <b>171</b> )	182
<b>4.18</b>	<b>Chirale Derivate des Tricarbonyl(<math>\eta^6</math>-naphthalin)chrom(0)</b>	<b>183</b>
4.18.1	1-(Naphthylen-2',3'-dioxy)-(2 <i>S</i> )-isopropyl-(5 <i>R</i> )-methylcyclohexan-( <b>180</b> )	183
4.18.2	Tricarbonyl[(5-10)- $\eta^6$ -1-(naphthylen-2',3'-dioxy)-(2 <i>S</i> )-isopropyl-(5 <i>R</i> )-methylcyclohexan]chrom(0) ( <b>181</b> )	184
<b>4.19</b>	<b>Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Komplexierung aromatischer Ligandensysteme mit Tricarbonyl[(5-10)-<math>\eta^6</math>-1-(naphthylen-2',3'-dioxy)-(2<i>S</i>)-isopropyl-(5<i>R</i>)-methylcyclohexan (181) (AAV 14)</b>	<b>186</b>
<b>5</b>	<b>Literaturangaben</b>	<b>188</b>



## Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
aliph.	aliphatisch
APT	Attached Proton Test
aq.	wässrig
Äq.	Äquivalent
äq	äquatorial
arom.	aromatisch
ax	axial
BIAN	Bis(arylamino)acenaphthen
BINAP	2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl
br	breit
bzw.	beziehungsweise
c	Konzentration
ca.	circa
<sup>13</sup> C-NMR	<sup>13</sup> C Nuclear Magnetic Resonance
COD	1,5-Cyclooctadien
D	Debye
d	Dublett
d	Tag
δ	Chemische Verschiebung
DAB	1,4-Diaza-1,3-butadien
DC	Dünnschichtchromatographie
dd	Doppeldublett
<i>de</i>	Diastereomeric Excess
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
DIOP	(4 <i>S</i> - <i>trans</i> )-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4,5-diyl)bis-(methylen)]diphenylphosphin
DPPB	1,2-Bis-(diphenylphosphino)butan
DPPE	1,2-Bis-(diphenylphosphino)ethan

DPPF	1,1'-Bis-(diphenylphosphino)ferrocen
<i>ee</i>	Enantiomeric Excess
FAB	Fast Atom Bombardment
GC	Gaschromatographie
h	Stunde
<sup>1</sup> H-NMR	<sup>1</sup> H Nuclear Magnetic Resonance
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
HRMS	High Resolution Mass Spectrometry
Hz	Hertz
IR	Infrarotspektroskopie
Kap.	Kapitel
kat.	katalytisch
konz.	konzentriert
LM	Lösungsmittel
<i>m</i>	meta
m	mittel
m	Multiplett
min	Minute
MS	Mass Spectrometry
NDDO	Neglect of Diatomic Differential Overlap
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
<i>o</i>	ortho
o.	oder
<i>p</i>	para
PE	Petrolether
ppm	parts per million
PTSA	<i>p</i> -Toluolsulfonsäure
Py	Pyridin
q	Quartett
<i>rac</i>	racemisch
s	Singulett
s	stark

s.	siehe
S.	Seite
SAMP	( <i>S</i> )-1-Amino-2-(methoxymethyl)pyrrolidin
Sdp.	Siedepunkt
Smp.	Schmelzpunkt
T	Temperatur
t	Triplett
TBME	<i>tert</i> -Butylmethylether
<i>tert</i>	tertiär
THF	Tetrahydrofuran
TMNO	Trimethylamin- <i>N</i> -oxid
TMS	Tetramethylsilan
Tol-BINAP	2,2'-Bis(di- <i>p</i> -tolylphosphino)-1,1'-binaphthyl
u.	und
vgl.	vergleiche
w	schwach
Zers.	Zersetzung

## Abbildungsverzeichnis

Abb. 1:	Reaktivität von ( $\eta^6$ -Aren)tricarbonylchrom(0)-Komplexen nach SEMMELHACK.	1
Abb. 2:	Planare Chiralität von Tricarbonyl(2-methoxybenzaldehyd)chrom(0).	4
Abb. 3:	Prinzip der enantioselektiven Komplexierung mit Hilfe chiraler Komplexierungsreagenzien.	10
Abb. 4:	Zum Mechanismus der Komplexierung eines Arens mit einem $L_3Cr(CO)_3$ -Komplex (L = Ligand).	11
Abb. 5:	Mechanismus einer Arenaustausch-Reaktion.	12
Abb. 6:	Mögliche Mechanismen der Komplexierung eines Arens mit einem chiralen Chelat-Komplex $(LL)^*Cr(CO)_4$ ( $LL^*$ = chiraler Chelatligand).	13
Abb. 7:	Komplexierung eines enantiomerenreinen, unsymmetrisch substituierten Arens an das Tricarbonylchrom(0)-Fragment.	15
Abb. 8:	$^1H$ -NMR-Spektrum der diastereomeren Tricarbonyl[ $\eta^6$ -(1 <i>R</i> )-2-methoxybenzoesäure-(2 <i>S</i> )-isopropyl-(5 <i>R</i> )-methylcyclohexylester]-chrom(0)-Komplexe <b>36</b> .	22
Abb. 9:	$^{13}C$ -NMR-Spektrum der diastereomeren Tricarbonyl[ $\eta^6$ -(1 <i>R</i> )-2-methoxybenzoesäure-(2 <i>S</i> )-iso-propyl-(5 <i>R</i> )-methylcyclohexylester]-chrom(0)-Komplexe <b>36</b> .	23
Abb. 10:	Equilibrierung von (–)-Sparteïn ( <b>60</b> ).	34
Abb. 11:	Darstellung optisch aktiver 1,2-Diamine der ( <i>S</i> )-Reihe aus $\alpha$ -Aminosäuren.	35
Abb. 12:	Binaphthyl-Liganden <b>74a-c</b> .	38
Abb. 13:	Allgemeines Reaktionsschema zur Darstellung stereochemisch markierter, unsymmetrisch substituierter ( $\eta^6$ -Aren)tricarbonylchrom(0)-Komplexe aus Chelatdiamintetracarbonylchrom(0)-Komplexen.	41

Abb. 14: Allgemeines Reaktionsschema zur Darstellung stereochemisch markierter, unsymmetrisch substituierter ( $\eta^6$ -Aren)tricarbonylchrom(0)-Komplexe aus Tetracarbonyl[L-methioninmethylester]chrom(0) ( <b>78</b> ).	45
Abb. 15: Struktur von <b>95</b> in Kristall.	51
Abb. 16: Struktur von <b>117</b> im Kristall.	60
Abb. 17: Zwei enantiomere Moleküle von <b>161</b> im Kristall.	81
Abb. 18: Struktur von <b>161</b> im Kristall.	81
Abb. 19: Struktur von <b>169</b> im Kristall.	86
Abb. 20: Allgemeines Reaktionsschema zur Darstellung stereochemisch markierter, unsymmetrisch substituierter ( $\eta^6$ -Aren)tricarbonylchrom(0)-Komplexe in Arenaustauschreaktionen aus enantiomerenreinen ( $\eta^6$ -Naphthalin)tricarbonylchrom(0)-Komplexen.	92
Abb. 21: Struktur von <i>endo</i> - <b>181</b> im Kristall. Seitenansicht.	97
Abb. 22: Struktur von <i>endo</i> - <b>181</b> im Kristall. Aufsicht.	97

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Vergleich der stereochemisch markierten diastereomeren Chromarenkomplexe <b>34-38</b> .	22
Tabelle 2: Komplexierung stereochemisch markierter Arene mit ( $\eta^2$ -Chelatdiamin)tetracarbonylchrom(0)-Komplexen.	41
Tabelle 3: Komplexierung stereochemisch markierter Arene mit Hexacarbonylchrom(0).	42
Tabelle 4: Komplexierung stereochemisch markierter Arene mittels Tetracarbonyl[L-methioninmethylester]chrom(0) ( <b>78</b> ).	46
Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] von <b>95</b> im Kristall.	52
Tabelle 6: Ausgewählte Bindungswinkel [ $^\circ$ ] von <b>95</b> im Kristall.	52
Tabelle 7: Ausgewählte Torsionswinkel [ $^\circ$ ] von <b>95</b> im Kristall.	53
Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] von <b>117</b> im Kristall.	61
Tabelle 9: Ausgewählte Bindungswinkel [ $^\circ$ ] von <b>117</b> im Kristall.	61
Tabelle 10: Ausgewählte Torsionswinkel [ $^\circ$ ] von <b>117</b> im Kristall.	61
Tabelle 11: Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] von <b>161</b> im Kristall.	82
Tabelle 12: Ausgewählte Bindungswinkel [ $^\circ$ ] von <b>161</b> im Kristall.	83
Tabelle 13: Ausgewählte Torsionswinkel [ $^\circ$ ] von <b>161</b> im Kristall.	83
Tabelle 14: Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] von <b>169</b> im Kristall.	87
Tabelle 15: Ausgewählte Bindungswinkel [ $^\circ$ ] von <b>169</b> im Kristall.	88
Tabelle 16: Ausgewählte Torsionswinkel [ $^\circ$ ] von <b>169</b> im Kristall.	88
Tabelle 17: Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] von <i>endo</i> - <b>181</b> im Kristall.	98
Tabelle 18: Ausgewählte Torsionswinkel [ $^\circ$ ] von <i>endo</i> - <b>181</b> im Kristall.	98
Tabelle 19: Komplexierung stereochemisch markierter Arene mittels Tri-carbonyl[(5-10)- $\eta^6$ -1-(naphthylen-2',3'-dioxy)-(2 <i>S</i> )-isopropyl-(5 <i>R</i> )-methylcyclohexan]chrom(0) <i>endo</i> -( <b>181</b> ) und <i>exo</i> -( <b>181</b> ).	100

# 1 Einleitung

Biologisch aktive natürliche und auch unnatürliche Verbindungen in optisch reiner Form sind essentiell für die medizinische Chemie, die Pharmazie und verwandte Disziplinen. Daher ist die Entwicklung von Methoden zur effizienten asymmetrischen Synthese heute eines der wichtigsten Gebiete der organischen Chemie. Mit Hilfe chiraler Übergangsmetallkatalysatoren konnten in den letzten Jahren zahlreiche asymmetrische Reaktionen entwickelt werden, deren Ausbeuten und Selektivitäten an die enzymatischer Reaktionen heranreichen.<sup>[1]</sup>

Unter den verschiedenen Typen der Übergangsmetall- $\pi$ -Komplexe besitzen  $\eta^6$ -Aren-tricarbonylchrom(0)-Verbindungen ein großes Potential für die organische Synthese.<sup>[2]</sup> Zum einen können sie erfolgreich als effiziente Katalysatoren in Reaktionen eingesetzt werden,<sup>[3]</sup> zum anderen dienen sie als Schlüsselintermediate in Synthesen komplexer organischer Moleküle.<sup>[4]</sup> Beide Anwendungsgebiete lassen sich auch zur Darstellung enantiomerenreiner Verbindungen nutzen.

Der beträchtliche sterische und elektronische Einfluß der Koordination des  $\pi$ -System eines Aromaten an das Tricarbonylchrom(0)-Fragment ermöglicht zahlreiche Reaktionen, die, wenn überhaupt, ohne die Koordination eines solchen Fragmentes nur unter wesentlich aufwendigeren Bedingungen möglich wären.<sup>[5]</sup>

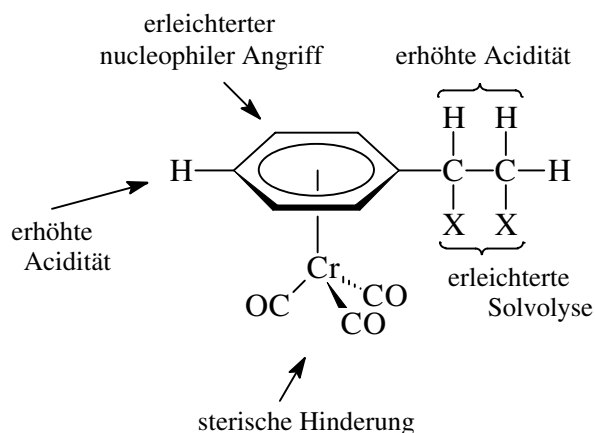
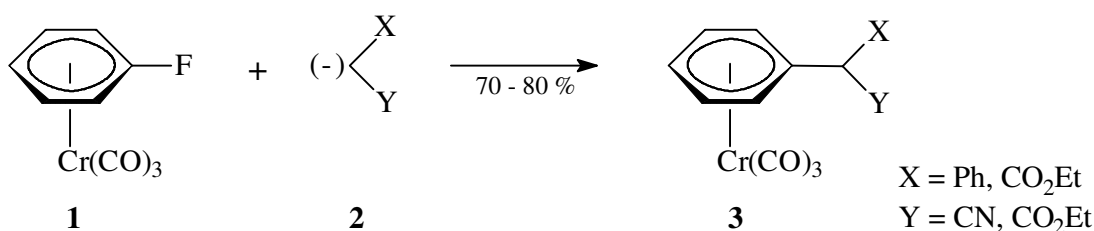


Abb. 1: Reaktivität von ( $\eta^6$ -Aren)tricarbonylchrom(0)-Komplexen nach SEMMELHACK.<sup>[6]</sup>

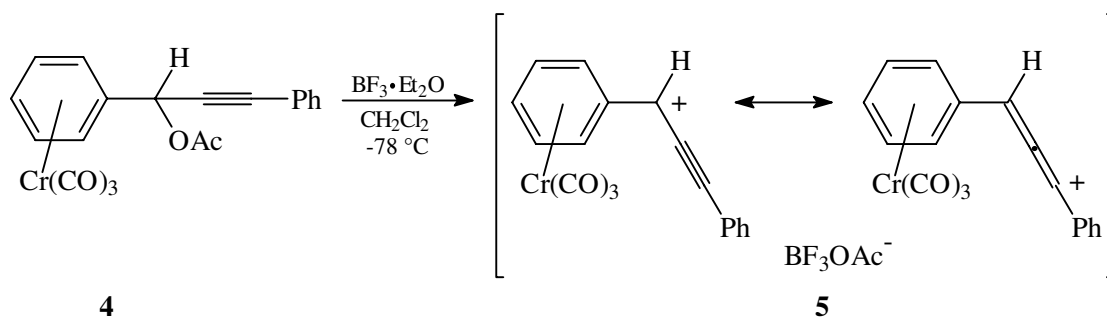
Die Elektronenacceptorwirkung des Metall-Fragmentes, vergleichbar mit der eines *para*-Nitro-Substituenten,<sup>[7]</sup> führt zur Bevorzugung nucleophiler Substitutionen am aromatischen Ringsystem, während elektrophile aromatische Substitutionen langsamer verlaufen. Beispielsweise reagiert Tricarbonyl( $\eta^6$ -fluorbenzol)chrom(0) (**1**) mit einer großen Zahl von Nucleophilen, unter anderem mit Alkoxiden, Aminen, Cyanid<sup>[8]</sup> und stabilisierten Carbanionen **2** unter Bildung der Substitutionsprodukte **3**.<sup>[9]</sup>



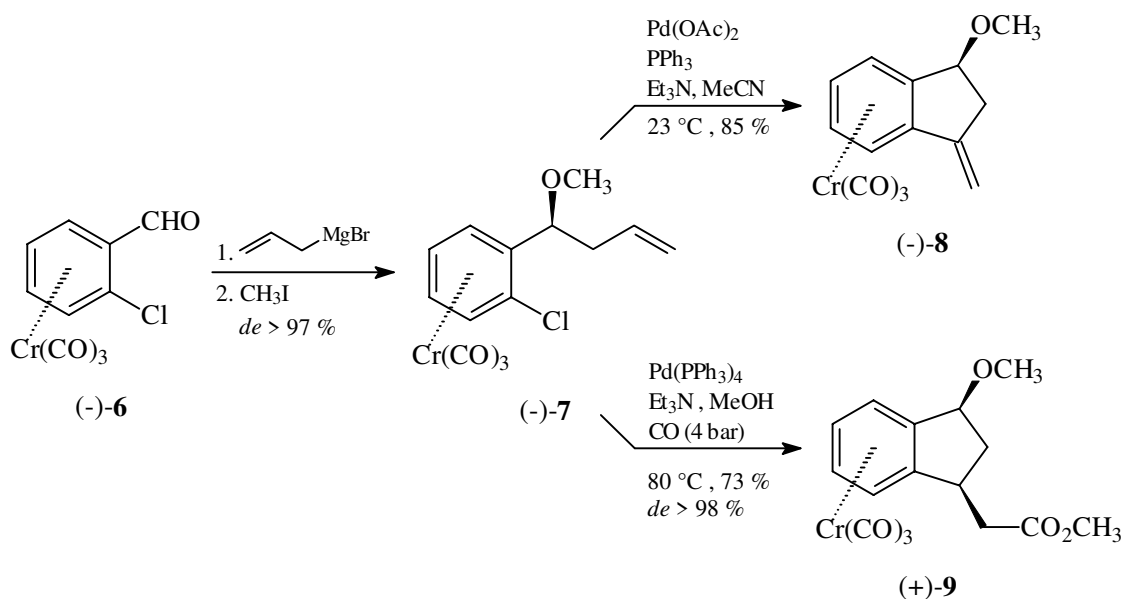
Die Komplexierung bewirkt eine verbesserte Stabilisierung negativer Ladung, weswegen die Acidität sowohl am Ring, als auch in benzylicher Position erhöht wird. Während unterhalb von  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  die Protonen am Aromaten acider sind, findet oberhalb dieser Temperatur ein Protonenshift statt, und die negative Ladung wird in benzylicher Position stabilisiert.<sup>[10]</sup> Diese Acidität nutzen die Gruppen von KALININ<sup>[11]</sup> und GIBSON,<sup>[12]</sup> um Chromaren-Komplexe in benzylicher Position zu funktionalisieren.

Besonders bemerkenswert ist, daß das Chrom-Fragment auch positive Ladungen in der benzylichen Position zu stabilisieren vermag. Da dieses keine Folge der Acceptoreigenschaften sein kann, geht man davon aus, daß benzyliche Kationen über eine "through space"-Wechselwirkung durch besetzte Metall-*d*-Orbitale stabilisiert werden.<sup>[13]</sup> Erst kürzlich gelang es MÜLLER et al. das Arentricarbonylchrom(0) stabilisierte Propargyl-Kation **5** zu erzeugen und spektroskopisch zu charakterisieren.<sup>[14]</sup> NMR-spektroskopische Befunde und Resultate erweiterter Hückel-Rechnungen deuten darauf hin, daß die positive Ladungsdichte des ambidenten Elektrophils **5** in propargylicher Position stärker lokalisiert ist, als in allenylischer.





Schließlich schirmt das Tricarbonylchrom(0)-Fragment die eine Seite des Liganden sterisch fast vollständig ab, so daß beinahe alle Reagenzien von der dem Metall abgewandten Seite her angreifen. Dies ermöglicht eine Vielzahl diastereoselektiver Reaktionen und wurde erst kürzlich von KÜNDIG et al. in einer intramolekularen HECK-Cyclisierung genutzt.<sup>[15]</sup>



Bei  $-78$  °C erfolgt die Anlagerung des Allylmagnesiumbromids an (-)-6 nahezu vollkommen diastereoselektiv über einen *exo*-Angriff an die Aldehyd-Funktion, welche bei dieser Temperatur coplanar zum Ring und *anti* zum *ortho*-Substituenten angeordnet ist.<sup>[16]</sup> Aus dem diastereomerenreinen Alkenylchlorbenzol-Komplex (-)-7 läßt sich nun durch eine intramolekulare HECK-Reaktion der Methylenindan-Komplex (-)-8 erhalten. In einer CO-Atmosphäre kann die  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung unterdrückt und die planare Chiralität des Komplexes zur Generierung eines weiteren Stereozentrums genutzt

werden. Durch Kontrollexperimente läßt sich beweisen, daß die Selektivität dieser Carbopalladierung durch die chirale Information am Metall bewirkt wird.

Die besonders leicht verlaufende Dekomplexierung von ( $\eta^6$ -Aren)tricarbonylchrom(0)-Komplexen zur Rückgewinnung der Ligandensysteme stellt gerade in aufwendigen Naturstoffsynthesen den letzten wichtigen Reaktionsschritt dar. Er läßt sich unter sehr milden oxidativen Bedingungen, wie dem Aussetzen an Luftsauerstoff und Sonnenlicht, meist quantitativ ausführen. Für Arbeiten im technischen Maßstab muß aus ökologischen und ökonomischen Gründen Chrom in der Oxidationsstufe 0 gehalten werden, was sich beispielsweise durch Aufpressen von Kohlenmonoxid<sup>[17]</sup> unter Bildung von Hexacarbonylchrom(0) oder durch Erhitzen in siedendem Pyridin<sup>[18]</sup> erreichen läßt.

Die vielleicht signifikanteste Eigenschaft dieser Arentricarbonylchrom(0)-Komplexe ist der Verlust der  $\sigma$ -Spiegelebene des aromatischen Systems.<sup>[19]</sup> Unsymmetrisch substituierte Aromaten werden so durch Anlagerung des Tricarbonylchrom(0)-Fragmentes zu planar-chiralen Verbindungen.

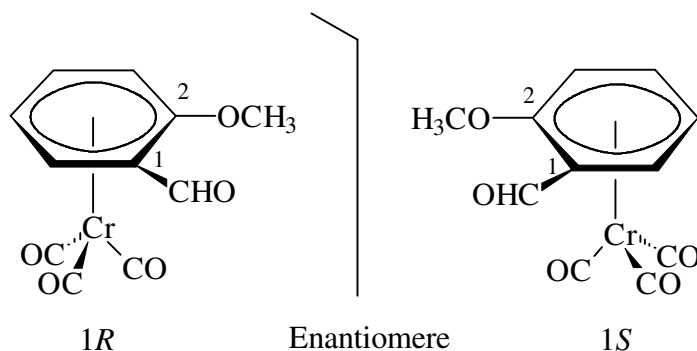


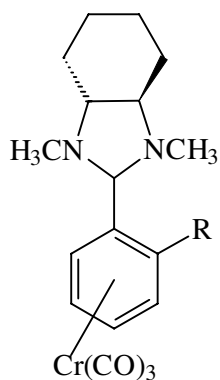
Abb. 2: Planare Chiralität von Tricarbonyl( $\eta^6$ -2-methoxybenzaldehyd)chrom(0).

Auch diese planare Chiralität kann mit Hilfe der erweiterten CIP-Nomenklatur beschrieben werden.<sup>[20]</sup> Durch gedankliche Verbindung des Chromatoms mit jedem der sechs Ringatome lassen sich die Sequenzregeln eindeutig anwenden. Dabei ist es ausreichend, wenn nur die absolute Konfiguration an C-1 angegeben wird.

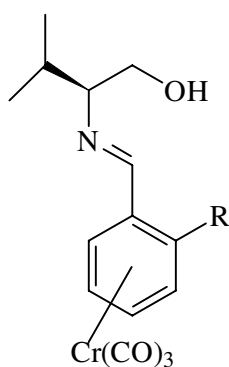
Enantiomerenreine oder -angereicherte unsymmetrisch substituierte Chromaren-Komplexe lassen sich durch Methoden der Racematspaltung oder durch asymmetrische Synthesen erhalten.

Die Methode der klassischen Racematspaltung mittels Kristallisation diastereomerer Salze ist dabei nur auf Komplexe mit sauren oder basischen funktionellen Gruppen anwendbar und ist zudem aufwendig und langwierig.<sup>[21]</sup> Auch hier haben sich optisch reine Amine wie Brucin, Chinin oder (-)-1-Phenylethylamin und Säuren wie (+)-Camphersulfonsäure bewährt.

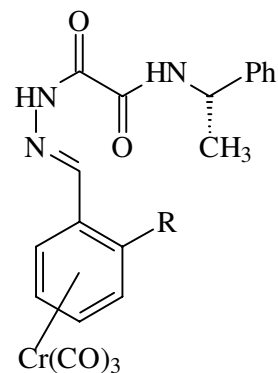
Racemische Gemische von Chrom(0)-Komplexen aromatischer Aldehyde und einiger Ketone lassen sich bisweilen über vorherige Derivatisierung zu Aminen **10**,<sup>[22]</sup> dargestellt aus chiralen Diaminen, zu Iminen **11**,<sup>[23]</sup> aus L-Valinol oder zu Semioxamazonen **12**,<sup>[24]</sup> aus (*S*)-(-)-5-( $\alpha$ -Phenylethyl)semioxamazid, chromatographisch trennen. Chromatographie an chiralen festen Phasen, besonders im analytischen und halbpräparativer Maßstab scheint sich ebenfalls zu einer vielversprechenden Methode zu entwickeln.<sup>[25]</sup>



**10**



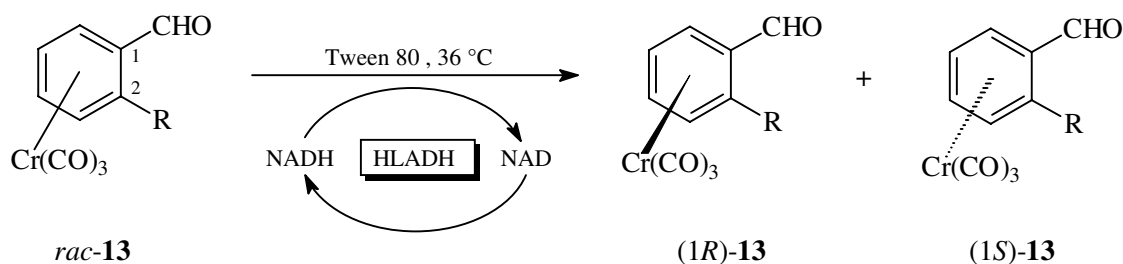
**11**



**12**

Auch die Methode der kinetischen Racematspaltung, welche verschiedene Reaktionsgeschwindigkeiten der beiden planar-chiralen Enantiomere nutzt, konnte in einigen Beispielen erfolgreich eingesetzt werden.<sup>[26]</sup> Aromatische Aldehyd-Komplexe *rac*-**13** können mit Bäcker-Hefe in Gegenwart von D-Glucose reduziert werden, wobei sich Enantiomerenüberschüsse von bis zu 96 % erhalten lassen.<sup>[27]</sup> Leider muß bei dieser Methode in sauerstoffgesättigter, wässriger Lösung gearbeitet werden, weswegen die Methode für metallorganische Verbindungen wenig geeignet erscheint. Bessere

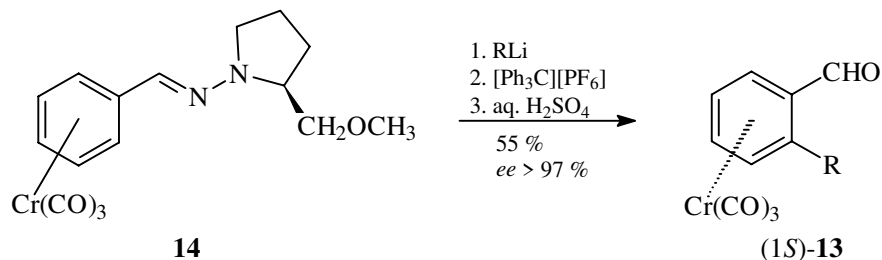
Ergebnisse lassen sich mit dem System Pferdeleber-Alkohol-Dehydrogenase (HLADH) / NADH erzielen.<sup>[28]</sup>



Lipasen eignen sich zu Racematspaltung von Benzylalkohol<sup>[29]</sup> und Benzaldehydoxim-Komplexen<sup>[30]</sup> und ausgehend von achiralen *meso*-Komplexen lassen sich mit Schweineleber-Esterase die enantiotopen Substituenten diverser Phthalsäureester differenzieren.<sup>[31]</sup> So gelingt es Tricarbonyl( $\eta^6$ -diethylphthalat)chrom(0) regioselektiv und somit enantioselektiv an einer Esterfunktion zu verseifen.

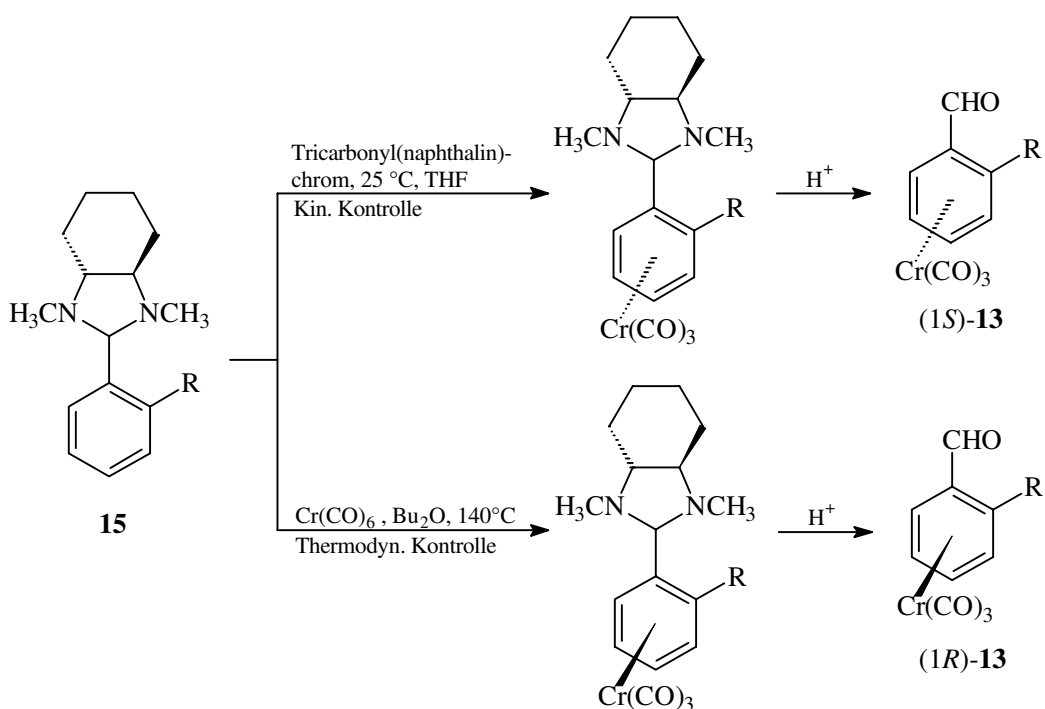
Mit Hilfe von asymmetrischen Synthesen läßt sich der prinzipielle Substanzverlust von mindestens 50 %, der bei fast allen Techniken der Racematspaltung unvermeidlich ist, umgehen. Beispiele dynamischer, kinetischer Racematspaltungen sind für Chromaren-Komplexe bisher unbekannt. Allerdings gibt es auch unter den asymmetrischen Synthesen nur wenige praktikable Methoden, die zudem noch auf Chromaren-Komplexe mit speziellen funktionellen Gruppen beschränkt sind.

KÜNDIG et al.<sup>[32]</sup> gelang es *ortho*-substituierte Benzaldehyd-Komplexe in einer Ein-Topf-Reaktion darzustellen. Ausgehend vom optisch reinen Hydrazon **14**, welches aus ( $\eta^6$ -Benzaldehyd)tricarbonylchrom(0) und SAMP [(*S*)-1-Amino-2-(methoxymethyl)pyrrolidin] leicht erhältlich ist, besteht die Reaktionssequenz aus einer diastereoselektiven *ortho*-Addition eines Organolithium-Nucleophils, gefolgt von einer *endo*-Hydridabstraktion und einer anschließenden oxidativen Hydrolyse des Hydrazons.



Die Reaktion gelingt auch enantioselektiv ausgehend von achiralen Benzaldehydtricarboxylchrom(0)-Derivaten unter chiraler Ligandenkatalyse.<sup>[33]</sup>

Mit der diastereoselektiven Komplexbildung der Amine **15** konnten ALEXAKIS et al. Benzaldehydtricarboxylchrom(0)-derivate **13** je nach Wahl der Reaktionsbedingungen in beiden enantiomeren Formen erhalten.<sup>[22]</sup>



Kinetische Kontrolle

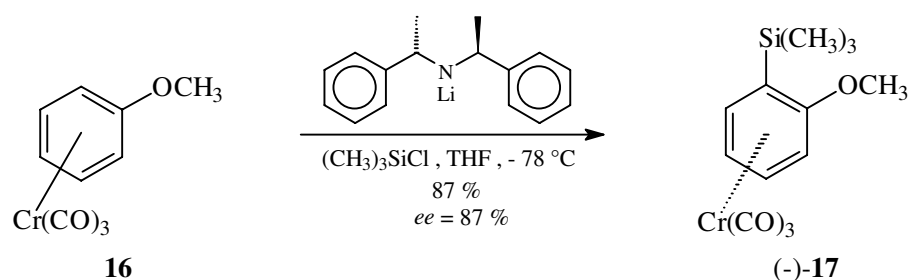
(1S)-**13**: *ee* = 94 - 96 %

Thermodynamische Kontrolle

(1R)-**13**: *ee* = 76 - 82 %

Einen weiteren Zugang zu den enantiomerenreinen unsymmetrisch disubstituierten Arentricarboxylchrom(0)-Komplexen bietet die asymmetrische Metallierung eines

monosubstituierten Aren-Komplexes in *ortho*-Position durch chirale Lithiumamidbasen und anschließende Umsetzung mit einem Elektrophil.<sup>[34]</sup> Die Differenzierung der enantiotopen Protonen entspricht in diesem Fall der Regioselektivität der Deprotonierung. SCHMALZ nutzte diese Technik zur Darstellung von Tricarbonyl[ $\eta^6$ -(1*S*)-(-)-1-trimethylsilylmethoxybenzol]chrom(0) (-)-(**17**) einem Zwischenprodukt der Totalsynthese des marinen Naturstoffes (+)-Ptilocaulin.<sup>[35]</sup> Auch diese Reaktion läßt sich diastereoselektiv führen, indem temporär chirale Seitenketten eingeführt werden.<sup>[36]</sup>



Wie schon erwähnt, sind alle oben aufgeführten asymmetrischen Reaktionen nur zur Darstellung weniger planar-chiraler Arentricarbonylchrom(0)-Komplexe mit speziellen funktionellen Gruppen geeignet. Eine allgemein anwendbare Methode steht bislang nicht zur Verfügung.

Die Darstellung von ( $\eta^6$ -Aren)tricarbonylchrom(0)-Komplexen wurde in den letzten Jahrzehnten intensiv untersucht und stetig verbessert. Die Wahl des Komplexbildungsreagenzes hängt dabei im allgemeinen von der thermischen Belastbarkeit sowie den elektronischen Verhältnissen des Liganden ab.<sup>[18]</sup> Elektronenschiebende Gruppen am Aromaten fördern die Komplexbildung mit dem Tricarbonylchrom(0)-Fragment, während sich elektronenarme Aromaten nur langsam oder zum Teil gar nicht in die entsprechenden Komplexe überführen lassen. Die einfachste und gängigste Methode besteht in der Reaktion von Hexacarbonylchrom(0) mit dem freien Aren. Um die dabei benötigten hohen Temperaturen zu erreichen, arbeitet man in Lösungsmitteln wie Dibutylether<sup>[37]</sup> oder Decalin.<sup>[38]</sup> Durch Zugabe geringer Mengen von Cosolvenzien wie THF, Butylacetat oder  $\alpha$ -Picolin läßt sich die Komplexbildungstemperatur deutlich erniedrigen und die Ausbeute erhöhen.<sup>[39]</sup> Unter mildereren Bedingungen und damit für

thermisch empfindliche Aromaten besonders geeignet, gelingen Komplezierungen mit Reagenzien wie Triammintricarbonylchrom(0),<sup>[40]</sup> Triacetonitriltricarbonylchrom(0),<sup>[41]</sup> Tricarbonyltripropionitrilchrom(0),<sup>[41]</sup> Tricarbonyltripyridinchrom(0)<sup>[42]</sup> und Penta-carbonyl(2-picolin)chrom(0),<sup>[43]</sup> da hier die thermische Abspaltung der Liganden schon bei wesentlich niedrigeren Temperaturen abläuft. Während der Triammin-tricarbonylchrom(0)-Komplex sehr leicht Ammoniak verliert, es entweicht als Gas aus dem Reaktionsgemisch, muß die entsprechende Reaktion mit Komplexen schwerflüchtiger Amine durch Binden der Liganden an Lewissäuren unterstützt werden.<sup>[44]</sup> Mit Tetracarbonyl( $\eta^4$ -dien)chrom(0)-Komplexen, wie Tetracarbonyl-(norbornadien)chrom(0) oder Tetracarbonyl(1,5-cyclooctadien)chrom(0), lassen sich Arene unter wesentlich mildern Bedingungen komplexieren, als mit Hexacarbonylchrom,<sup>[45]</sup> und mit Tricarbonyl( $\eta^6$ -naphthalin)chrom(0) (Kündig-Reagenz) gelingt die Übertragung des Chromfragmentes schon bei Temperaturen von 25-70 °C.<sup>[46]</sup>

In allen bisher bekannten Verfahren zur Darstellung von ( $\eta^6$ -Aren)tricarbonylchrom(0)-Komplexen wird der Aromat mit achiralen Reagenzien komplexiert. Um enantiomerenreine unsymmetrisch substituierte Chromaren-Komplexe zu erhalten, werden wie oben erwähnt entweder racemische Gemische gespalten oder in Folgereaktionen prochirale Komplexe derivatisiert.

In der vorliegenden Arbeit wird nun einem vollkommen neuen Ansatz nachgegangen. Mit Hilfe neuer, noch zu synthetisierender chiraler Komplezierungsreagenzien der Typen  $L_3^*Cr(CO)_3$  und  $L_2^*Cr(CO)_4$  ( $L^*$  = chiraler Ligand), sollte es möglich sein, das Tricarbonylchrom(0)-Fragment selektiv an eine der beiden enantiofacialen Seiten eines prochiralen Aromaten anzulagern. Somit könnte man in einem Schritt zu den enantiomerenreinen Komplexen gelangen.

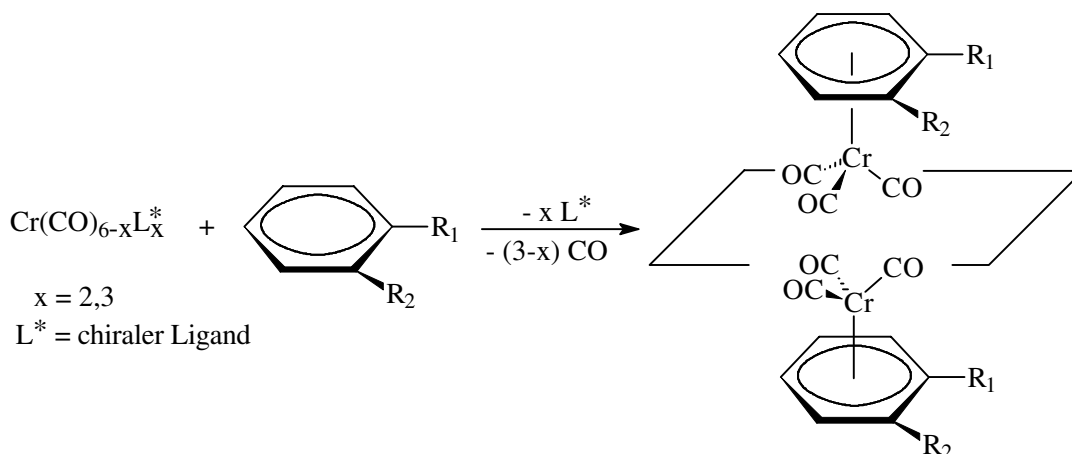


Abb. 3: Prinzip der enantioselektiven Komplexierung mit Hilfe chiraler Komplexierungsreagenzien.

Weitere Vorteile der enantioselektiven Komplexierung prochiraler Aromaten mittels chiraler Komplexierungsreagenzien lägen zum einen in der Regenerierbarkeit der chiralen Hilfsliganden, im Idealfall sind auch katalytische Varianten denkbar, und zum anderen in der vielseitigen Einsetzbarkeit der Reaktion. Der jeweilige zu komplexierende Aromat müßte nicht mit Hilfe eines chiralen Auxiliars zuvor derivatisiert und nach Ende der Reaktion wieder freigesetzt werden. Auch sollte die Reaktion nicht auf Arene mit bestimmten funktionellen Gruppen beschränkt sein, was alle bisher bekannten asymmetrischen Synthesen zur Darstellung enantiomerenreiner Chromaren-Komplexe stark beschränkt. Prinzipiell sind stereoselektive Synthesen den Methoden der klassischen und kinetischen Racematspaltung vorzuziehen.

Vor diesem Hintergrund wird in der vorliegenden Arbeit folgenden Punkten nachgegangen:

Es sollen enantiomerenreine Komplexierungsreagenzien mit ligandenzentrierter Chiralität der Typen  $\text{L}_3^*\text{Cr(CO)}_3$  und  $\text{L}_2^*\text{Cr(CO)}_4$  ( $\text{L}^* = \text{chiraler Ligand}$ ) gefunden und Methoden entwickelt werden, mit diesen neuen Reagenzien prochirale Aromaten enantioselektiv zu komplexieren. Weiterhin sollen aromatische Liganden mit stereochemischer Markierung in der Seitenkette synthetisiert werden, die zum einen einen möglichst geringen Einfluß auf die Stereoselektivität der Komplexierung haben, zum anderen aber NMR-spektroskopisch das Diastereomerenverhältnis und somit das eventuelle Gelingen der Reaktion klar erkennen lassen.



## 2 Hauptteil

### 2.1 Theorie der enantioselektiven Komplexierung mittels chiraler Komplexierungsreagenzien

Bereits in den späten 60iger Jahren begannen die ersten kinetischen Untersuchungen zum Mechanismus der Komplexierung von Arenen mit dem Tricarbonylchrom(0)-Fragment. Sowohl ausgehend von Hexacarbonylchrom(0),<sup>[47]</sup> von Arentricarbonylchrom(0)-Komplexen<sup>[48]</sup> oder auch von  $L_3Cr(CO)_3$ -,  $L_2Cr(CO)_4$ -<sup>[49]</sup> und  $LCr(CO)_5$ -Komplexen (L = Ligand) ist allen diesen Arbeiten gemeinsam, daß stets von einer schrittweisen Anlagerung des Arens von einer  $\eta^2$ - über eine  $\eta^4$ - zu einer  $\eta^6$ -Koordinaton ausgegangen wird. Niemals werden sehr energiereiche und damit instabile 14- oder sogar 12-Elektronenspezies durchlaufen. Ebenso wird ein Additions-Eliminierungs-Mechanismus am Chrom(0), welcher über einen 20-Elektronen-Komplex laufen müßte, ausgeschlossen. Donoren, wie koordinierende Lösungsmittel oder auch funktionelle Gruppen der Reaktanden, die in der Lage sind ein energiereiches 16-Elektronen-Intermediat kurzzeitig zu stabilisieren, können diese Komplexierungsreaktionen beschleunigen.

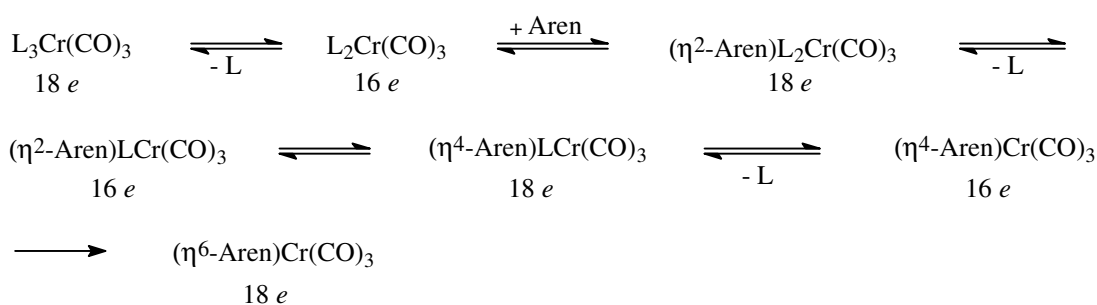


Abb. 4: Zum Mechanismus der Komplexierung eines Arens mit einem  $L_3Cr(CO)_3$ -Komplex (L = Ligand).

Obwohl die einzelnen Schritte formal reversibel sein dürften, müßte aufgrund entropischer Effekte, es werden drei Liganden gegen ein Aren ausgetauscht, eine einmal koordinierte Seite des Aromaten während der ganzen Reaktionssequenz beibehalten

werden. In der Praxis handelt es sich zudem noch häufig um leichtflüchtige Liganden, die aus dem Reaktionssystem entweichen oder die mittels Lewis-Säuren dem Gleichgewicht entzogen werden (Prinzip nach LE CHATELIER und BRAUN).<sup>[50]</sup>

Komplexiert man prochirale Arene mit achiralen Komplexierungsreagenzien, so werden zwei enantiomere Übergangszustände mit identischen Aktivierungsenergien durchlaufen, je nachdem von welcher Seite sich das Chrom-Fragment dem Aromaten nähert. Somit werden beide enantiomeren Chromaren-Komplexe in gleichen Mengen entstehen. Verwendet man jedoch Komplexierungsreagenzien des Typs  $L_3^*Cr(CO)_3$  mit ligandenzentrierter Chiralität, so müssen diastereomere Übergangszustände mit unterschiedlichen Aktivierungsenergien durchlaufen werden. Dies sollte zur bevorzugten Bildung eines der beiden planar-chiralen enantiomeren Komplexe führen.

Auch ausgehend von chiralen  $(\eta^6\text{-Aren})\text{tricarboxylchrom(0)}$ -Komplexen, beispielsweise mit einer stereochemischen Markierung in einer Seitenkette, sollten die oben angeführten Prinzipien Geltung haben, da sowohl die Anlagerung wie auch die Abspaltung eines Arens sukzessiv über das Wechselspiel zwischen 18-Elektronen- und 16-Elektronen-Zustand am Chrom verläuft.<sup>[48]</sup> In diesen "Aren austausch-Reaktionen" könnten, unter Freisetzung des chiral markierten Arens und Koordination des prochiralen Aromaten, planar-chirale  $(\eta^6\text{-Aren})\text{tricarboxylchrom(0)}$ -Komplexe gebildet werden. Da auch hier diastereomere Übergangszustände mit unterschiedlichen Aktivierungsenergien durchlaufen werden, sollte es zur bevorzugten Bildung eines der beiden Enantiomere des entstehenden Komplexes kommen.

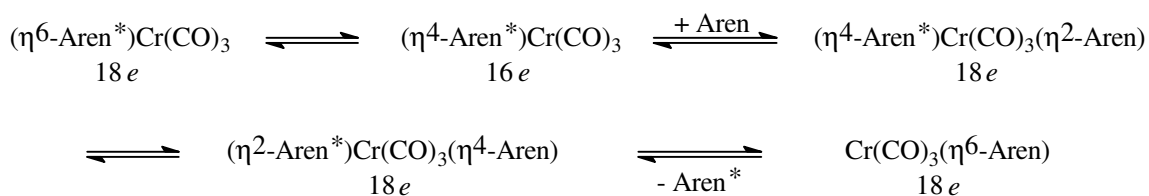


Abb. 5: Mechanismus einer Aren austausch-Reaktion. (Aren\* = chirales Aren).

Aufgrund der konfigurativen Stabilität der planaren Chiralität wäre nach der Anlagerung des Arens zum  $\eta^4$ -Addukt keine Änderung der Konfiguration mehr zu erwarten. Aus

diesem Grund sollte man auch von einem Chelat-(LL)\*Cr(CO)<sub>4</sub>-Komplex [(LL)\* = zweizähliger chiraler Ligand] ausgehen können. Der Chelat-Ligand würde sich zunächst nur an einem Ende vom Metall lösen, um keine energiereiche 14-Elektronenspezies zu generieren.<sup>[51]</sup> Somit verbleibe die chirale Information bis zum Koordinationswechsel nach η<sup>4</sup> im Intermediat.

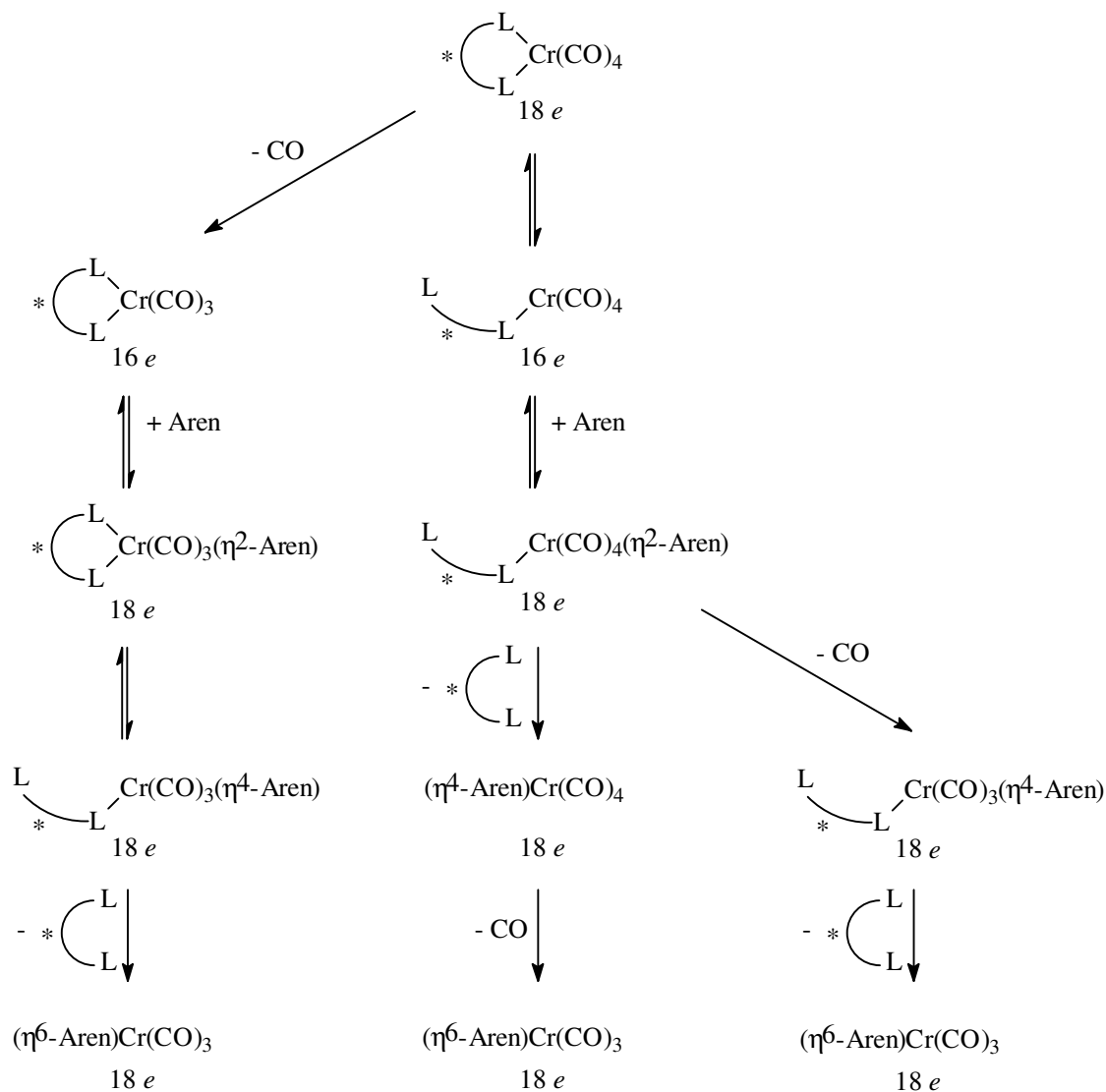
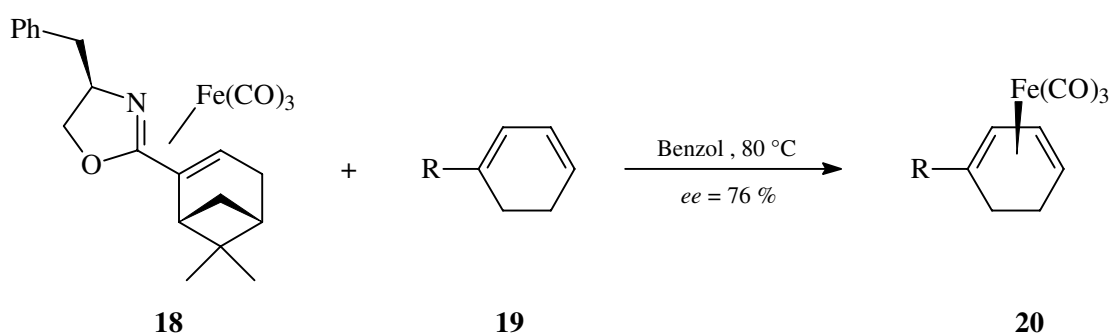


Abb. 6: Mögliche Mechanismen der Komplexbildung eines Arens mit einem chiralen Chelat-Komplex  $(LL)^*Cr(CO)_4$  ( $LL^*$  = chiraler Chelatligand).

Für Reagenzien des Typs  $L^*Cr(CO)_5$  kann nicht sichergestellt werden, daß die chirale Information bis zum Anlagern des prochiralen Arens an das Metallatom im System verbleibt, womit sie für das Vorhaben ungeeignet sein dürften.

Einen Hinweis für die Richtigkeit dieser Überlegungen lieferten Arbeiten auf den verwandten Gebieten der ( $\eta^4$ -Dien)eisentricarbonyl-Komplexe<sup>[52]</sup> und der planar-chiralen Ruthenocene.<sup>[53]</sup> Beispielsweise komplexierten KNÖLKER et al. mit Hilfe des chiralen 1-Aza-1,3-butadientricarbonyleisen-Komplexes **18** prochirale 1,3-Diene **19** mit Enantioselektivitäten bis zu 76 %. Dabei konnte das chirale  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Transferreagenz sowohl stöchiometrisch, als auch katalytisch eingesetzt werden.



## 2.2 Stereochemisch markierte aromatische Ligandensysteme

Um den Erfolg einer stereoselektiven Komplexierung schnell und sicher NMR-spektroskopisch beobachten zu können, wurden di- und trisubstituierte Arene mit einer stereochemischen Markierung in der Seitenkette synthetisiert. Durch dieses Chiralitätselement sollten die später gebildeten Chromaren-Komplexe als Diastereomerenpaare klar zu unterscheiden sein. Andererseits durfte diese Markierung auch keinen allzu großen Einfluß auf die Stereoselektivität nehmen, so daß ausgehend von achiralen Reagenzien bei einer Komplexierung mit dem Tricarbonylchrom(0)-Fragment nur ein geringer Diastereomerenüberschuß zu beobachten sein sollte.

Diese enantiomerenreinen Ligandensysteme sollten weiterhin im Grammaßstab und in beiden enantiomeren Formen leicht zugänglich sein.

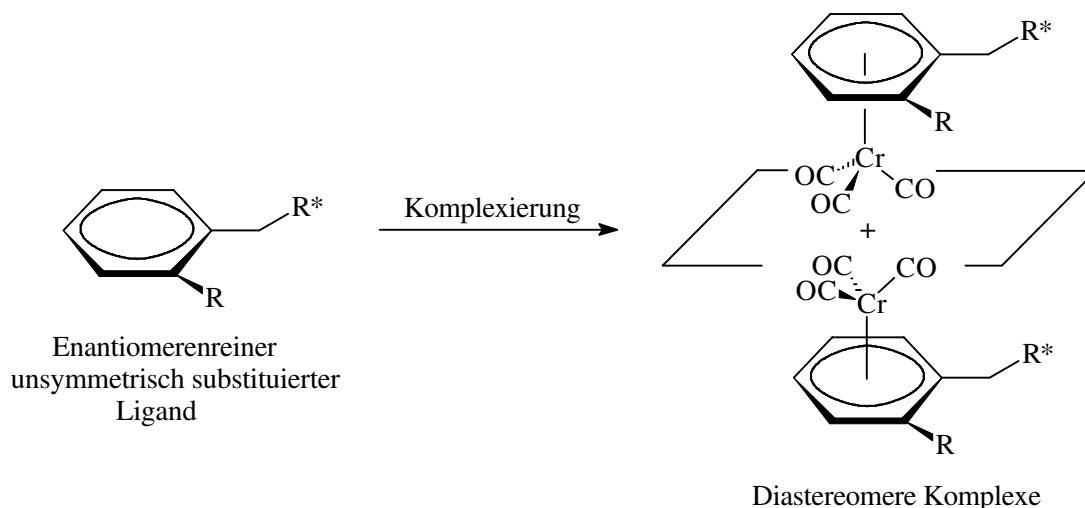


Abb. 7: Komplexierung eines enantiomerenreinen, unsymmetrisch substituierten Arens an das Tri-carbonylchrom(0)-Fragment. ( $R^*$  = stereochemische Markierung).

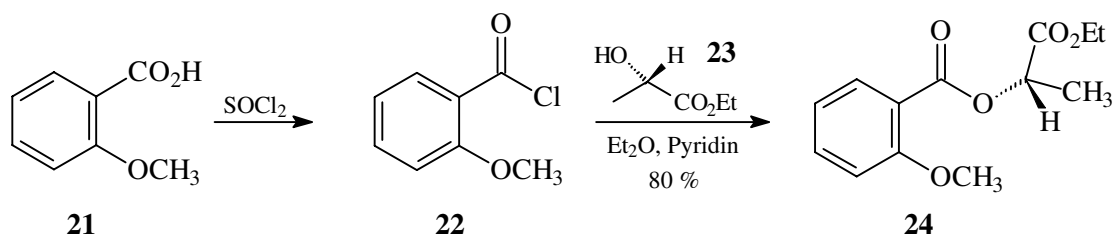
Im Falle erkennbarer Diastereoselektivitäten der Reaktionen müßten prochirale Arene ohne die stereochemische Markierung in der Seitenkette mit den selben chiralen Komplexierungsreagenzien umgesetzt werden. Die Enantioselektivitäten dieser Reaktionen ließen sich entweder mittels Chromatographie an chiralen festen Phasen (chirale HPLC)<sup>[25]</sup> oder NMR-spektroskopisch mit Hilfe chiraler Shift-Reagenzien<sup>[54]</sup> bestimmen.

### 2.2.1 Darstellung stereochemisch markierter aromatischer Ligandensysteme

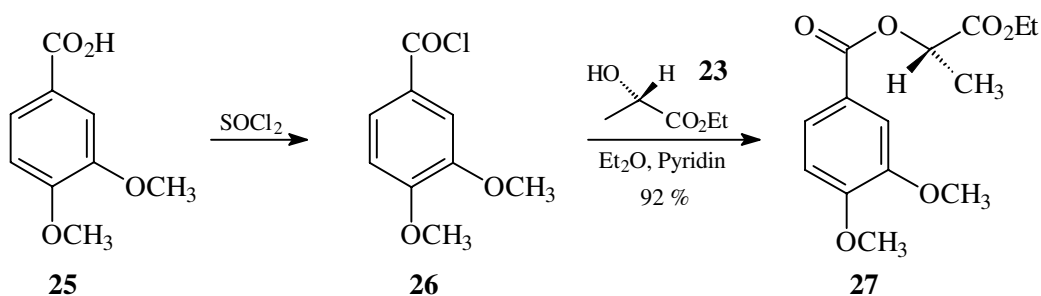
Eine gute Methode Seitenketten mit stereochemischer Markierung in aromatische Liganden einzuführen besteht in der Veresterung prochiraler Benzoesäurederivate mit chiralen Alkoholen. Durch Einsatz von Alkoholen aus dem chiralen Pool lassen sich so einfach und in guten Ausbeuten zahlreiche Verbindungen herstellen, die später als Testsysteme mit noch zu entwickelnden Komplexierungsreagenzien zu diastereomeren Arenkomplexen umgesetzt werden können.

So liefert beispielsweise die Reaktion von 2-Methoxybenzoylchlorid (**22**) mit (*S*)-Milchsäureethylester (**23**) in Gegenwart von Pyridin das (*1S*)-1-Ethoxycarbonyl-ethyl-2-

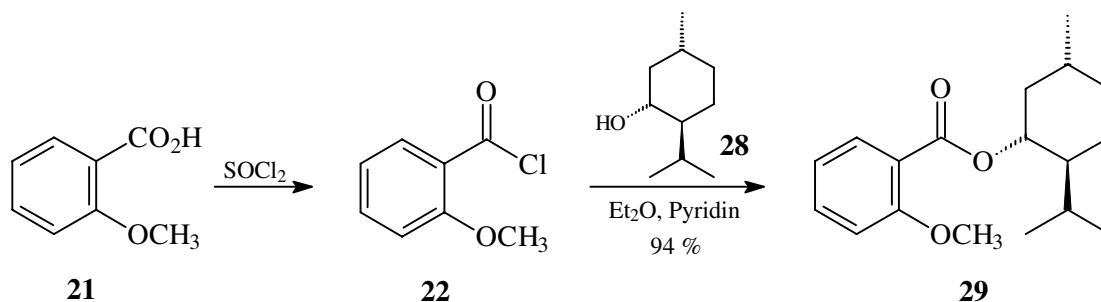
methoxybenzoat (**24**). Das Säurechlorid **22** erhält man zuvor durch Umsetzung der 2-Methoxybenzoesäure (**21**) mit Thionylchlorid.<sup>[55]</sup> Die hier erstmals dargestellte Verbindung **24** fällt als klares farbloses Öl an und kann über diesen Reaktionsweg in einer Ausbeute von 80 % dargestellt werden.



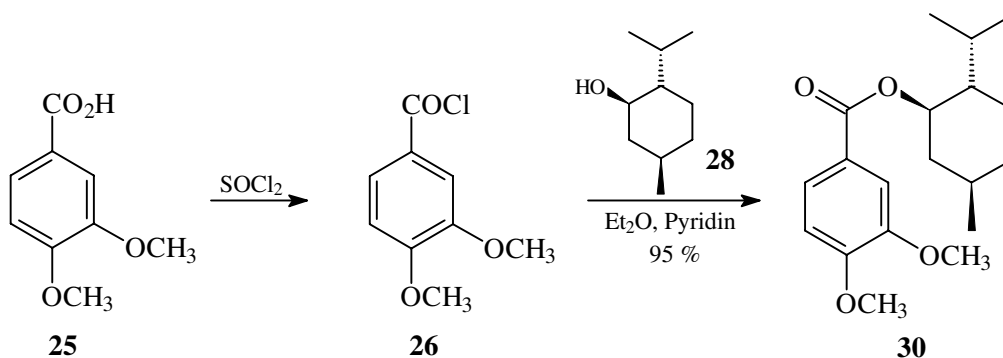
Um die Untersuchungen auch auf unsymmetrisch trisubstituierte Aromaten ausdehnen zu können, wurde 3,4-Dimethoxybenzoesäure (**25**) mit dem Milchsäureester **23** umgesetzt. Analog zur Synthese von Verbindung **24** verläuft die Reaktion über das Säurechlorid **26**, welches mit dem Milchsäureester **23** zum (1S)-1-Ethoxycarbonyl-ethyl-3,4-dimethoxybenzoat (**27**) reagiert. Der neue, cremefarbene Feststoff **27** fällt in einer Ausbeute von 92 % an.



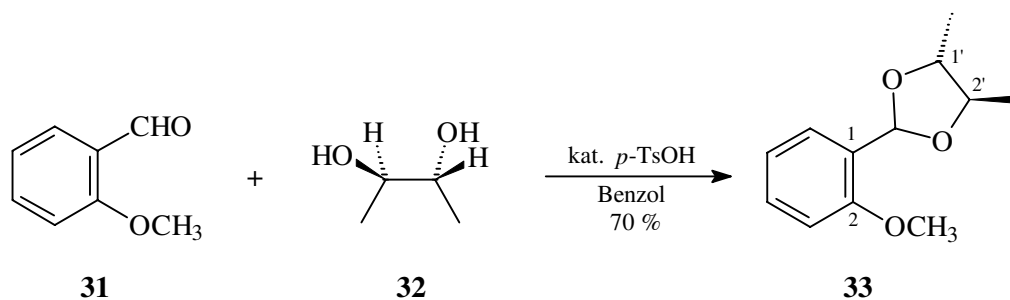
Bereits 1950 gelang es VERHOEK et al.<sup>[56]</sup> (1*R*)-2-Methoxybenzoesäure-(2*S*)-isopropyl-(5*R*)-methylcyclohexylester (**29**) aus **21** und (-)-Menthol **28** darzustellen. In leicht abgewandelter Form gelingt die Synthese von **29** durch Alkohololyse von 2-Methoxybenzoylchlorid (**22**) mit (-)-Menthol in Gegenwart von Pyridin nach der "EINHORN-Variante".<sup>[57]</sup> Der Mentholester **29** fällt dabei mit sehr guter Ausbeute in Form langer, farbloser Nadeln an.



(1*R*)-3,4-Dimethoxybenzoesäure-(2*S*)-isopropyl-(5*R*)-methylcyclohexylester (**30**) als zweites unsymmetrisch trisubstituiertes Aren mit stereochemischer Markierung in der Seitenkette ist analog zu den letzten drei Reaktionen durch Alkohololyse des entsprechenden Säurechlorids **26** mit (-)-Menthol **28** zugänglich. Die im Rahmen dieser Arbeit erstmals dargestellte Verbindung **30** fällt als farbloses Öl in einer Ausbeute von 95 % an.



Auch die Acetalisierung aromatischer Aldehyde mit enantiomerenreinen Diolen liefert aromatische Liganden mit stereochemischer Markierung in der Seitenkette. Beispielsweise gelingt die Darstellung von 1-[(1*R*,2*R*)-1',2'-Dimethylethylendioxy]-methyl-2-methoxybenzol (**33**) durch säurekatalysierte Acetalisierung des kommerziell erhältlichen 2-Methoxybenzaldehyds (**31**) mit (2*R*,3*R*)-Butan-2,3-diol (**32**) in Benzol als Schlepplmittel zur azeotropen Entfernung des freiwerdenden Reaktionswassers.



Die gewöhnlich hohen Ausbeuten von Acetalisierungen werden in diesem Fall nicht erreicht, da zum einen ein sterisch anspruchsvolleres Diol als Ethan-1,2-diol verwendet wird, zum anderen der kostbare, chirale Alkohol nicht als Überschußkomponente eingesetzt wird.

Die im Rahmen dieser Arbeit erstmals synthetisierten aromatischen Verbindungen **24**, **27** und **30** konnten vollständig charakterisiert werden. Alle analytischen Daten stehen mit den angegebenen Formeln im Einklang. Die bereits literaturbekannten Verbindungen **29** und **33** wurden durch Spektrenvergleich zweifelsfrei identifiziert.

### 2.3 Komplexierung stereochemisch markierter aromatischer Ligandensysteme mit Hexacarbonylchrom(0)

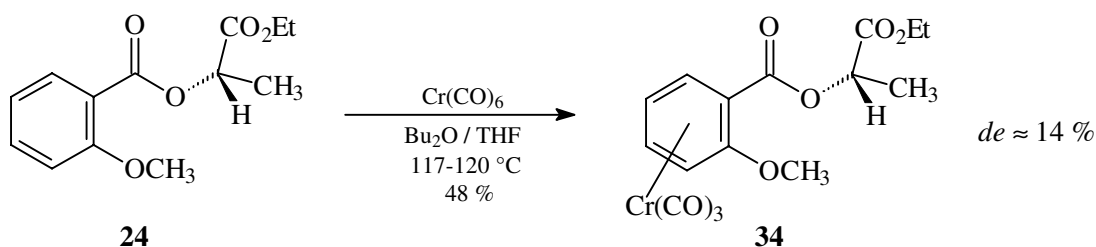
Der Einfluß der stereochemischen Markierung in der Seitenkette eines unsymmetrisch substituierten Arens auf die Diastereoselektivität der Komplexierung kann mit Hilfe achiraler Reagenzien wie Hexacarbonylchrom(0) ermittelt werden. Auch läßt sich NMR-spektroskopisch feststellen, ob die Liganden zur Bestimmung des Diastereomerenverhältnisses einer Komplexierung geeignet sind.

Die im Kapitel 2.2.1 vorgestellten aromatischen Liganden mit stereochemischer Markierung **24**, **27**, **29**, **30** und **33**, wurden unter standardisierten Bedingungen in die diastereomeren ( $\eta^6$ -Aren)tricarbonylchrom(0)-Komplexe überführt. Nach einer Methode von MAHAFFY und PAUSON,<sup>[39]</sup> bei der der zu komplexierende Aromat mit

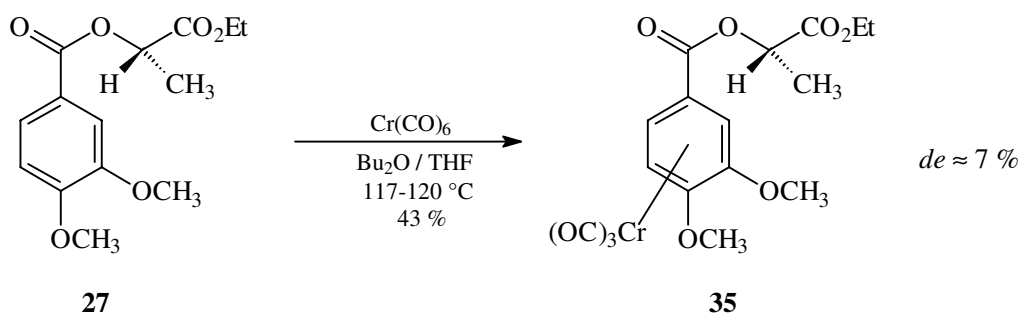


Hexacarbonylchrom(0) in einem siedenden Lösungsmittelgemisch aus Dibutylether und THF (10:1, Sdp. 117-120 °C) umgesetzt wird, lassen sich alle diastereomeren Arenkomplexe erhalten. Aus  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopischen Daten kann das Diastereomerenverhältnis ermittelt werden.

Beispielsweise liefert die Komplexierung von **24** mit Hexacarbonylchrom(0) die diastereomeren Tricarbonyl[ $\eta^6$ -(1*S*)-1-ethoxycarbonyl-2-methoxybenzoat]chrom(0)-Komplexe **34** in einer Ausbeute von 48 % (*de*  $\approx$  14 %, NMR). Durch Dünnschicht- oder Säulenchromatographie lassen sich die orange-rotten Produkte **34** nicht voneinander trennen.

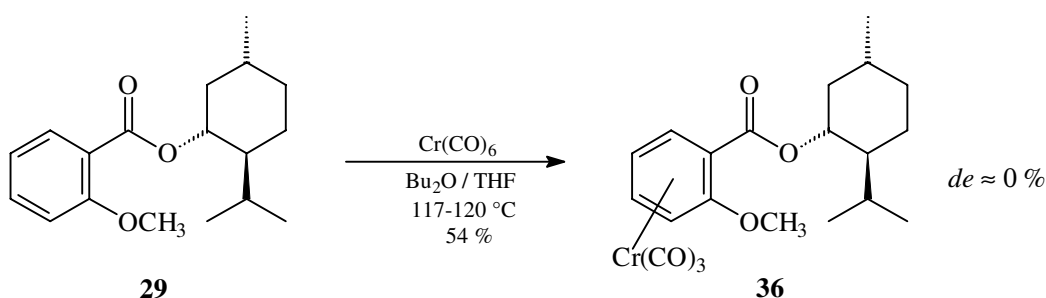


Die Umsetzung des chiralen Diesters **27** mit Hexacarbonylchrom(0) führt in einer Ausbeute von 43 % (*de*  $\approx$  7 %, NMR) zu den diastereomeren, orangefarbenen Tricarbonyl[ $\eta^6$ -(1*S*)-1-ethoxycarbonyl-3,4-dimethoxybenzoat]chrom(0)-Komplexen **35**, die auf säulenchromatographischem Wege ebenfalls nicht voneinander getrennt werden können.

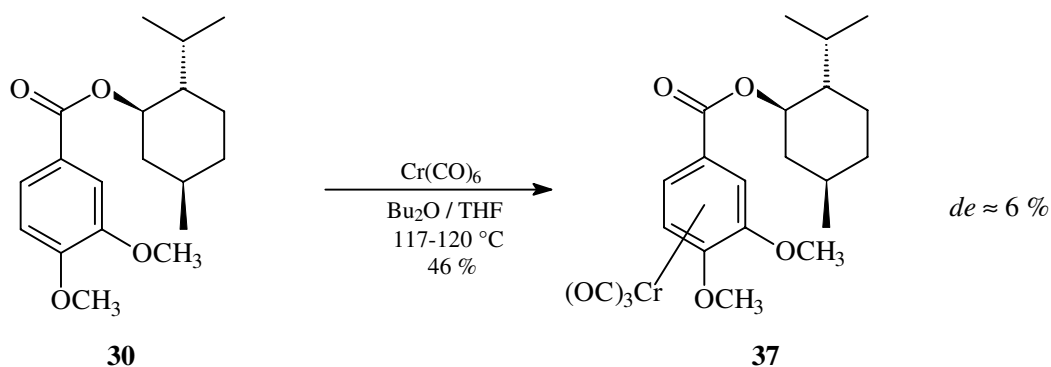


Die diastereomeren Tricarbonyl[ $\eta^6$ -(1*R*)-2-methoxybenzoesäure-(2*S*)-isopropyl-(5*R*)-methylcyclohexylester]chrom(0)-Komplexe **36** lassen sich in einer Ausbeute von 54 %

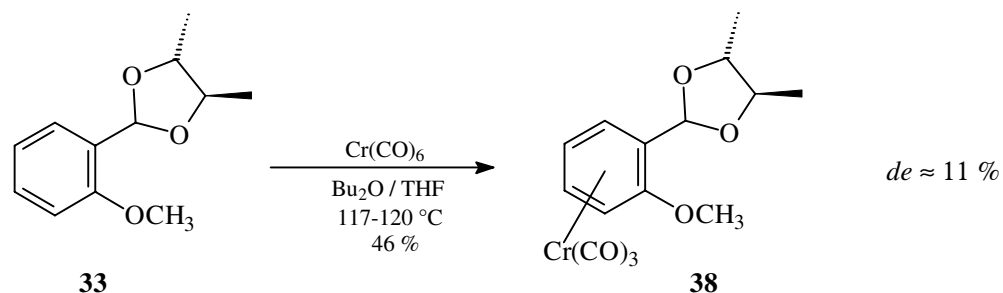
durch Umsetzen von **29** mit Hexacarbonylchrom(0) erhalten. In diesem Fall können die beiden Komplexe, die im Verhältnis 1:1 anfallen, säulenchromatographisch voneinander getrennt werden. Der nicht vorhandene Diastereomerenüberschuß könnte durch mismatched-Verhältnisse der drei chiralen Zentren im Menthylrest bedingt sein.



Ebenfalls gelingt die Darstellung der diastereomeren Tricarbonyl[ $\eta^6$ -(1*R*)-3,4-dimethoxybenzoesäure-(2*S*)-isopropyl-(5*R*)-methylcyclohexylester]chrom(0)-Komplexe **37** durch Reaktion von **30** mit Hexacarbonylchrom(0). Sie fallen als oranges, zähes Öl in einer Ausbeute von 46 % (*de* ≈ 6 %, NMR).



Die Komplexierung des enantiomerenreinen Acetals **33** mit Hexacarbonylchrom(0) führt in einer Ausbeute von 46 % (*de* ≈ 11 %, NMR) zu den gewünschten diastereomeren Tricarbonyl{ $\eta^6$ -1-[(1*R*,2'*R*)-1',2'-dimethylethylendioxy]methyl-2-methoxybenzol}chrom(0)-Komplexen **38**.



Die von SOLLADIÉ-CAVALLO, SOLLADIÉ und TSAMO erhaltenen Ausbeuten von maximal 62 % für die Komplexierung substituierter {1-[(1'S,2'S)-1',2'-Dimethylethylendioxy]-methyl}benzole an Chrom(0) konnten nicht vollständig erreicht werden.<sup>[58]</sup> Die Autoren arbeiteten allerdings in anderen Lösungsmittelgemischen, was auch die leicht unterschiedlichen Diastereomerenüberschüsse erklärt. Auch sie erhielten für ihre Komplexierungen stets asymmetrischen Induktionen von unter 20 %.

Die hier erstmals synthetisierten diastereomeren ( $\eta^6$ -Aren)tricarbonylchrom(0)-Komplexe **34**, **35**, **36** und **37** konnten vollständig charakterisiert werden. Alle analytischen Daten stehen mit den angegebenen Formeln im Einklang. Die literaturbekannte Verbindung **38** wurde anhand ihrer spektroskopischen Daten zweifelsfrei identifiziert.

### 2.3.1 Vergleich der stereochemisch markierten diastereomeren Chromaren-Komplexe 34-38

Ein Vergleich der fünf diastereomeren Chromaren-Komplexe ist anhand nachfolgender Tabelle 1 möglich. Die Ergebnisse beziehen sich auf die Komplexierung der stereochemisch markierten Liganden mit Hexacarbonylchrom(0) in einem Dibutylether/THF-Gemisch (10:1, Sdp. 117-120 °C). Ohne Ausnahme sind alle fünf Komplexe **34**, **35**, **36**, **37** und **38** für das Vorhaben gut geeignet. In allen Testsystemen läßt sich das Diastereomerenverhältnis leicht ermitteln und die Stereozentren in den Seitenketten haben ausnahmslos nur geringen Einfluß auf die Selektivität der Komplexierung. Die Milchsäureesterfunktion in den aromatischen Liganden **24** und **27** hat einen erkennbar

größeren Einfluß auf die Diastereoselektivität der Komplexierung, als die der Mentholesterfunktion in den Liganden **29** und **30**. So entstehen die Arenkomplexe **34** und **35** mit einem Diastereomerenüberschuß von 14 % bzw. 7%. Die drei Chiralitätszentren in der Mentholesterfunktion könnten jeweils entgegengesetzte Wirkungen haben (mismatched) und somit zu den niedrigen Diastereomerenüberschüssen von 6 % im Komplex **37** bzw. 0 % im Komplex **36** führen. Die polare Milchsäureesterfunktion könnte auch über Präkoordination die Anlagerung des Tricarbonylchrom(0)-Fragmentes steuern.

Tabelle 1: Vergleich der stereochemisch markierten diastereomeren Chromarenkomplexe **34-38**.

Arenkomplex	<b>34</b>	<b>35</b>	<b>36</b>	<b>37</b>	<b>38</b>
Ausbeute	48 %	43 %	54 %	46 %	46 %
<i>de</i>	14 %	7 %	0 %	6 %	11 %

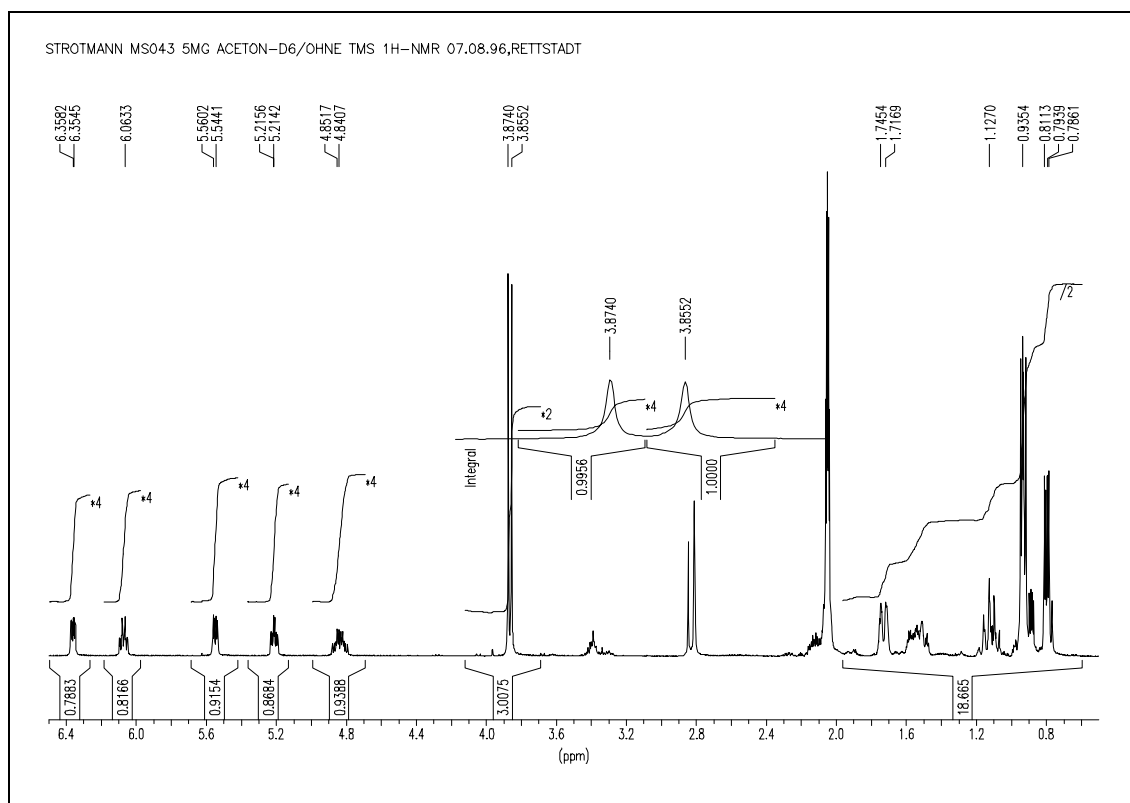


Abb. 8:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der diastereomeren Tricarbonyl $[\eta^6$ -(1*R*)-2-methoxybenzoesäure-(2*S*)-isopropyl-(5*R*)-methylcyclohexylester]chrom(0)-Komplexe **36**.

Mit einer akzeptablen Ausbeute von 54 % und keinem zu messenden Diastereomerenüberschuß empfehlen sich jedoch die Tricarbonyl[ $\eta^6$ -(1*R*)-2-methoxybenzoesäure-(2*S*)-isopropyl-(5*R*)-methylcyclohexylester]chrom(0)-Komplexe **36** am meisten. Durch Integration der drei Methoxywasserstoffatome bei  $\delta = 3.86$  läßt sich hier das Diastereomerenverhältnis anhand des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums eindeutig bestimmen. (s. Abb. 8).

Ebenso läßt sich das Verhältnis aus den Intensitäten des verdoppelten Signalsatzes im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum grob ermitteln. Stellvertretend sind hier die Signale der Carbonylliganden bei  $\delta = 231.9$  und der aromatischen Kohlenstoffatome in 2-Position bei  $\delta = 144.6$  vergrößert dargestellt. (s. Abb. 9).

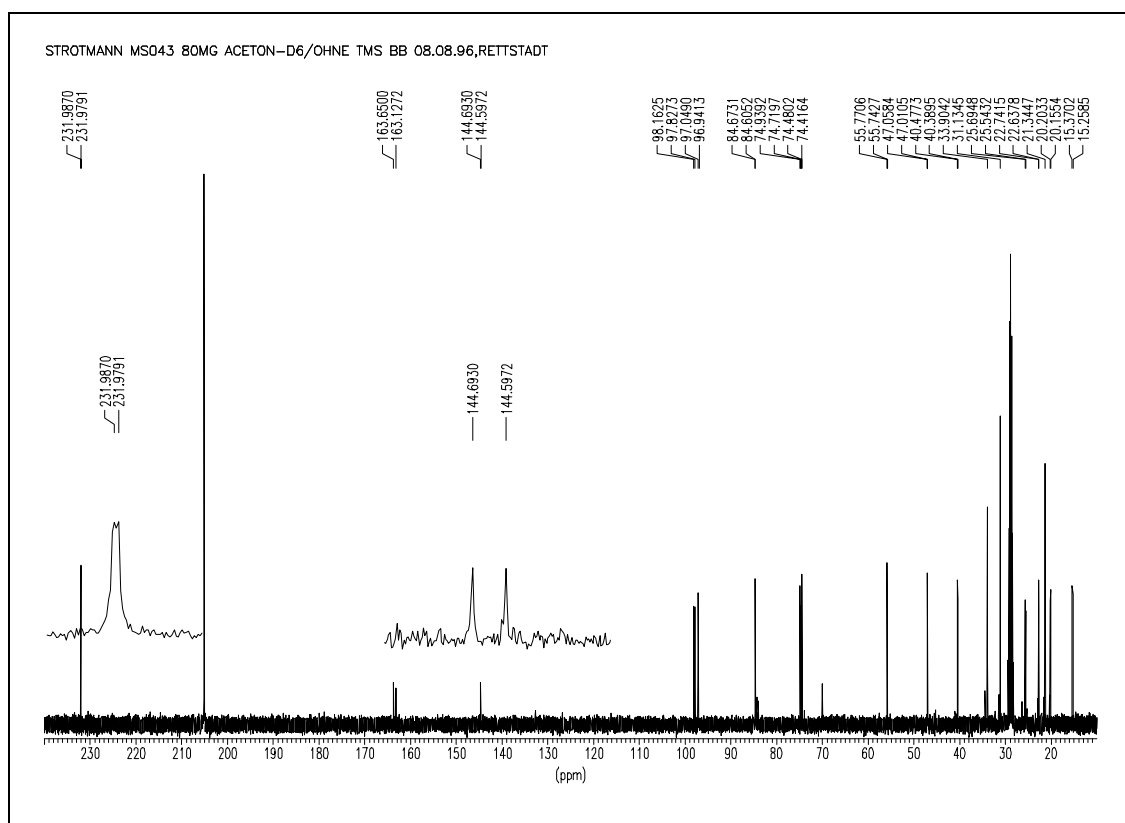


Abb. 9:  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum der diastereomeren Tricarbonyl[ $\eta^6$ -(1*R*)-2-methoxybenzoesäure-(2*S*)-isopropyl-(5*R*)-methylcyclohexylester]chrom(0)-Komplexe **36**.

Zusätzlich ist der enantiomerenreine Ligand **29** der Komplexe **36** in hohen Ausbeuten und in beiden enantiomeren Formen kostengünstig aus dem chiralen Pool erhältlich. Damit lassen sich eventuelle Effekte durch matched-/mismatched-Kombinationen zwischen chiralem Komplezierungsreagenz und stereochemisch markiertem Liganden ausschließen. Auch die Stabilität einer Esterfunktion sowohl gegenüber Lewis-Säuren als auch hohen Temperaturen, die im Rahmen dieser Arbeit für Komplezierungsreaktionen eingesetzt werden, empfehlen die Verbindungen **36**. Die mögliche säulenchromatographische Trennung der diastereomeren Komplexe erlaubt ferner auch die Bestimmung des Diastereomerenüberschusses durch Isolierung der beiden Komplexe auf gravimetrischem Wege.

## 2.4 Tetracarbonyl( $\eta^4$ -bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien)chrom(0)

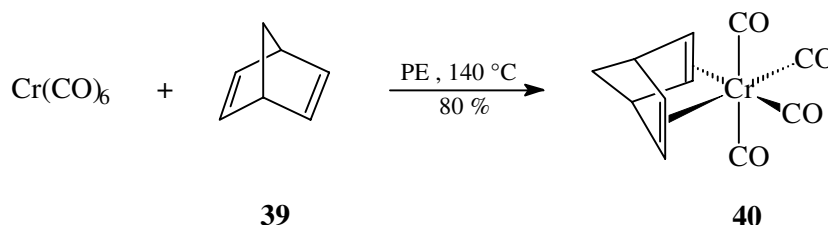
Die Entwicklung neuer achiraler Komplezierungsreagenzien zur verbesserten Darstellung von ( $\eta^6$ -Aren)tricarbonylchrom(0)-Komplexen ist, wie schon erwähnt, seit gut 30 Jahren ein aktuelles Forschungsgebiet. Prinzipiell lassen sich diese Reagenzien vier Gruppen zuordnen:

- Nitril-Komplexe des Typs  $L_3Cr(CO)_3$  wie Triacetonitriltricarbonylchrom(0) oder das wegen seiner höheren Lipophilie häufiger verwendete Tricarbonyltripropionitrilchrom(0).<sup>[41]</sup>
- Amin-Komplexe der Typen  $L_3Cr(CO)_3$  und  $LCr(CO)_5$  für die hier stellvertretend Triammintricarbonylchrom(0) und Pentacarbonyl(2-picolin)chrom(0) erwähnt werden.<sup>[40, 42]</sup>
- ( $\eta^6$ -Aren)tricarbonylchrom(0)-Komplexe, wie Tricarbonyl(naphthalin)chrom(0), das zur Zeit wohl effektivste Komplezierungsreagenz.<sup>[46]</sup>
- Momentan wenig beachtet werden ( $\eta^4$ -Dien)tetracarbonylchrom(0)-Komplexe wie Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0) **40** und Tetracarbonyl(1,5-cyclooctadien)chrom(0).<sup>[59]</sup>

Im Rahmen dieser Arbeit wurde speziell Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0) als potentes Reagenz zur Darstellung von ( $\eta^6$ -Aren)tricarbonylchrom(0)-Komplexen angewendet. Zudem ist es ein universell anwendbares Edukt zur Synthese neuer Komplexierungsreagenzien.

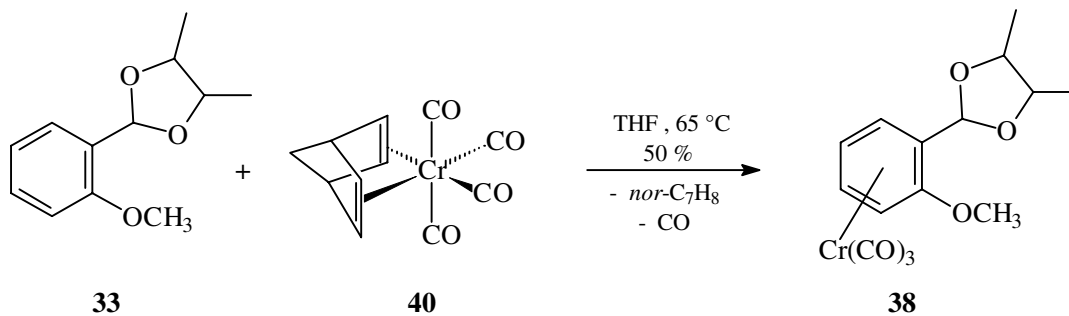
#### 2.4.1 Darstellung von Tetracarbonyl( $\eta^4$ -bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien)-chrom(0) (**40**)

Tetracarbonyl( $\eta^4$ -bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien)chrom(0) (**40**) wird nach der Methode von PRINZ durch Umsetzung von Hexacarbonylchrom(0) und Norbornadien **39** in einer hochsiedenden Petroletherfraktion dargestellt.<sup>[59]</sup> Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch fraktionierte Sublimation im Hochvakuum ( $\text{Cr}(\text{CO})_6$ : 25 °C/0.0013 mbar; *nor*- $\text{C}_7\text{H}_8\text{Cr}(\text{CO})_4$ : 80 °C/0.0013 mbar) oder einfach durch Säulenfiltration. **40** fällt als luftempfindlicher orange-gelber Feststoff (Smp. 92 °C) in einer Ausbeute von 80 % an.



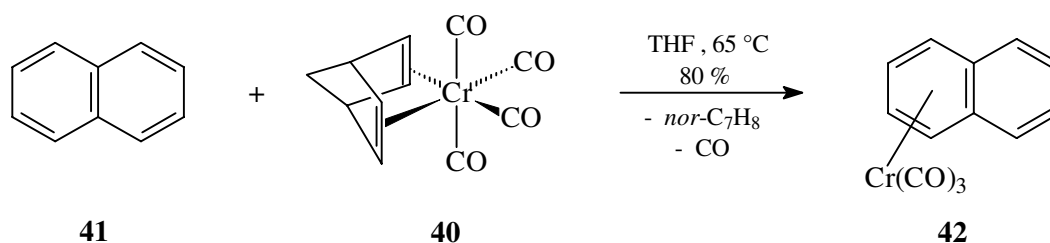
#### 2.4.2 Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0) **40** als Edukt zur Synthese von ( $\eta^6$ -Aren)tricarbonylchrom(0)-Komplexen

Nach WERNER und PRINZ<sup>[59]</sup> läßt sich Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0) **40** als Komplexierungsreagenz zur Darstellung von ( $\eta^6$ -Aren)tricarbonylchrom(0)-Komplexen verwenden. So liefert die Umsetzung von **40** mit 1-(1',2'-Dimethylethylendioxy)methyl-2-methoxybenzol (**33**) in siedendem THF den entsprechenden Tricarbonylchrom(0)-Komplex **38** in einer Ausbeute von 50 %.



Besonders erwähnenswert ist hier nicht die Steigerung der Ausbeute um 4 % gegenüber der Komplexierung mit Hexacarbonylchrom(0) (vgl. Kap. 2.3), sondern die Absenkung der Reaktionstemperatur von 117-120 °C auf 65 °C.

Noch deutlicher ist das Ergebnis bei der Darstellung von Tricarbonyl( $\eta^6$ -naphthalin)chrom(0) (**42**), welches nach KÜNDIG aus Naphthalin (**41**) und Hexacarbonylchrom(0) in einem Dibutylether/THF-Gemisch (100:1, Sdp. 138-142 °C) erhalten werden kann.<sup>[60]</sup> Mit einer Ausbeute von 80 % gelingt die Reaktion ausgehend von Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0) bereits in siedendem THF bei 65 °C.



Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0) **40** stellt somit als leicht und in hohen Ausbeuten erhältliches Reagenz eine gute Alternative zur Komplexierung thermisch empfindlicher Aromaten an Chrom(0) dar.



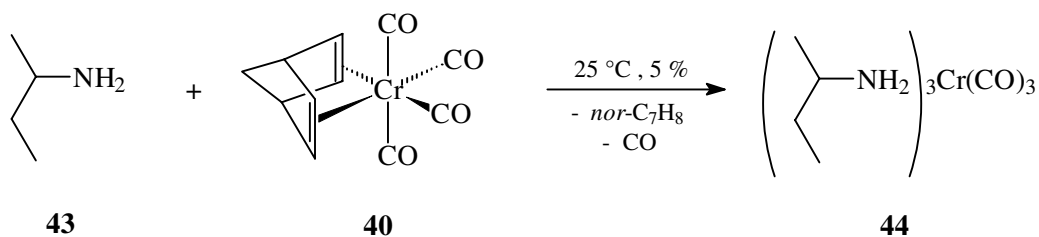
## 2.5 Amincarbonylchrom(0)-Komplexe

Chirale Aminliganden, und hier sind besonders chirale zweizählige Diamine zu erwähnen, haben in den letzten Jahren in der asymmetrischen Synthese vielfältige Anwendung gefunden.<sup>[61]</sup> Gegenüber ihren höheren Homologen, den Phosphanliganden, haben sie zum einen den Vorteil, daß häufig zumindest ein Antipode aus dem chiralen Pool erhältlich ist und zum anderen, daß aufgrund der Basizität des Stickstoffatoms eine Racematspaltung leicht möglich ist.<sup>[62]</sup>

### 2.5.1 Triamintricarbonylchrom(0)-Komplexe

Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0) **40** eignet sich nicht nur zur Synthese von ( $\eta^6$ -Aren)tricarbonylchrom(0)-Komplexen, sondern reagiert auch unter sehr milden Bedingungen mit einigen Aminen wie Cyclohexylamin unter Abspaltung von Norbornadien und Kohlenmonoxid. Überraschend wird bei dieser Reaktion nicht das von einer Substitution des Norbornadien-Liganden durch zwei Aminmoleküle zu erwartende *cis*-Tetracarbonyldi(cyclohexylamin)chrom(0) gebildet, sondern der entsprechende Triamin-Komplex und in geringen Mengen auch Pentacarbonyl(cyclohexylamin)chrom(0).<sup>[63]</sup>

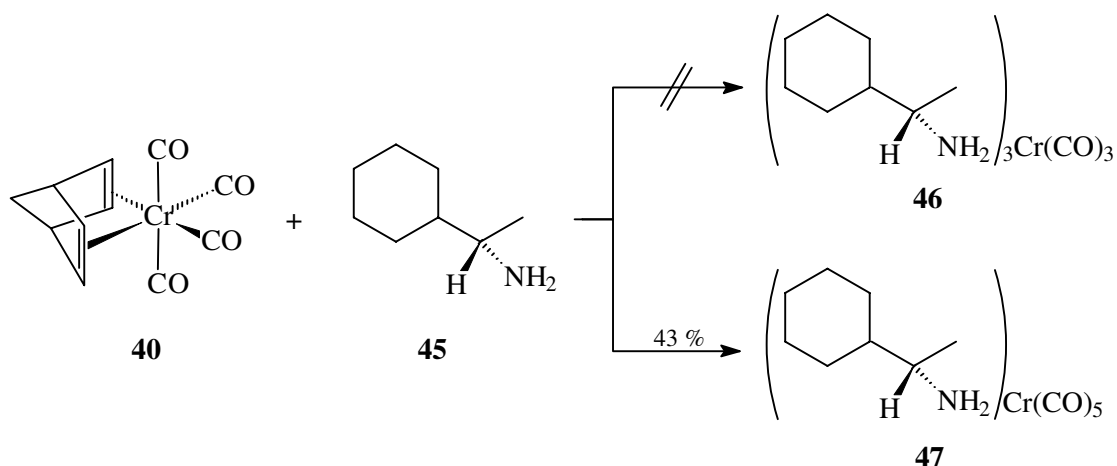
Angelehnt an diese Synthese von WERNER und PRINZ<sup>[63]</sup> zur Darstellung von Tricarbonyltri(cyclohexylamin)chrom(0) konnte das bisher unbekannte *rac*-Tri(2-aminobutan)tricarbonylchrom(0) (**44**) durch Umsetzung von Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0) **40** mit *rac*-2-Aminobutan (**43**) in geringer Ausbeute erhalten werden.



Diese licht- und äußerst luftempfindliche, gelbe Verbindung konnte nur massenspektroskopisch identifiziert werden und ist als Komplexierungsreagenz für Chromaren-Komplexe daher ungeeignet.

### 2.5.2 Aminpentacarbonylchrom(0)-Komplexe

Ebenfalls angelehnt an die Synthese von Tricarbonyltri(cyclohexylamin)chrom(0) gelingt die Darstellung des Triamintricarbonyl-Komplexes des sterisch anspruchsvollen (*S*)-1-Cyclohexylethylamins (**45**) nicht mehr. Die schon von WERNER und PRINZ beobachtete Nebenreaktion zum Pentacarbonyl-Derivat<sup>[63]</sup> tritt hier in den Vordergrund und liefert in einer Ausbeute von 43 % das bisher unbekannte, leuchtend gelbe Pentacarbonyl[(*S*)-1-cyclohexylethylamin]chrom(0) (**47**).



Die Reaktion zum Pentacarbonyl-Derivat **47** durch Reaktionsführung bei tieferen Temperaturen zu unterdrücken gelingt nicht, da dann nur Edukt zurückgewonnen wird. Versuche, intermediär entstehendes Kohlenmonoxid entweder durch Austreiben mit Argon oder unter vermindertem Druck sofort aus dem System zu entfernen, stehen noch aus.

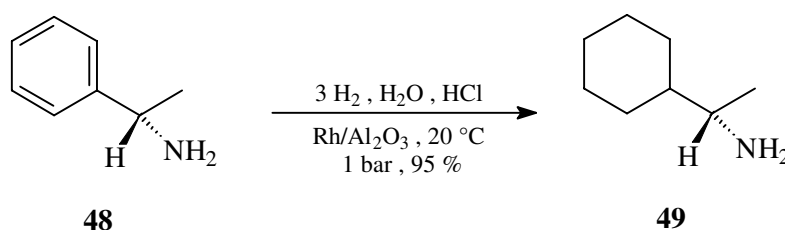
Die enantiomerenreine Verbindung **47** dürfte für enantioselektive Komplexierungen unsymmetrisch substituierter Aromaten ungeeignet sein, da nicht sichergestellt werden

kann, daß die chirale Information bis zum Anlagern des Aromaten am Chromatom verbleibt (vgl. Kap. 2.1).

### 2.5.3 Katalytische Reduktion aromatischer Amine am System Wasserstoff/Rhodium/Aluminiumoxid

Chirale Liganden zur Synthese neuer Komplexbildungsreagenzien sollten möglichst keine aromatischen Gruppen enthalten, da diese selbst zur Koordination an ein Tetracarbonylchrom(0)-Fragment befähigt sein könnten. Diese Gruppen würden mit dem eigentlich zu komplexierenden aromatischen Ligandensystem konkurrieren und so zu unerwünschten Nebenprodukten führen. Die effektivste Möglichkeit dieses Problem zu umgehen, besteht in der katalytischen Hydrierung der aromatischen Gruppen dieser chiralen Liganden zu sterisch anspruchsvollen Cyclohexylderivaten.

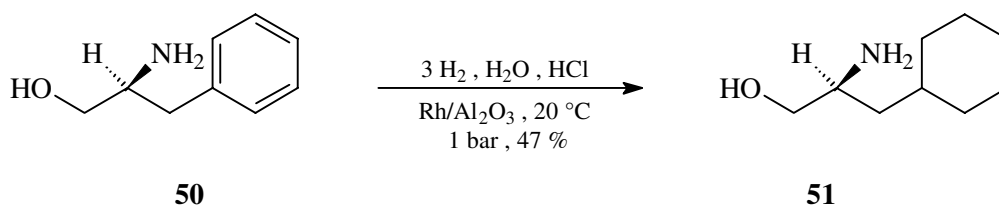
Am Rande dieser Arbeit wurde Rhodium auf Aluminiumoxid (5 % Rh) als sehr effektiver Katalysator zur Hydrierung aromatischer Amine gefunden. Beispielsweise gelingt die Hydrierung von (*S*)-1-Phenylethylamin (**48**) zu (*S*)-1-Cyclohexylethylamin (**49**) in salzsaurer wässriger Lösung bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck in nahezu quantitativer Ausbeute. Für diese heterogene Hydrierung muß das Hydrochlorid des (*S*)-1-Phenylethylamins verwendet werden, da der Katalysator sonst durch eingesetzte und entstehende Amine vergiftet würde.



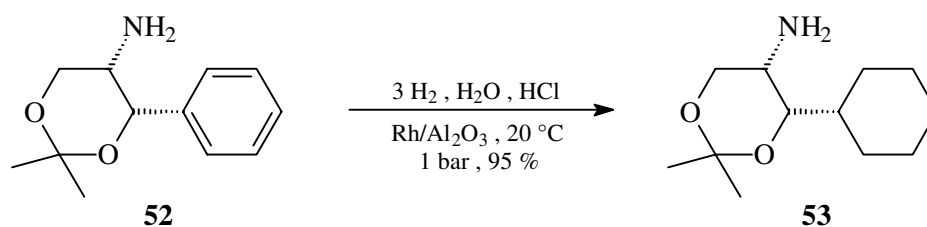
Als Katalysator zur Hydrierung aromatischer Systeme, allerdings in organischen Lösungsmitteln und bei höheren Temperaturen und Drücken, ist Rhodium auf Aluminiumoxid literaturbekannt.<sup>[64]</sup> Die üblicherweise zur Hydrierung aromatischer

Amine verwendeten Katalysatoren scheint Rhodium/Aluminiumoxid an Aktivität zu übertreffen. Während Hydrierungen aromatischer Amine an Nickel- oder Cobalt-Katalysatoren hohe Drücke (bis 200 bar) und auch hohe Temperaturen (150-200 °C) erfordern, und dabei als Nebenreaktion sehr häufig Umlagerungsprodukte entstehen, müssen selbst Reduktionen an Platindioxid nach ADAMS noch meist unter leichtem Überdruck (4 bar) durchgeführt werden.<sup>[65]</sup>

Auch weniger elektronenreiche aromatische Amine lassen sich nach diesem Verfahren in hohen Ausbeuten hydrieren. So gelingt die Reduktion von L-Phenylalaninol (**50**) zu (*S*)-2-Amino-3-cyclohexyl-1-propanol (**51**) bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck. Die mäßige Ausbeute von 47 % ist durch Schwierigkeiten bei der Extraktion des sehr hydrophilen Produkts **51** aus der wässrigen Phase zu erklären.



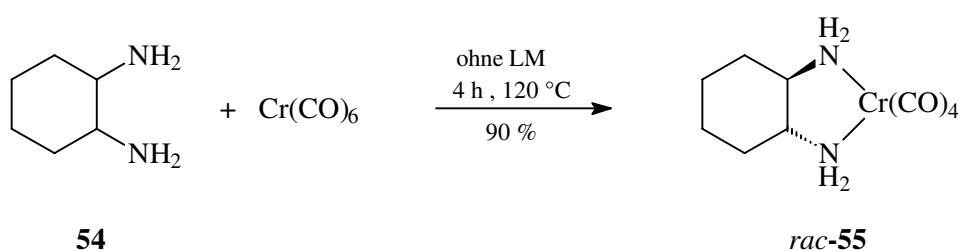
Als weiteres Beispiel für die Reduktion eines β-ständigen aromatischen Amins kann auch (+)-(4*S*,5*S*)-5-Amino-2,2-dimethyl-4-phenyl-1,3-dioxan (**52**),<sup>[66]</sup> ein Zwischenprodukt der Chloramphenicol-Synthese, glatt unter oben genannten Bedingungen zum neuen (-)-(4*S*,5*S*)-5-Amino-2,2-dimethyl-4-cyclohexyl-1,3-dioxan (**53**) hydriert werden.



## 2.5.4 Chelatdiamintetracarbonylchrom(0)-Komplexe

Oktaedrische Komplexe einfacher chelatisierender Diamine wie Ethylendiamin,<sup>[67]</sup> Tetramethylethyldiamin<sup>[68]</sup> oder 2,2'-Dipyridyl<sup>[69]</sup> sind seit gut 40 Jahren literaturbekannt. Chirale Derivate dieser recht stabilen und damit einfach zu handhabenden Chelatchrom(0)-Komplexe (LL)\*Cr(CO)<sub>4</sub> sollten theoretisch zur enantioselektiven Komplexierung unsymmetrisch substituierter Aromaten geeignet sein (vgl. Kap. 2.1). Voraussetzung dafür ist jedoch die Entwicklung einer effektiven Methode zur Darstellung von (η<sup>6</sup>-Aren)tricarbonylchrom(0)-Komplexen aus diesen Chelatdiamintetracarbonylchrom(0)-Verbindungen.

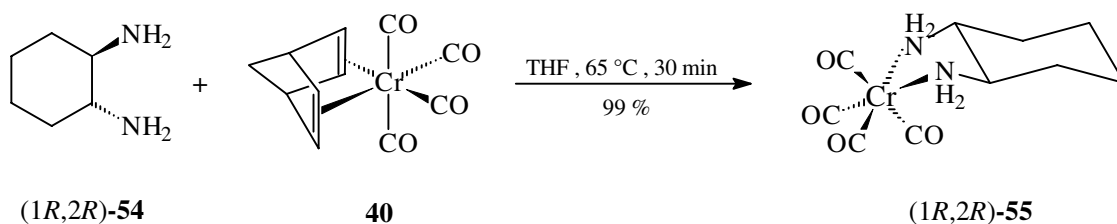
Nach einer Methode von KRAIHANZEL und COTTON<sup>[69]</sup> lassen sich die Komplexe vicinaler chelatisierender Diamine durch Erhitzen von Hexacarbonylchrom(0) in einem großen Überschuß des flüssigen Liganden erhalten. Angelehnt an diese Synthese konnte das bisher unbekannte (*trans*-1,2-Diaminocyclohexan)tetracarbonylchrom(0) *rac*-(**55**) in 90 %iger Ausbeute erhalten werden. In der ohne Lösungsmittel verlaufenden Umsetzung addiert sich aus einem in 15-fachen Überschuß eingesetzten technischen Isomerenmisch von 1,2-Diaminocyclohexan (**54**) (*cis-trans*-Verhältnis 1:3.5) nur das *trans*-Isomer an das Tetracarbonylchrom(0)-Fragment.



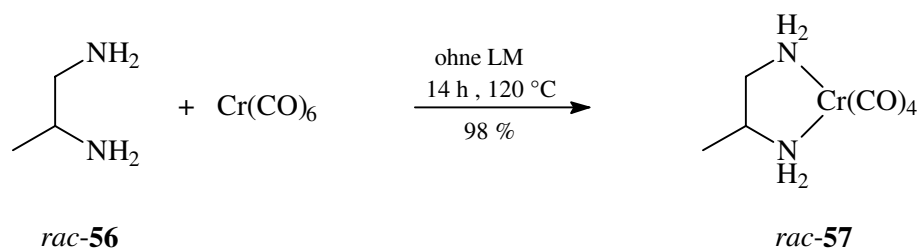
Der Beweis für die Anlagerung des *trans*- und nicht des *cis*-Isomeren gelingt mit Hilfe der NMR-Spektroskopie und durch Vergleich der IR-Spektren mit dem der enantiomerenreinen Verbindung (1*R*,2*R*)-**55**. Diese wird aus *trans*-(1*R*,2*R*)-1,2-Diaminocyclohexan synthetisiert. *cis*-1,2-Diaminocyclohexan scheint aufgrund der Stellung der beiden Aminosubstituenten zueinander als chelatisierender Ligand für das Tetracarbonylchrom(0)-Fragment weniger geeignet zu sein.

Für die Darstellung enantiomerenreiner Chelatdiamintetracarbonylchrom(0)-Komplexe war aus ökonomischen Gründen das Auffinden eines neuen Reaktionsweges erforderlich, in dem das wertvolle, optisch reine Diamin nicht in großem Überschuß eingesetzt werden mußte.

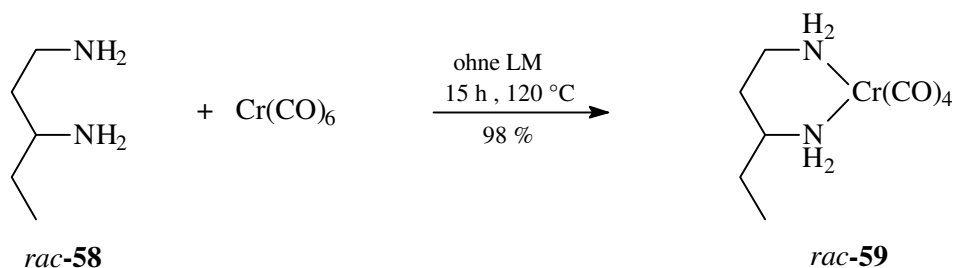
Die Umsetzung von Hexacarbonylchrom(0) mit **54** in einem Dibutylether/THF-Gemisch (10:1, 117-120 °C, 10 h) liefert in nur mäßiger Ausbeute von 14 % das gewünschte (*trans*-1,2-Diaminocyclohexan)tetracarbonylchrom(0) (**55**). Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0) **40**, als wesentlich reaktiveres Edukt mit zwei schwach gebundenen, *cis*-ständigen  $\eta^2$ -Alken-Liganden, reagiert unter recht milden Bedingungen nahezu quantitativ mit (*1R,2R*)-1,2-Diaminocyclohexan (*1R,2R*)-(**54**) zum gelben, kristallinen [*trans*-(*1R,2R*)-1,2-Diaminocyclohexan)tetracarbonylchrom(0) (*1R,2R*)-(**55**).



Den ersten chiralen Chelatdiamintetracarbonylchrom(0)-Komplex synthetisierten SAITO et al.<sup>[70]</sup> nach der Methode von KRAIHANZEL und COTTON. Sie erhielten [(*S*)-1,2-diaminopropan]tetracarbonylchrom(0) (*S*)-(**57**) durch Erhitzen von Hexacarbonylchrom(0) in einem großen Überschuß von (*S*)-1,2-Diaminopropan (*S*)-(**56**), welches über die Methode der klassischen Racematspaltung erhalten werden kann. Durch Optimierung der Reaktionsbedingungen läßt sich *rac*-**57** in sehr guter Ausbeute als gelber, kristalliner Feststoff erhalten. Denkbare zweikernige Spezies wie  $(OC)_3Cr(C_3H_7N)_2Cr(CO)_3$  können spektroskopisch (IR, FAB-MS, EA, <sup>13</sup>C-NMR) eindeutig ausgeschlossen werden.



Auch  $\alpha,\gamma$ -Diamin-Liganden wie 1,3-Diaminopentan *rac*-(**58**) sind in der Lage, an das Tetracarbonylchrom(0)-Fragment zu koordinieren und somit einen sechsgliedrigen Chelatring zu bilden. Die Umsetzung von **58** mit Hexacarbonylchrom(0) liefert in sehr guter Ausbeute das erwartete, bisher unbekannte *rac*-(1,3-Diaminopentan)tetracarbonylchrom(0) *rac*-(**59**). Auch hier lassen sich denkbare zweikernige Spezies eindeutig ausschließen.



In vielen enantioselektiven Synthesen wird (–)-Sparteïn (**60**) als chirales Auxiliar verwendet, da Organolithium-Reagenzien in Anwesenheit von **60** oftmals in der Lage sind, enantiotop Wasserstoff-Atome zu differenzieren.<sup>[71]</sup> Die Koordination von Organolithium-Verbindungen an diesen zweizähligen Aminliganden erhöht deren Aktivität und generiert eine chirale Umgebung um das Lithium-Atom. (–)-Sparteïn kann in zwei equilibrierenden Konformationen existieren, von denen nur **60a** als zweizähliger chiraler Ligand fungieren kann.

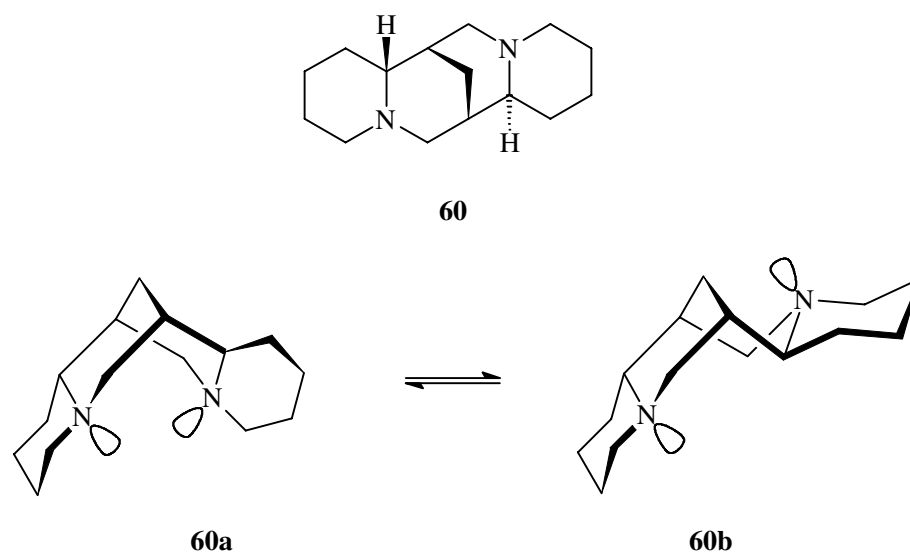
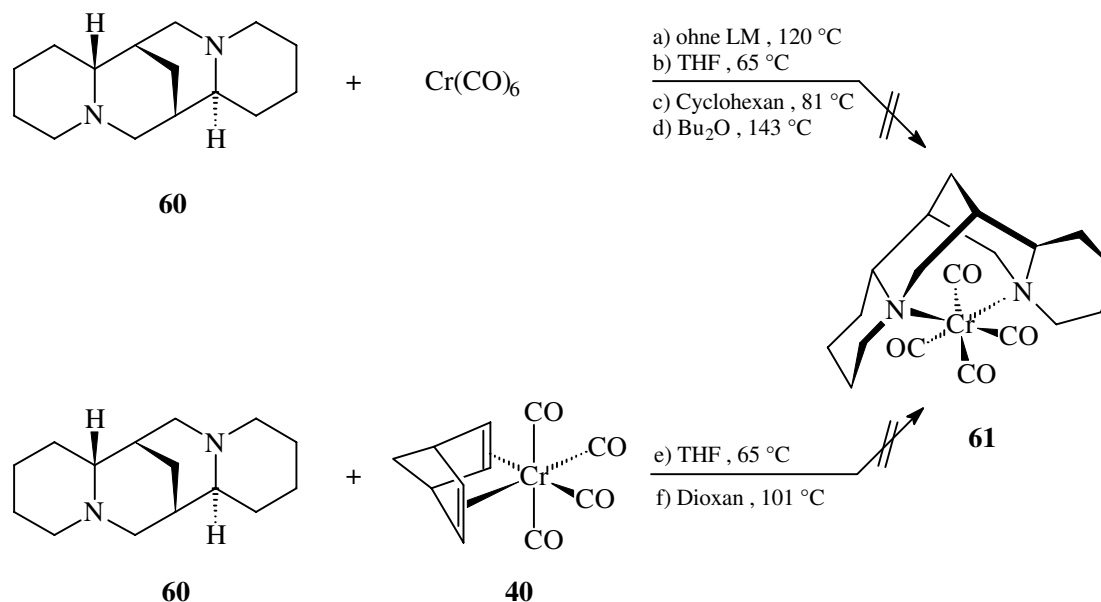


Abb. 10: Equilibrierung von (-)-Sparteïn (60).

Entgegen der Analogie zu oben beschriebenen Chelatdiamin-Komplexen konnte Tetracarbonyl(sparteïn)chrom(0) (**61**) nicht erhalten werden. Diverse Variationen der Reaktionsbedingungen und auch der Chrom(0)-Reagenzien (a-f) führten hier nicht zum Erfolg.



Die Größe und die nicht vorhandene positive Ladung des Tetracarbonylchrom(0)-Fragmentes im Gegensatz zum Lithium-Kation könnten Gründe für das Scheitern oben angeführter Versuche sein. Bei sechsfacher Koordination werden für den Ionenradius des



Lithiumatoms 76 pm angegeben.<sup>[72]</sup> Der Platzbedarf eines Cr(CO)<sub>4</sub>-Fragmentes dürfte wesentlich größer sein, da schon allein der Radius eines Chrom(0)-Atoms 148 pm beträgt.<sup>[73]</sup> Somit könnte sich der Spartein-Ligand in der Form **60a** wohl nicht an ein Tetracarbonylchrom(0)-Fragment anlagern. Mit Hilfe von Kraftfeldrechnungen ließe sich die Stabilität von **61** abschätzen.

Einen Zugang zu zahlreichen enantiomerenreinen 1,2-Diaminen fanden SCHNELL und KARRER über die Reduktion optisch aktiver  $\alpha$ -Aminocarbonsäureamide mit Lithiumaluminiumhydrid.<sup>[74]</sup> Über diese Reaktionssequenz ist die (*S*)-Reihe der 1,2-Diamine aus dem chiralen Pool zugänglich.

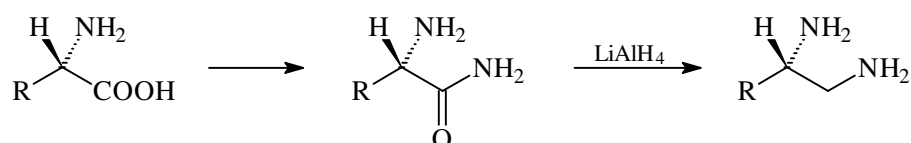
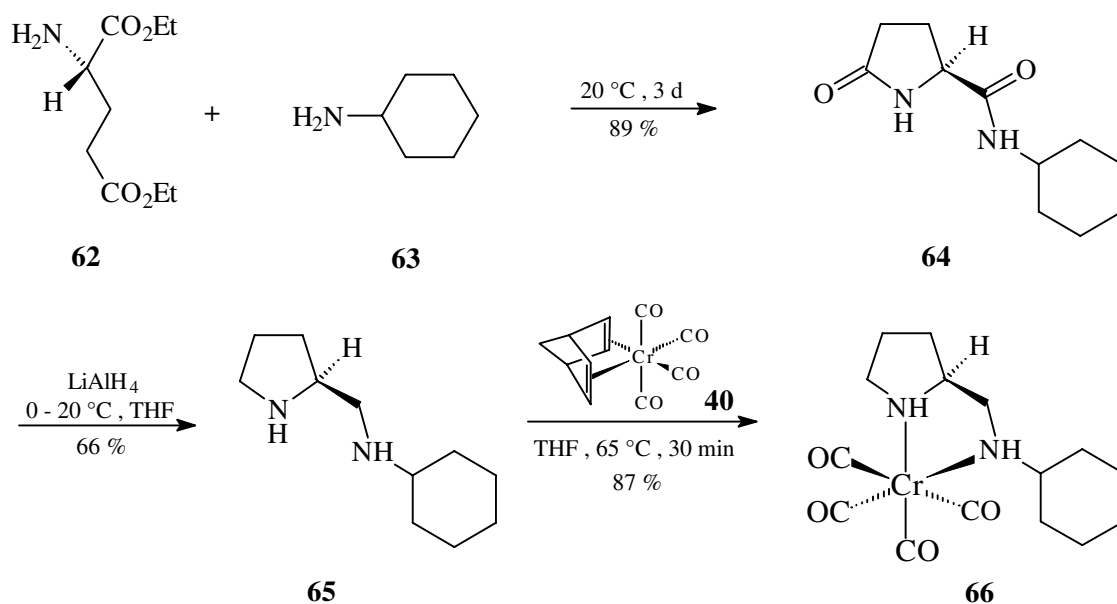


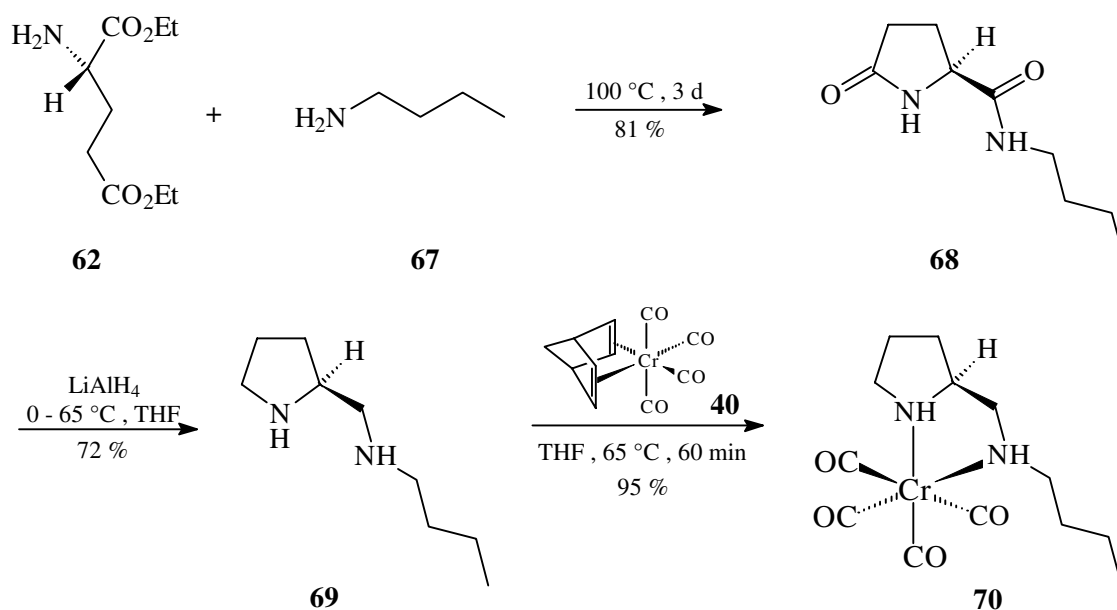
Abb. 11: Darstellung optisch aktiver 1,2-Diamine der (*S*)-Reihe aus  $\alpha$ -Aminosäuren.<sup>[74]</sup>

Eben diese Reaktionssequenz liefert, ausgehend von L-Glutaminsäurediethylester (**62**) und Cyclohexylamin (**63**)<sup>[75]</sup> mit anschließender Reduktion des 5-Oxopyrrolidin-(*S*)-2-carbonsäurecyclohexylamids (**64**),<sup>[76]</sup> das (*S*)-2-(Cyclohexylaminmethyl)pyrrolidin (**65**). Aus diesem enantiomerenreinen 1,2-Diamin **65** läßt sich mit Tetracarbonyl-(norbordien)chrom(0) **40** der neue, leuchtend gelbe Diamintetracarbonylchrom(0)-Komplex **66** in einer Ausbeute von 51 % über alle Reaktionsschritte gewinnen.

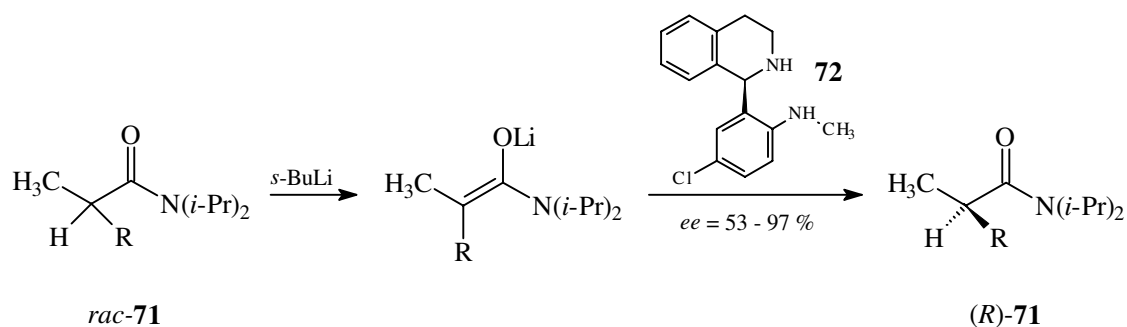


Durch die Komplexierung werden beide Stickstoffatome in Tetracarbonyl[(*S*)-2-(cyclohexylaminmethyl)pyrrolidin]chrom(0) (**66**) zu Asymmetriezentren, da die freien Elektronenpaare durch die Koordination an das Chrom(0)-Fragment fixiert sind. Interessanterweise entsteht bei dieser Synthese aber nur ein Diastereomer. Dies deutet auf sterische Unterschiede der vier möglichen Diastereomeren hin, aufgrund derer **66** bevorzugt gebildet wird.

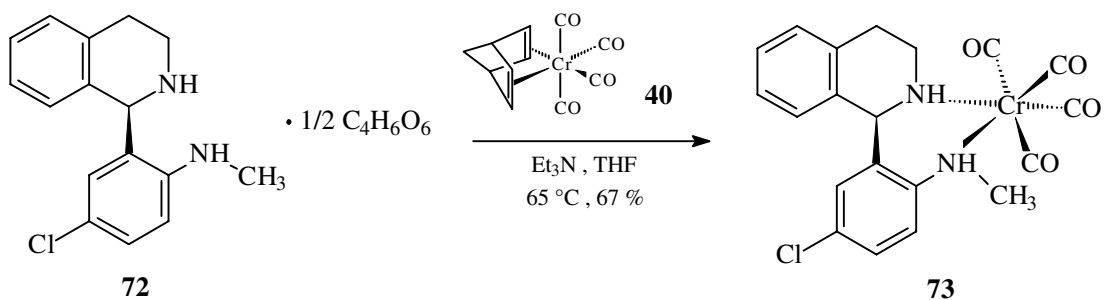
Die breite Anwendbarkeit der Methode von SCHNELL und KARRER erweist sich bei der Darstellung des bisher unbekanntes (*S*)-2-(Butylaminmethyl)pyrrolidins (**69**). Ausgehend von L-Glutaminsäurediethylester (**62**) und Butylamin (**67**) kann in guter Ausbeute 5-Oxopyrrolidin-(*S*)-2-carbonsäurebutylamid<sup>[75]</sup> (**68**) erhalten werden, welches sich wiederum mit Lithiumaluminiumhydrid zum enantiomerenreinen 1,2-Diamin **69** reduzieren läßt. Die Komplexierung von **69** mit Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0) **40** liefert in sehr guter Ausbeute das gelbe, kristalline [(*S*)-2-(Butylaminmethyl)pyrrolidin]tetracarbonylchrom(0) (**70**) als diastereomerenreines Produkt. Die Ausbeute über alle Reaktionsschritte beträgt hier 55 %.



(*R*)-1-[5-Chlor-2-(methylamino)-phenyl]-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin (**72**) ein kommerziell erhältlicher, zweizähliger Aminligand wurde von VEDEJS et al. zur Deracemisierung von Amiden verwendet.<sup>[77]</sup> Durch die enantioselective Protonierung  $\beta,\gamma$ -ungesättigter Amidenolate, bei der **72** als chirale Säure fungiert, gelang es *rac*-**71** in die enantiomerenreine Form (*R*)-**71** zu überführen.

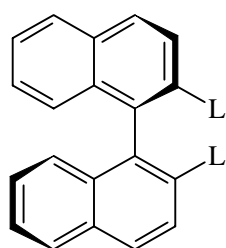


Das handelsübliche Tartrat<sup>[78]</sup> des (*R*)-1-[5-Chlor-2-(methylamino)-phenyl]-1,2,3,4-tetrahydroisochinolins **72** reagiert als 1,3-Diamin in Gegenwart von Triethylamin mit Tetracarbonylnorbornadienchrom(0) **40** zum erwarteten Tetracarbonyl{(*R*)-1-[5-Chlor-2-(methylamino)-phenyl]-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin}chrom(0)-Komplex **73**. Der bisher unbekannte, orange Feststoff entsteht dabei in einer Ausbeute von 67 %.



In geringen Mengen entstehen als Nebenprodukte auch diastereomere ( $\eta^6$ -Aren)tricarbylchrom(0)-Komplexe durch Koordination des prochiralen, aromatischen Rings des Tetrahydroisochinolins an ein Tricarbylchrom(0)-Fragment. Säulenchromatographisch ließen sich diese Verbindungen jedoch nicht voneinander trennen.

Eine Klasse von zweizähligen, chiralen Liganden, die in den letzten Jahren intensiv erforscht und in vielen asymmetrischen Reaktionen erfolgreich eingesetzt wurde, sind Binaphthyl-derivate.<sup>[79]</sup> Das  $C_2$ -axialsymmetrische Biarylgerüst leistet hervorragende Dienste als Chiralitätsüberträger, und durch die Möglichkeit der Wahl der Koordinationsstellen L können unterschiedlichste Metalle koordiniert werden. Durch Rotation um die Binaphthylachse ist das Ligandensystem zudem noch sehr flexibel, was ebenfalls zur Koordination großer und kleiner Metalle und Ionen befähigt, ohne daß die Torsionsspannung dadurch erheblich ansteigt.



(*R*)-**74a** , L = OH , BINOL

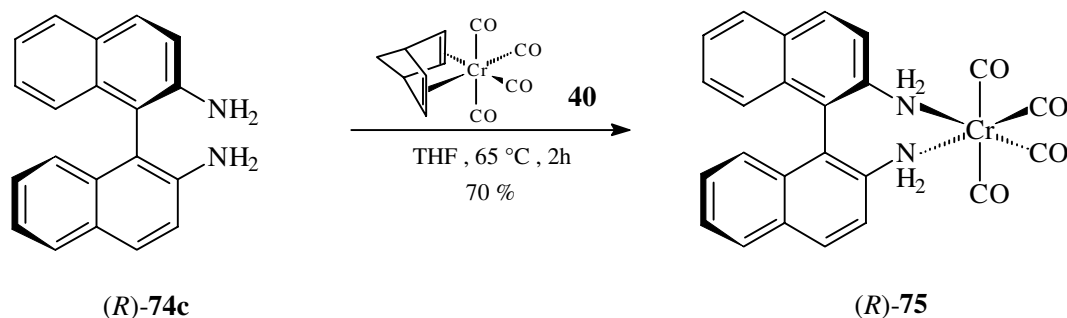
(*R*)-**74b** , L = PPh<sub>2</sub> , BINAP

(*R*)-**74c** , L = NH<sub>2</sub> , DABN

Abb. 12: Binaphthyl-Liganden **74a-c**.

So gelingt auch die Koordination des DABN-Liganden **74c** an das Tetracarbylchrom(0)-Fragment unter Bildung eines siebengliedrigen Diazachelatringes. Die Umsetzung von Tetracarbyl(norbornadien)chrom(0) **40** mit (*R*)-2,2'-Diamino-1,1'-

binaphthyl [(*R*)-DABN] (*R*)-(**74c**) in siedendem THF liefert den bisher unbekannt, gelben Feststoff [(*R*)-2,2'-Diamino-1,1'-binaphthyl]tetracarbonylchrom(0) (*R*)-(**75**) in einer Ausbeute von 70 %.



Als Nebenprodukte erhält man hier ein komplexes Gemisch diastereomerer Tricarbonylchrom(0)-Komplexe durch Anlagerung der verschiedenen aromatischen Ringe im Binaphthyl-System an das Metall. Diese lassen sich durch Säulenchromatographie vom Hauptprodukt abtrennen und durch möglichst kurze Reaktionszeiten zurückdrängen.

## 2.6 Eine neue Methode zur Darstellung von ( $\eta^6$ -Aren)tricarbonylchrom(0)-Komplexen:

### Komplexierung stereochemisch markierter aromatischer Ligandensysteme mit Chelatdiamintetracarbonylchrom(0)-Komplexen

Die neu dargestellten Chelatdiamintetracarbonylchrom(0)-Komplexe (vgl. Kap. 2.5.4) mußten nun auf ihre Komplexierungsfähigkeit hin getestet werden. Dabei war es aus Kostengründen zunächst sinnvoll, von den racemischen Verbindungen auszugehen. Enantiomerenreine Diamin-Komplexe, die sich von Verbindungen aus dem chiralen Pool ableiten, sind allerdings oft in racemischer Form gar nicht verfügbar.

Ausgehend von racemischen Verbindungen konnte zusätzlich auch untersucht werden, ob die chiralen Markierungen in den Seitenketten der zu komplexierenden aromatischen Ligandensysteme **24**, **27**, **29**, **30** und **33** auch bei der Komplexierung mit diesen voluminöseren Reagenzien einen ähnlich geringen Einfluß auf die Stereochemie nehmen, wie bei der Umsetzung dieser Arene mit Hexacarbonylchrom(0) (vgl. Kap. 2.3).

Als Reagenzien zur Darstellung von ( $\eta^6$ -Aren)tricarbonylchrom(0)-Komplexen sind Triaminchrom(0)-Verbindungen seit über 30 Jahren literaturbekannt. Während das Triamintricarbonylchrom(0)  $[(\text{NH}_3)_3\text{Cr}(\text{CO})_3]$  sehr leicht die Ammoniak-Liganden unter Eintritt anderer, einschließlich aromatischer Liganden verliert,<sup>[40]</sup> muß die entsprechende Reaktion anderer Triamintricarbonylchrom(0)-Komplexe  $[(\text{NR}_3)_3\text{Cr}(\text{CO})_3]$  nach ÖFELE<sup>[80]</sup> durch Gegenwart von Lewissäuren unterstützt werden. Diese binden das entweichende Amin und machen die Reaktion so irreversibel.

Allgemein sollte die Bildung eines ( $\eta^6$ -Aren)tricarbonylchrom(0)-Komplexes ausgehend von einem Triamintricarbonylchrom(0)-Komplex entropisch begünstigt sein, da drei Amin-Moleküle gegen ein Aren ausgetauscht werden. Aus dieser Sicht scheint ein Chelatdiamintetracarbonylchrom(0)-Komplex als Komplexierungsreagenz zunächst weniger geeignet. Da aber bei der Komplexierung mit einem solchen Komplex das ebenfalls entstehende Kohlenmonoxid aus dem System entweichen kann, sollte das Gleichgewicht dieser formal reversiblen Ligandenaustauschreaktionen ständig zugunsten der Produkte verschoben werden.

In der vorliegenden Arbeit konnte nun erstmals gezeigt werden, daß auch die wesentlich stabileren 1,2-, 1,3- und 1,4-Chelatdiamintetracarbonylchrom(0)-Komplexe in der Lage sind, in Gegenwart von Bortrifluorid-Diethyletherat das Tricarbonylchrom(0)-Fragment an Aromaten anzulagern. Diese Reaktionen laufen mit guten Ausbeuten und unter recht milden Bedingungen in siedendem THF ab. Wie bei der Komplexierung von Aromaten ausgehend von Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0) kann auch hier die Reaktions-temperatur von 117-120 °C auf 65 °C abgesenkt werden (vgl. Kap. 2.4.2), womit sich auch diese Methode als eine gute Alternative zur Komplexierung thermisch empfindlicher Aromaten empfiehlt.

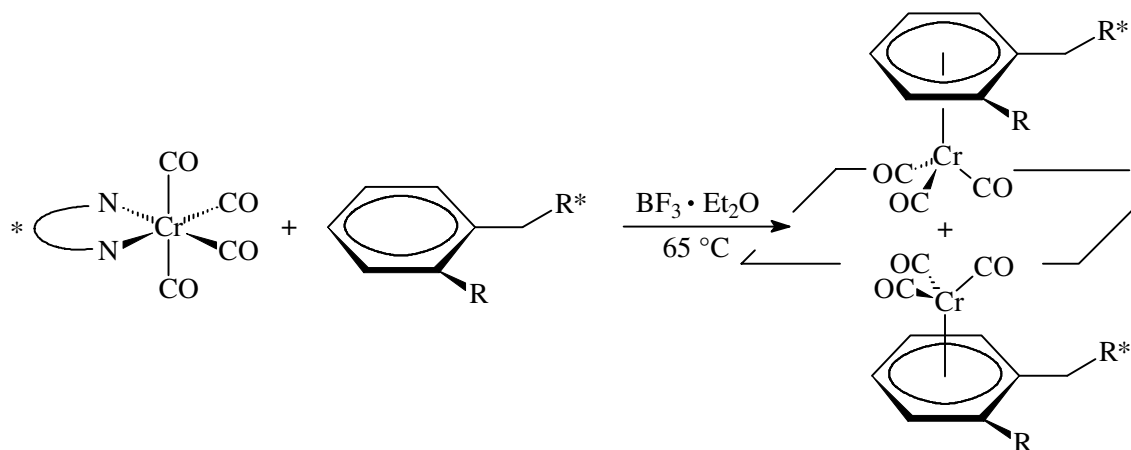


Abb. 13: Allgemeines Reaktionsschema zur Darstellung stereochemisch markierter, unsymmetrisch substituierter ( $\eta^6$ -Aren)tricarbonylchrom(0)-Komplexe aus Chelatdiamintetracarbonylchrom(0)-Komplexen.

Tabelle 2: Komplexierung stereochemisch markierter Arene mit ( $\eta^2$ -Chelatdiamin)tetracarbonylchrom(0)-Komplexen.

Nr.	Diamin-Komplex	Aren	Lösungsmittel	Temperatur	Ausbeute	<i>de</i>
1	<i>rac</i> - <b>55</b>	<b>24</b>	THF	65 °C	50 %	5 %
2	<i>rac</i> - <b>57</b>	<b>24</b>	THF	65 °C	50 %	9 %
3	<i>rac</i> - <b>59</b>	<b>24</b>	THF	65 °C	54 %	6 %
4	(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i> )- <b>55</b>	<b>24</b>	THF	65 °C	53 %	10 %
5	(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i> )- <b>55</b>	<b>29</b>	THF	65 °C	63 %	1 %
6	<b>70</b>	<b>29</b>	THF	65 °C	25 %	6 %
7	<b>66</b>	<b>33</b>	THF	65 °C	0 %	
8	<i>rac</i> - <b>59</b>	<b>29</b>	CHCl <sub>3</sub>	61 °C	0 %	
9	<i>rac</i> - <b>59</b>	<b>29</b>	TBME	55 °C	8 %	5 %
10	<b>70</b>	<b>29</b>	CH <sub>3</sub> CN	81 °C	0 %	
11	<b>70</b>	<b>29</b>	Bu <sub>2</sub> O	70 °C	0 %	
12	<b>70</b>	<b>29</b>	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	70 °C	0 %	

Unter Variation der Diamin-Komplexe, der stereochemisch markierten Arene, der Lösungsmittel und der Reaktionstemperaturen können in mäßigen bis guten Ausbeuten

die entsprechenden diastereomeren ( $\eta^6$ -Aren)tricarbonylchrom(0)-Komplexe erhalten werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Zum Vergleich sind in Tabelle 3 die Ergebnisse für die Komplexierung der stereochemisch markierten Ligandensysteme mit Hexacarbonylchrom(0) aufgeführt (vgl. Kap. 2.3.1).

Tabelle 3: Komplexierung stereochemisch markierter Arene mit Hexacarbonylchrom(0).

Nr.	Reagenz	Aren	Lösungsmittel	Temperatur	Ausbeute	<i>de</i>
13	Cr(CO) <sub>6</sub>	<b>24</b>	Bu <sub>2</sub> O/THF	117-120 °C	48 %	14 %
14	Cr(CO) <sub>6</sub>	<b>27</b>	Bu <sub>2</sub> O/THF	117-120 °C	43 %	7 %
15	Cr(CO) <sub>6</sub>	<b>29</b>	Bu <sub>2</sub> O/THF	117-120 °C	54 %	0 %
16	Cr(CO) <sub>6</sub>	<b>30</b>	Bu <sub>2</sub> O/THF	117-120 °C	46 %	6 %
17	Cr(CO) <sub>6</sub>	<b>33</b>	Bu <sub>2</sub> O/THF	117-120 °C	46 %	11 %

Der Vergleich zeigt, daß die Ausbeuten der Komplexierungsreaktionen ausgehend von Chelatdiamintetracarbonylchrom(0)-Komplexen generell um einige Prozentpunkte höher sind, als die mit Hexacarbonylchrom(0), sofern THF als Lösungsmittel verwendet wird (vgl. Nr. 1-6). Schwach oder nicht koordinierende Solvenzien scheinen sich trotz teilweise viel höherer Reaktionstemperaturen für diese Reaktion nicht zu eignen (vgl. Nr. 8-12). Schon beim Aufheizen des Reaktionsgemisches tritt ab einer Temperatur von 60-80 °C schlagartig Zersetzung der Chelatdiamin-Komplexe ein, wenn kein koordinierendes Lösungsmittel zugegen ist. Einzig in *tert*-Butylmethylether (Nr. 9) können noch ( $\eta^6$ -Aren)tricarbonylchrom(0)-Komplexe in geringer Ausbeute erhalten werden. Somit scheint die Anwesenheit von THF oder einem ähnlich koordinierenden Solvenz notwendig zu sein. Diese Beobachtungen decken sich mit Ergebnissen der Aren austauschreaktionen ausgehend von Anthracen-, Naphthalin- und Phenanthren-tricarbonylchrom(0) von CAIS<sup>[81]</sup> und KÜNDIG<sup>[82]</sup>. Diese stellten fest, daß diese Austauschreaktionen in Anwesenheit von THF oder anderen stark koordinierenden Solvenzien wesentlich schneller und in besseren Ausbeuten verlaufen. Sie prognostizierten in THF sogar ein Gleichgewicht zwischen ( $\eta^6$ -Aren)tricarbonylchrom und (THF)<sub>3</sub>Cr(CO)<sub>3</sub>.

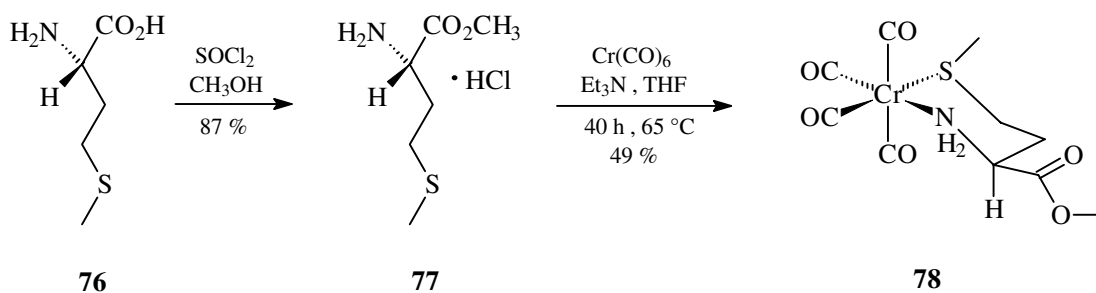


Intermediär auftretende Spezies wie  $(\text{THF})_2\text{Cr}(\text{CO})_4$  und  $(\text{THF})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$  könnten auch die nicht vorhandenen Diastereomerenüberschüsse erklären. Berücksichtigt man eine Fehlerquote von  $\pm 5\%$ , die durch die hier gewählte Methode zur Bestimmung der Diastereomerenverhältnisse anhand der NMR-Spektroskopie vorhanden ist (vgl. Kap. 2.3.1), so lassen sich aus den Reaktionen 1-4 im Vergleich zu 13 und 5-6 im Vergleich zu 15 die leicht unterschiedlichen Diastereomerenüberschüsse einfach begründen.

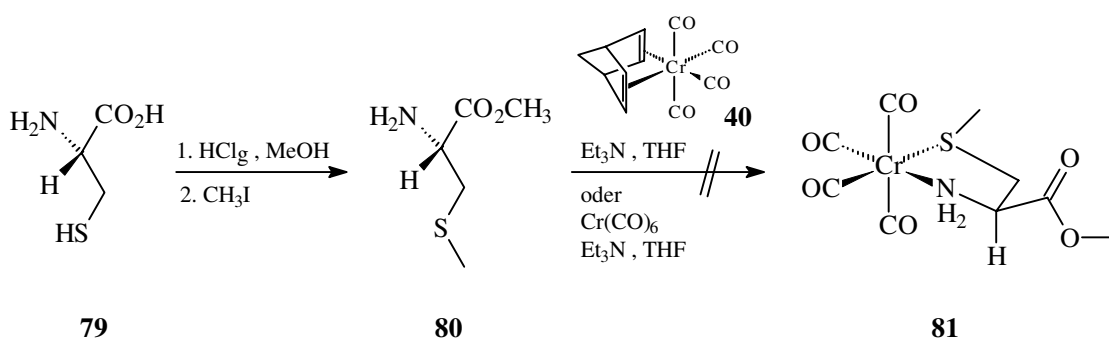
Für sehr säureempfindliche Gruppen wie z. B. Acetale (vgl. Nr. 7) ist diese Methode zur Generierung von  $(\eta^6\text{-Aren})\text{tricarboxylchrom(0)}$ -Komplexen nicht geeignet. Die für die Komplexierung notwendige Lewisäure Bortrifluorid-Diethyletherat zersetzt hier das Acetal und steht zum Binden des Amins nicht mehr zur Verfügung.

## 2.7 Tetracarbonyl[L-methioninmethylester]chrom(0)

L-Methionin (**76**), eine natürlich vorkommende Aminosäure, ist mit zwei potentiell  $\eta^1$ -koordinierenden 1,3-ständigen Atomen, Stickstoff und Schwefel, ein vielversprechender Chelat-Ligand. Nach einfacher Derivatisierung der Säure-Funktion zum Ester<sup>[83]</sup>, um die zwitterionische Struktur der Aminosäuren zu umgehen, erhält man L-Methioninmethylester (**77**). Ausgehend vom freien Aminosäureester **77** oder auch vom stabileren Hydrochlorid unter Zugabe von Triethylamin, läßt sich der orange, kristalline Komplex **78** direkt aus Hexacarbonylchrom(0) erhalten. Das nur mäßig luftstabile Tetracarbonyl[L-methioninmethylester]chrom(0) (**78**) entsteht dabei in einer Ausbeute von 49 %.



Eine mit Methionin verwandte Aminosäure, das L-Cystein (**79**), läßt sich über eine zweistufige Synthese ebenfalls zu einem  $\eta^2$ -*N,S*-koordinierenden Liganden modifizieren.<sup>[84]</sup> Weder ausgehend von Hexacarbonylchrom(0), noch von Tetracarbonyl-(norbornadien)chrom(0) **40** reagiert *S*-Methyl-L-cysteinmethylester (**80**) allerdings nicht zu dem entsprechenden Tetracarbonyl[*S*-methyl-L-cysteinmethylester]chrom(0)-Komplex **81**.



Der Grund für das Mißlingen der Reaktion könnte die sterische Enge am Chrom sein. Im Beispiel des Methioninmethylester-Komplexes **78** liegt ein sechsgliedriger Azathia-chelatring vor, in diesem Fall müßte jedoch ein Fünfring entstehen. Diese fünfgliedrigen Ringe sind im Fall  $\eta^2$ -*N,N*-koordinierender Liganden recht stabil (vgl. z.B. Verbindungen **55**, **57**, **66** und **70**). Der kovalente Radius eines Schwefelatoms ist mit 103 pm jedoch wesentlich größer als der eines Stickstoffatoms (70 pm)<sup>[85]</sup> und darüber hinaus ist Schwefel im Vergleich zu Stickstoff auch der schwächer  $\eta^1$ -koordinierende Ligand,<sup>[86]</sup> der unter diesen Umständen wohl nicht in der Lage ist den Ring zu schließen.

### 2.7.1 Komplexierung stereochemisch markierter aromatischer Ligandensysteme mit Tetracarbonyl[L-methioninmethylester]-chrom(0) (**78**)

Tetracarbonyl[L-methioninmethylester]chrom(0) (**78**) eignet sich, ähnlich wie die Chelatdiamin-Komplexe (vgl. Kap. 2.6) sehr gut als Komplexierungsreagenz zur Darstellung von ( $\eta^6$ -Aren)tricarbonylchrom(0)-Komplexen. Auch hier laufen die Reaktionen in siedendem THF oder bereits in *tert*-Butylmethylether bei 55 °C ab. Allerdings ist auch hier die Zugabe von stöchiometrischen Mengen Bortrifluorid-Diethyletherat vonnöten, um den freiwerdenden Liganden aus dem Reaktionsgleichgewicht zu entfernen.

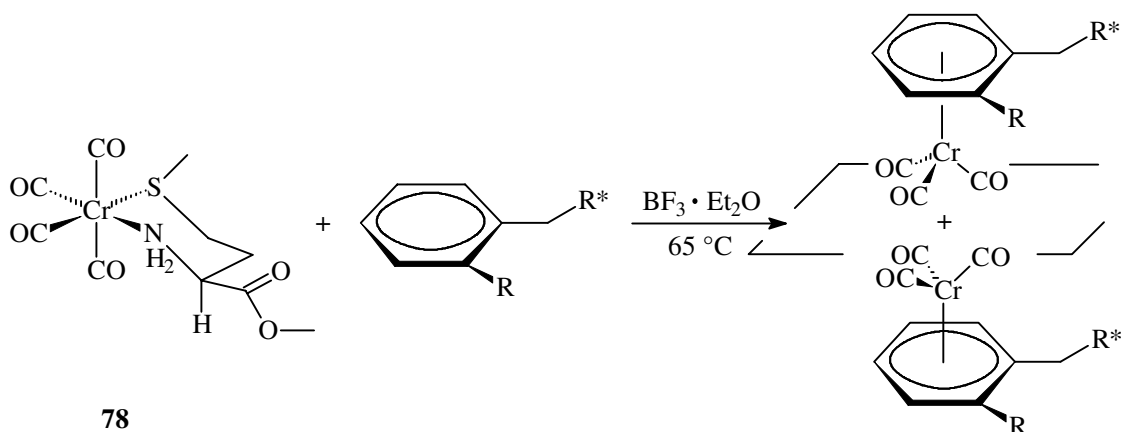


Abb. 14: Allgemeines Reaktionsschema zur Darstellung stereochemisch markierter, unsymmetrisch substituierter ( $\eta^6$ -Aren)tricarbonylchrom(0)-Komplexe aus Tetracarbonyl[L-methioninmethylester]chrom(0) (**78**).

Für die Ausbeuten und Diastereoselektivitäten lassen sich ähnliche Aussagen treffen wie für die der Chelatdiamintetracarbonylchrom(0)-Komplexe (s. Tabelle 4). Die Ausbeuten liegen besonders im Versuch Nr. 4 mit 77 % über denen ausgehend von Hexacarbonylchrom(0) und leicht über denen ausgehend von Diaminkomplexen (vgl. Tabelle 2 und 3, Kap. 2.6). Der Grund dafür ist wohl in der recht schwachen Chrom-Schwefelbindung des Methioninester-Komplexes **78** zu sehen, die den ersten geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der sukzessiven Anlagerung eines Arens zum  $\eta^2$ -Liganden vereinfachen dürfte. Dies könnte auch der Grund sein, der die Komplexierungen schon in *tert*-Butylmethylether bei 55 °C in immer noch passablen

Ausbeuten ermöglicht. Auch hier die Anwesenheit eines wenigstens leicht koordinierenden Solvenz nötig, was wieder die fehlenden Diastereoselektivitäten erklären könnte. Die Unverträglichkeit der Reaktionsbedingungen mit säureempfindlichen Gruppen ist die Ursache des Mißlingens von Reaktion Nr. 7.

Tabelle 4: Komplexierung stereochemisch markierter Arene mittels Tetracarbonyl[L-methionin-methylester]chrom(0) (**78**).

Nr.	Reagenz	Aren	Lösungsmittel	Temperatur	Ausbeute	<i>de</i>
1	<b>78</b>	<b>24</b>	THF	65 °C	35 %	6 %
2	<b>78</b>	<b>24</b>	Et <sub>2</sub> O	34 °C	0 %	
3	<b>78</b>	<b>29</b>	THF	65 °C	52 %	1 %
4	<b>78</b>	<b>29</b>	THF	65 °C	77 %	4 %
5	<b>78</b>	<b>30</b>	TBME	55 °C	19 %	6 %
6	<b>78</b>	<b>29</b>	TBME	55 °C	29 %	2 %
7	<b>78</b>	<b>33</b>	THF	65 °C	0 %	

## 2.8 Diazadientetracarbonylchrom(0)-Komplexe

### 2.8.1 (1,4-Diaza-1,3-butadien)tetracarbonylchrom(0)-Komplexe

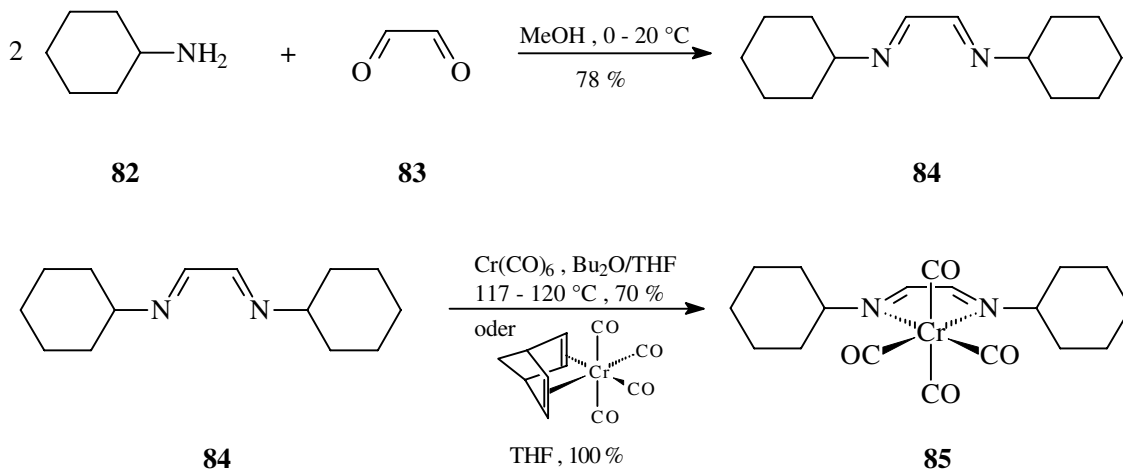
Die erst kürzlich von BROOKHART et al. gefundene Ni(II)- oder Pd(II)-katalysierte  $\alpha$ -Olefin-Polymerisation mit Hilfe sterisch anspruchsvoller Diimin-Liganden hat erneut reges Interesse für 1,4-Diaza-1,3-butadien-Liganden und deren Komplexen geweckt.<sup>[87]</sup>

Durch im Prinzip einfache Kondensationsreaktion einer wässrigen Glyoxal-Lösung mit primären aliphatischen Aminen, die allerdings für in  $\alpha$ -Position verzweigte Amine nach TOM DIECK leicht modifiziert werden muß, sind 1,4-Diaza-1,3-butadien-Liganden (DAB-Liganden) gut zugänglich.<sup>[88]</sup>

1,4-Diaza-1,3-butadiene besitzen in der *s-cis*-Konfiguration für eine zweizählige Donor-Metall-Bindung geometrisch günstige *n*-Orbitale. Da ihr niedrigstes unbesetztes  $\pi^*$ -

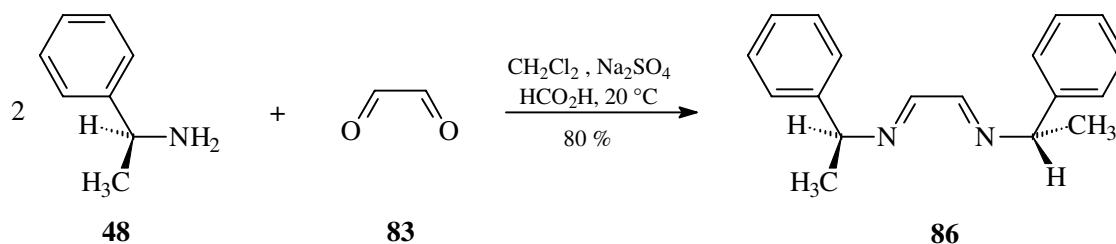
Orbital auch die für eine  $\pi$ -Rückbindung mit Metall-*d*-Orbitalen erforderliche Symmetrie und Energie aufweist, eignen sie sich hervorragend als Liganden für viele Übergangsmetalle.<sup>[89]</sup>

Bereits 1966 gelang es BOCK und TOM DIECK den gegen Luftsauerstoff recht beständigen Tetracarbonyl(*N,N'*-dicyclohexyl-1,2-ethandiimin)chrom(0)-Komplex [(Dicyclohexyl-DAB)-tetracarbonylchrom(0)] (**85**) darzustellen.<sup>[90]</sup>

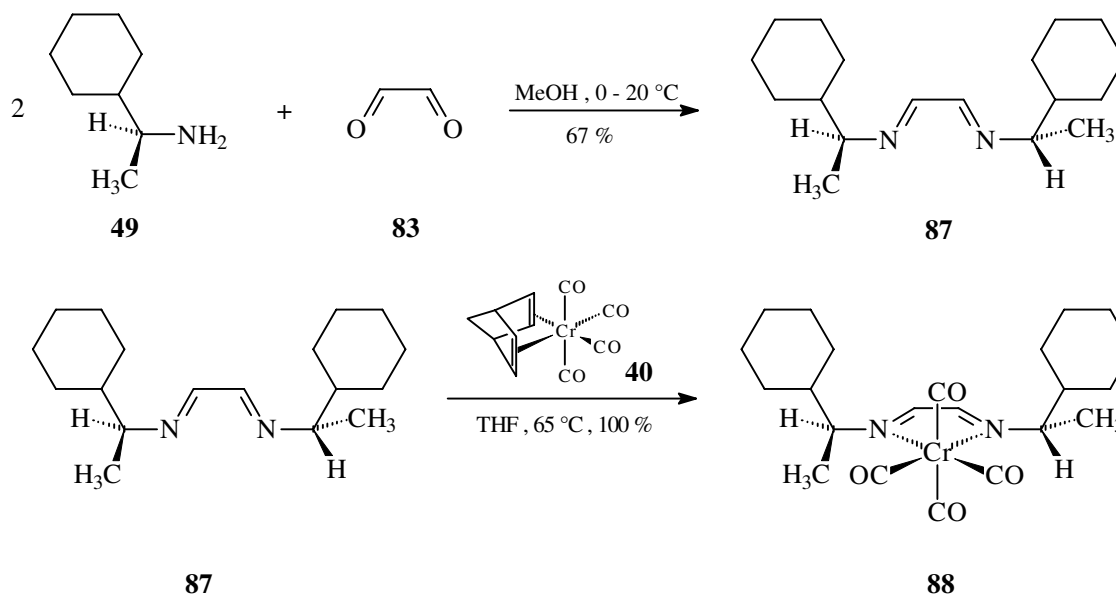


Der als Feststoff metallisch glänzende und in Lösung tief violette Chrom(0)-Komplex **85** wurde von TOM DIECK direkt aus Hexacarbonylchrom(0) in Benzol als Lösungsmittel hergestellt. Wesentlich höhere Ausbeuten erhält man bei der Verwendung eines Lösungsmittelgemisches aus Dibutylether/THF (10:1, Sdp. 117-120 °C) (Ausbeute 70 %) oder ohne jede Nebenreaktion und somit quantitativ ausgehend von Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0) **40** in siedendem THF.

Nahezu gleichzeitig veröffentlichten TOM DIECK und BRUNNER 1984 den ersten chiralen,  $C_2$ -symmetrischen Diazadien-Liganden. Ausgehend von (*S*)-1-Phenylethylamin (**48**) erhielten beide, unter Variation der oben genannten Reaktionsbedingungen zur Synthese von DAB-Liganden, *N,N'*-Di[(*S*)-1-phenylethyl]-1,2-ethandiimin (**86**). TOM DIECK<sup>[91]</sup> nutzte **86** zur (DAB)-Eisen(0)-katalysierten Dimerisierung von Butadien zu 4-Vinyl-1-cyclohexen mit Enantioselektivitäten bis zu 16 % und BRUNNER<sup>[92]</sup> zur Rhodium- oder Platin-katalysierten Hydrosilylierung diverser Ketone.



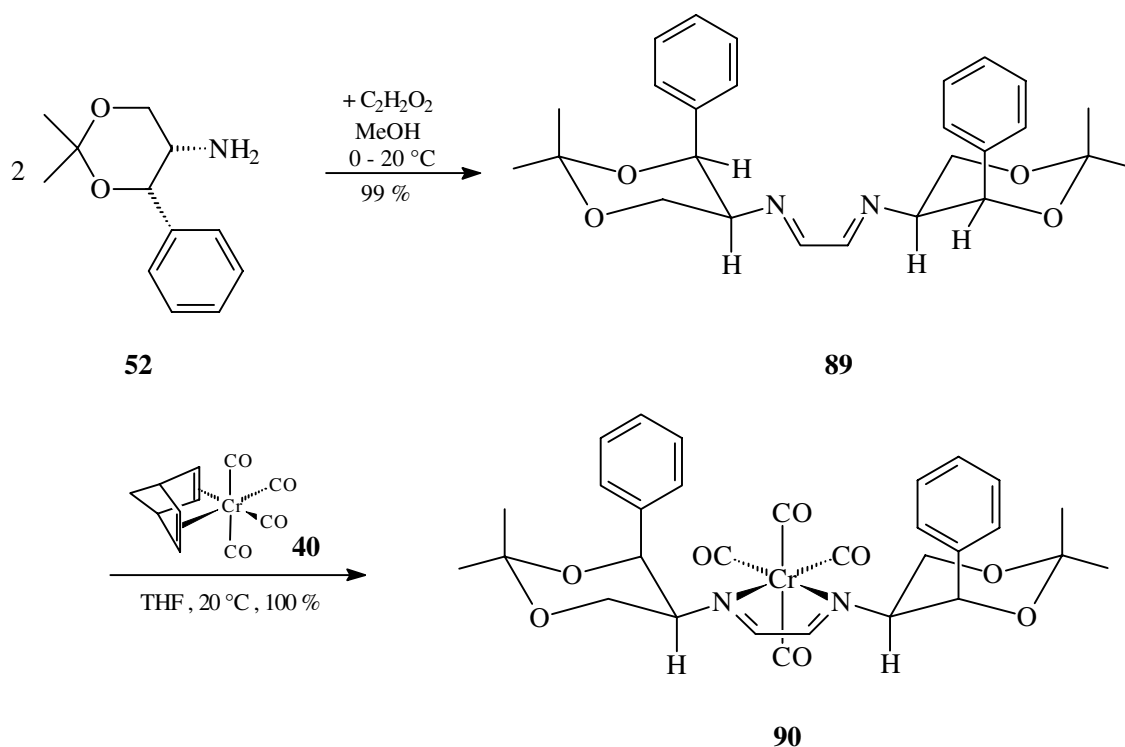
Durch katalytische Hydrierung an Rhodium/Aluminiumoxid läßt sich aus (*S*)-1-Phenylethylamin (**48**) in glatter Reaktion (*S*)-1-Cyclohexylethylamin (**49**) erhalten (vgl. Kap. 2.5.3). Auch mit diesem sterisch anspruchsvollen, aliphatischen Amin gelingt die Synthese eines bisher unbekannten, chiralen DAB-Liganden. Durch Kondensation zweier Äquivalente **49** mit Glyoxal entsteht *N,N'*-Di[(*S*)-1-cyclohexylethyl]-1,2-ethandiimin (**87**) als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 67 %. Dieser  $C_2$ -symmetrische DAB-Ligand läßt sich, ausgehend von **40**, in siedendem THF an das Tetracarbonylchrom(0)-Fragment anlagern.



Der hier erstmals dargestellte, in fester Form metallisch glänzende und in Lösung tief violette (Di-[(*S*)-1-cyclohexylethyl]-DAB)-tetracarbonylchrom(0)-Komplex **88** kann aus Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0) **40** und **87** bereits bei Raumtemperatur erhalten werden. Um quantitative Ausbeute zu erreichen, muß jedoch für 30 min zum Sieden erhitzt werden. Auch hier entstehen aufgrund der bereits im Edukt **40** durch das

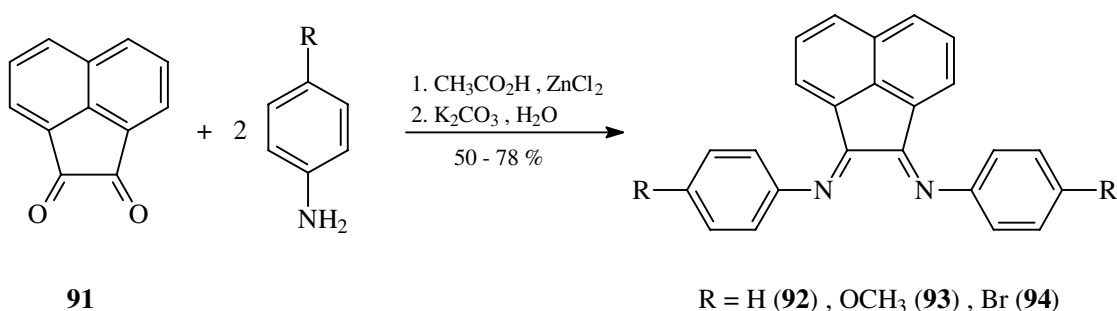
Norbornadien vorgegebenen zweizähligen Struktur keinerlei Nebenprodukte, die ausgehend von anderen Chromcarbonylquellen nicht vermieden werden können. In der *s-trans*-Konfiguration, die für viele dieser *N,N*-Liganden die thermodynamisch stabilere ist, können die Chelate als überbrückende Liganden zur Bildung mehrkerniger Spezies fungieren, wenn Hexacarbonylchrom(0) als Edukt eingesetzt wird.

Die Synthesesequenz zur Darstellung von **88** lässt sich auch auf anderer DAB-Tetracarbonylchrom(0)-Komplexe übertragen. So reagiert das sterisch sehr anspruchsvolle Amin (+)-(4*S*,5*S*)-5-Amino-2,2-dimethyl-4-phenyl-1,3-dioxan (**52**) mit Glyoxal in sehr guter Ausbeute zu *N,N'*-Bis[(4*S*,5*S*)-5-amino-2,2-dimethyl-4-phenyl-1,3-dioxan]-1,2-ethandiimin (**89**). Der neue, zweizählige Ligand reagiert wieder mit **40** unter Substitution des Norbornadiens zum (*N,N'*-Bis[(4*S*,5*S*)-5-amino-2,2-dimethyl-4-phenyl-1,3-dioxan]-1,2-ethandiimin)tetracarbonylchrom(0)-Komplex **90**. Dieser schwarzviolette, kristalline Feststoff entsteht schon bei Raumtemperatur in quantitativer Ausbeute.

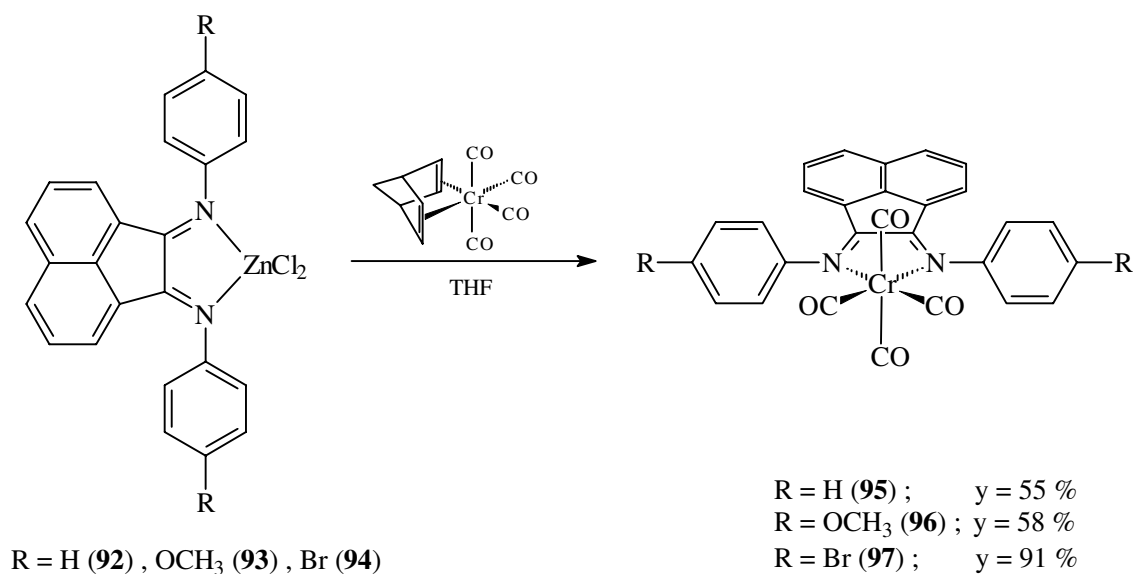


Elektronisch eng verwandt mit den oben beschriebenen DAB-Liganden sind Bis(arylamino)acenaphthene (Ar-BIAN-Liganden).<sup>[93]</sup> Diese sind vom

Acenaphthenchinon (**91**) ableitenden starren, planaren, zweizähligen Liganden nutzen ELSEVIER et al. anstelle von Phosphanen für Palladium-katalysierte C–C- und C–X-Kreuzkupplungen (X = Heteroatom).<sup>[94]</sup> Unter wesentlich drastischeren Reaktionsbedingungen, als die, die zur Synthese von DAB-Liganden erforderlich sind, gelingt die Kondensationsreaktion von Acenaphthenchinon mit den entsprechenden aromatischen Aminen. Man arbeitet in siedender, konzentrierter Essigsäure unter Anwendung von Metalltemplaten wie Zinkdichlorid oder Nickeldibromid, die nach Ende der Reaktion wieder freigesetzt werden können.



Ausgehend von den zweizähligen metalltemplatstabilisierten Aryl-BIAN-Liganden **92**, **93**, und **94** lassen sich mit Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0) die jeweiligen  $C_2$ -symmetrischen Aryl-BIAN-tetracarbonylchrom(0)-Komplexe in mäßigen bis sehr guten Ausbeuten darstellen.





Alle drei bisher unbekannt [Bis(arylamin)acenaphthen]tetracarbonylchrom(0)-Komplexe **95**, **96** und **97** fallen als dunkelgrüne, kristalline Feststoffe an und konnten vollständig charakterisiert werden.

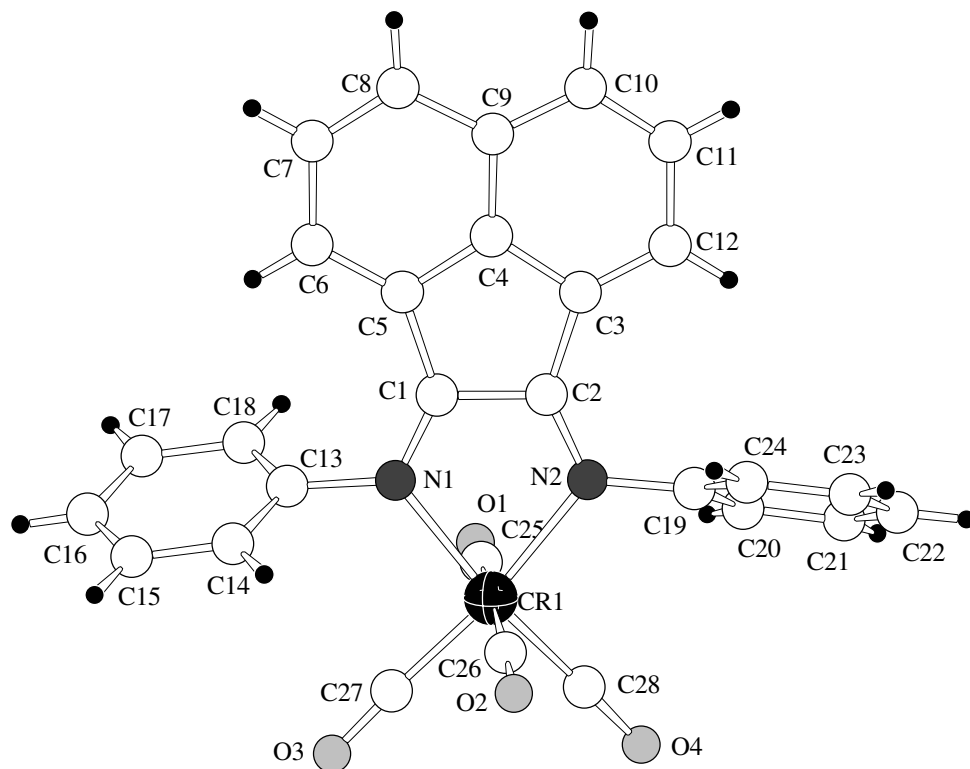


Abb. 15: Struktur von **95** in Kristall.

Aus einer Pentan/Benzol-Mischung (20:1) lassen sich von Tetracarbonyl[bis(phenylamin)acenaphthen]chrom(0) (**95**) bei  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  Kristalle erhalten, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet sind. Tetracarbonyl[bis(phenylamin)acenaphthen]chrom(0) (**95**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P 21/c mit 4 Molekülen in der Elementarzelle.

Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen [Å] von **95** im Kristall.

Bindungslängen in Å					
Cr-N1	2.093(4)	C1-C2	1.467(8)	C13-C14	1.362(10)
Cr-N2	2.097(4)	C1-C5	1.482(8)	C13-C18	1.359(9)
Cr-C25	1.888(6)	C2-C3	1.478(7)	C14-C15	1.389(9)
Cr-C26	1.916(6)	C3-C4	1.426(9)	C15-C16	1.364(11)
Cr-C27	1.839(6)	C3-C12	1.360(7)	C16-C17	1.367(13)
Cr-C28	1.831(6)	C4-C5	1.424(8)	C17-C18	1.400(9)
O1-C25	1.130(8)	C4-C9	1.402(9)	C19-C20	1.379(9)
O2-C26	1.145(8)	C5-C6	1.371(8)	C19-C24	1.376(8)
O3-C27	1.167(6)	C6-C7	1.415(10)	C20-C21	1.369(9)
O4-C28	1.160(7)	C7-C8	1.364(10)	C21-C22	1.373(10)
N1-C1	1.291(7)	C8-C9	1.419(10)	C22-C23	1.372(10)
N1-C13	1.462(7)	C9-C10	1.398(10)		
N2-C2	1.303(8)	C10-C11	1.352(10)		
N2-C19	1.452(7)	C11-C12	1.424(8)		

Tabelle 6: Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **95** im Kristall.

Bindungswinkel in °					
N1-Cr-N2	76.0(2)	N2-Cr-C28	97.7(3)	C3-C4-C9	121.5(6)
N1-Cr-C25	89.0(2)	C25-Cr-C26	171.7(3)	C5-C4-C9	123.8(5)
N1-Cr-C26	98.6(2)	C25-Cr-C27	89.2(3)	Cr-C25-O1	178.8(5)
N1-Cr-C27	95.9(2)	C25-Cr-C28	84.8(2)	Cr-C26-O2	174.4(6)
N2-Cr-C25	93.2(2)	Cr-N1-C1	116.3(4)	Cr-C27-O3	176.8(7)
N2-Cr-C26	92.0(2)	Cr-N2-C2	116.7(4)	Cr-C28-O4	177.0(4)

Tabelle 7: Ausgewählte Torsionswinkel [°] von **95** im Kristall.

Torsionswinkel in °			
N2-Cr-N1-C1	3.2(4)	C2-C1-C5-C4	-0.3(6)
N1-Cr-N2-C2	-1.9(4)	C4-C9-C10-C11	1.1(9)
Cr-N1-C1-C2	-4.0(6)	C14-C13-C18-C17	0.9(9)
Cr-N2-C2-C1	0.5(6)	C20-C19-C24-C23	1.6(8)
Cr-N2-C8-C7	-2.2(5)	C2-N2-C19-C24	67.9(7)
N1-C1-C2-N2	2.3(7)	C1-N1-C13-C18	67.0(7)

Das Chromatom ist von vier Carbonylliganden und zwei Stickstoffatomen verzerrt oktaedrisch umgeben. Durch die *N,N*-Chelat-Brücke ( $N1-Cr-N2 = 76.0^\circ$ ) weiten sich die Winkel  $N1-Cr-C27 = 95.9^\circ$  und  $N2-Cr-C28 = 97.7^\circ$  etwas auf. Die Abstände der axialen Carbonylliganden ( $Cr-C25 = 1.888 \text{ \AA}$ ;  $Cr-C-26 = 1.916 \text{ \AA}$ ) sind um ca.  $0.06 \text{ \AA}$  größer, als die der äquatorialen Carbonylliganden ( $Cr-C27 = 1.839 \text{ \AA}$ ;  $Cr-C-28 = 1.831 \text{ \AA}$ ), was auf eine schwächere Wechselwirkung des axialen Ligandenpaares mit dem Zentralatom hindeutet. Das Acenaphthensystem, die beiden Stickstoffatome und das zentrale Chromatom mit den beiden äquatorialen Carbonylliganden spannen eine Ebene auf. Durch sterische Wechselwirkungen sind die beinahe planaren Phenylringe um ca.  $67^\circ$  aus dieser Ebene gedreht. Durch intermolekulare Wechselwirkung, die durch die Packung der Moleküle in Kristall entstehen, ist keine exakte  $C_2$ -Symmetrie mehr vorhanden.

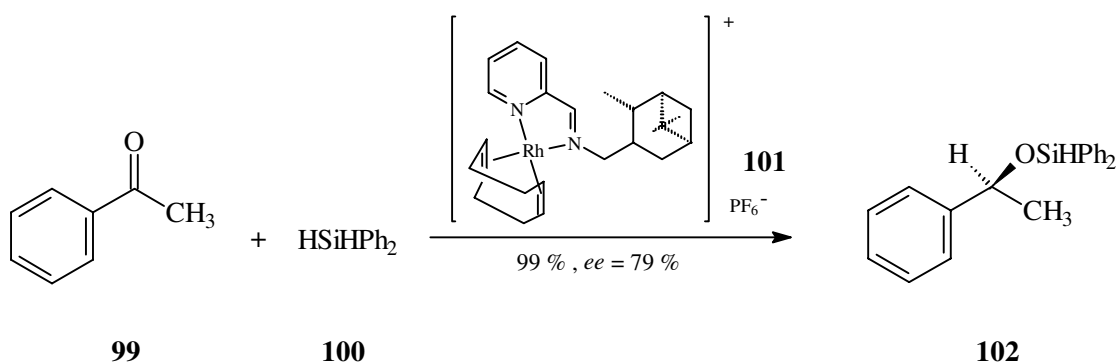
Verglichen mit dem *p*-Tol-BIAN-Liganden<sup>[93]</sup> ist der C1-C2-Abstand im Komplex um ca.  $0.05 \text{ \AA}$  verkürzt, die N1-C1 und N2-C2-Abstände jedoch etwas aufgeweitet. Dies könnte mit der Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen der CN-Doppelbindungen und der *d*-Elektronen des Chrom(0)atoms erklärt werden. Für diese Annahmen sprechen die intensive Farbe und der metallische Glanz der Aryl-BIAN-tetracarboxylchrom(0)-Komplexe. Die Aufweitung der CN-Doppelbindungen um etwa  $0.02 \text{ \AA}$  kann zusätzlich noch mit der  $\pi$ -Rückbindung vom Metall zum Iminstickstoffatom erklärt werden. Auch im *p*-Tol-BIAN-Liganden ist das Acenaphthensystem nicht völlig planar und die Tolyllinge sind um ca.  $57^\circ$  gedreht.

Ausgehend von chiralen Aminen müßten sich durch Kondensation mit Acenaphthenchinon **91** enantiomerenreine, starre, zweizählige Liganden gewinnen

lassen, die ebenfalls zur Koordination an das Tetracarbonylchrom(0)-Fragment befähigt sein sollten. Untersuchungen hierzu stehen noch aus.

### 2.8.2 Tetracarbonyl[*N*-(2-pyridinylmethyl)imin]chrom(0)-Komplexe

Ein weiterer Typus chiraler zweizähliger *N,N*-Liganden, die BRUNNER<sup>[92]</sup> et al. zur Rhodium- oder Platin-katalysierten Hydrosilylierung von Ketonen einsetzten, ist durch Kondensation von Pyridin-2-aldehyd (**103**) mit diversen enantiomerenreinen Aminen zugänglich. Mit diesen nicht mehr  $C_2$ -symmetrischen Liganden erzielten sie zum Teil asymmetrische Induktionen, die die üblicherweise verwendeten optisch aktiven Phosphan-Katalysatoren erheblich übertrafen.



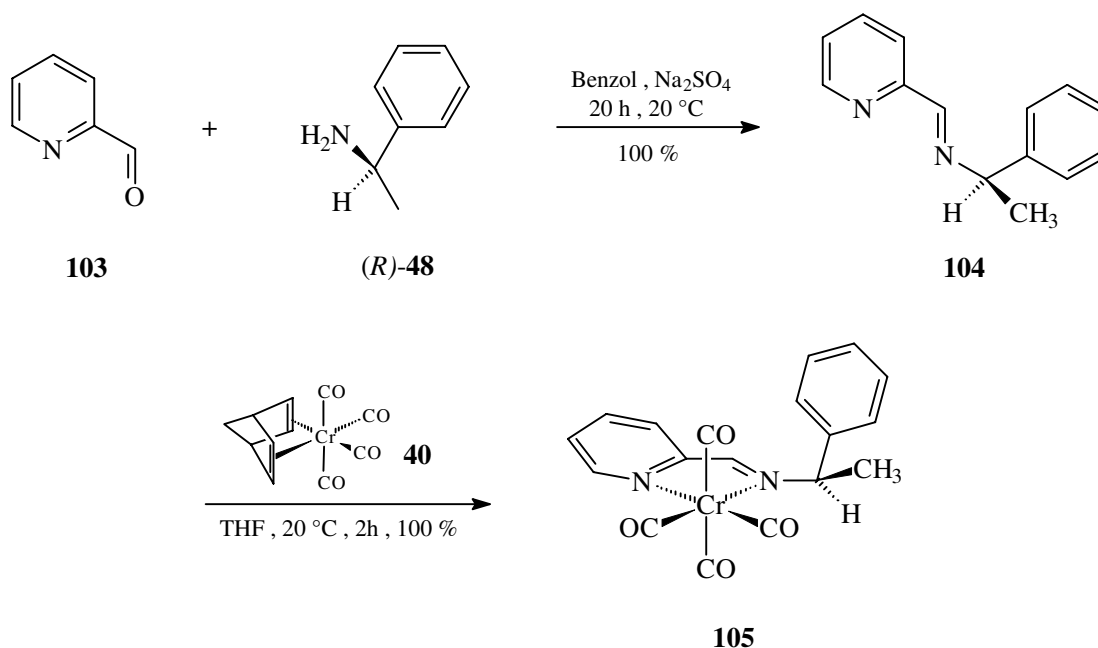
Aus den Silylethern sind die freien Alkohole nach beendeter Reaktion durch saure Hydrolyse leicht zugänglich.

Der kationische Rhodium(I)-Katalysator **101** wirkt hier in einer Konzentration von nur 1 mol%, allerdings nur, wenn der chirale Ligand noch zusätzlich in 8-fachem Überschuß zugegeben wird. BRUNNER fand neben diesen Rhodium/Ligand-Verhältnissen noch weitere Einflüsse auf die optischen Induktionen dieser Reaktionen. So sind neben der Katalysatorkonzentration auch Lösungsmiteleinflüsse sowie Temperatur- und Salzeffekte von großer Bedeutung.

Ein weiterer von BRUNNER synthetisierter Ligand, das *N*-(2-Pyridinylmethyl)-(R)-1-phenylethylimin (**104**) ist durch Kondensation von Pyridin-2-aldehyd (**103**) mit (R)-1-

phenylethylamin (*R*)-(48) zugänglich. Durch Entfernen des entstehenden Wassers mit Trockenmitteln wie Natriumsulfat, läuft diese Reaktion bereits bei Raumtemperatur vollständig ab und liefert **104** als gelbliches Öl, welches durch Kugelrohrdestillation im Ölpumpenvakuum bei 140-150 °C gereinigt werden kann.

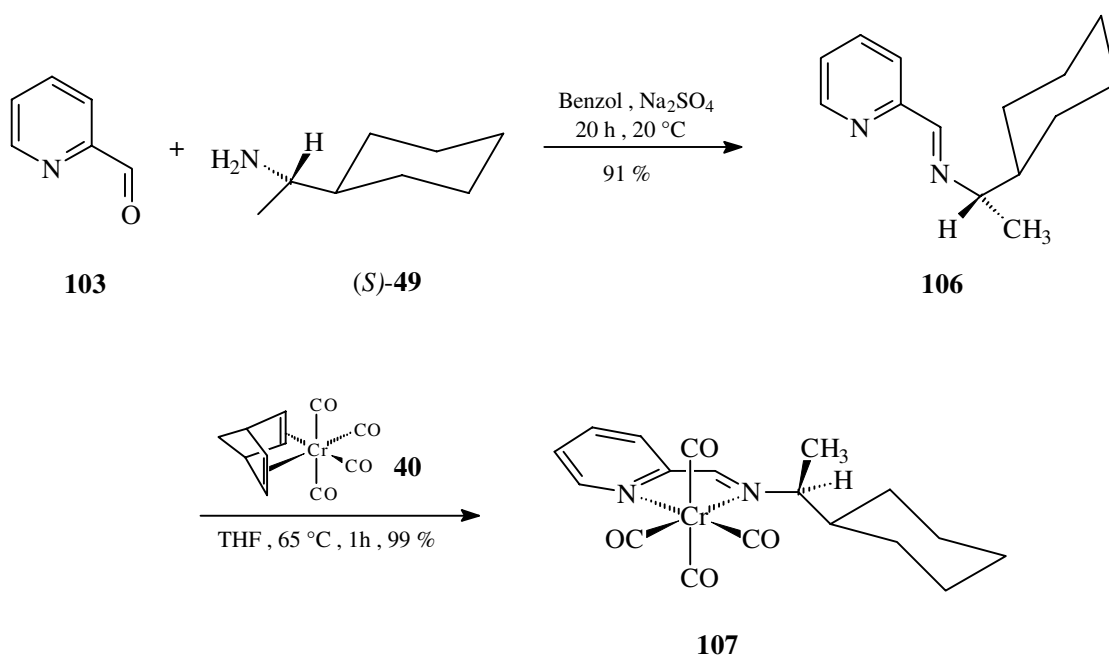
Dieser zweizählige *N,N*-Chelat-Ligand kann nun in hervorragender Ausbeute an das Tetracarbonylchrom(0)-Fragment angelagert werden, wenn Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0) **40** als Edukt verwendet wird. Das bisher unbekannte Tetracarbonyl[*N*-(2-pyridinylmethyl)-(R)-1-phenylethylimin]chrom(0) (**105**) fällt dabei als schwarzvioletter, kristalliner Feststoff an.



Betrachtet man den aromatischen, stickstoffhaltigen Ring als Teil eines unsymmetrischen Diazabutadiensystems, so läßt sich erklären, warum sich diese Klasse von Liganden ähnlich verhält, wie die DAB- und Ar-BIAN-Systeme. Alle reagieren in guten bis sehr guten Ausbeuten mit dem Tetracarbonylchrom(0)-Fragment, sind mäßig luftstabil und intensiv gefärbt, was auf vergleichbare elektronische Eigenschaften hindeutet. Genauere Aussagen könnten mit Hilfe von NDDO-Rechnungen, wie sie ELSEVIER für die DAB- und Ar-BIAN-Liganden ausgeführt hat, getroffen werden.<sup>[93]</sup>

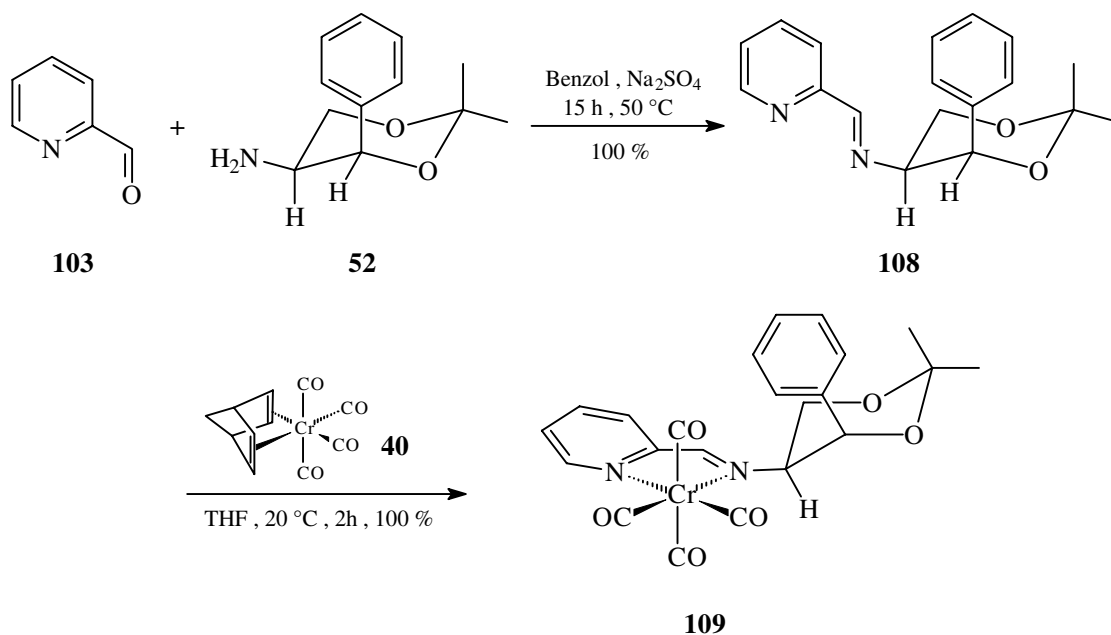
(*S*)-1-Cyclohexylethylamin (*S*)-(49), das durch Hydrierung am Rhodium/Aluminiumoxid-Katalysator gut zugänglich ist (vgl. Kap. 2.5.3), reagiert mit Pyridin-2-aldehyd (**103**) in

Benzol zu *N*-(2-Pyridinylmethyl)-(S)-1-cyclohexylethylimin (**106**). Dieser ebenfalls von BRUNNER et al. bereits 1984 synthetisierte, enantiomerenreine Ligand reagiert mit Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0) **40** in 99 %iger Ausbeute zum im Rahmen dieser Arbeit erstmals dargestellten Tetracarbonyl[*N*-(2-pyridinylmethyl)-(S)-1-cyclohexylethylimin]chrom(0)-Komplex **107**. Zur Vervollständigung der Reaktion muß für 1 h zum Sieden erhitzt werden, wohingegen die Reaktion mit dem sterisch weniger anspruchsvollen Liganden **104** bereits bei Raumtemperatur verläuft. **107** fällt als rotvioletter Feststoff an.

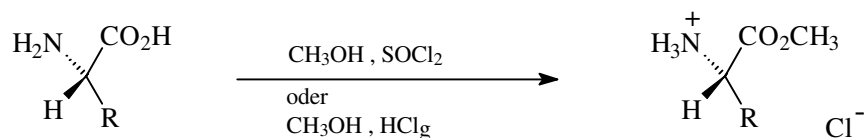


Auch (+)-(4*S*,5*S*)-5-Amino-2,2-dimethyl-4-phenyl-1,3-dioxan (**52**), ein bereits in Kapitel 2.5.3 und 2.8.1 erwähntes chirales Zwischenprodukt der Chloramphenicol-Synthese, kondensiert mit Pyridin-2-aldehyd (**103**) zum erwarteten *N*-(2-Pyridinylmethyl)-(4*S*,5*S*)-5-amino-2,2-dimethyl-4-phenyl-1,3-dioxan (**108**). Der leicht gelbliche Feststoff entsteht nach einer Reaktionszeit von 15 h und etwas erhöhter Reaktionstemperatur von 50 °C in quantitativer Ausbeute. Trotz des sehr voluminösen Liganden **108** gelingt ausgehend von Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0) **40** die Anlagerung des 2-Pyridinylazaen-Systems an das Metall in einer Ausbeute von 100 %. Wegen der Reaktionstemperatur von nur 20 °C entstehen dabei keine Nebenprodukte durch Reaktion von **40** mit dem Phenylring des Chelat-Liganden. Tetracarbonyl[*N*-(2-

pyridinylmethylen)-(4*S*,5*S*)-5-amino-2,2-dimethyl-4-phenyl-1,3-dioxan]chrom(0) (**109**) fällt als kristalliner, metallisch-violett glänzender Feststoff an. Beide Verbindungen, sowohl der zweizählige *N,N*-Ligand **108**, als auch der Tetracarbonylchrom(0)-Komplex **109** sind nicht literaturbekannt.

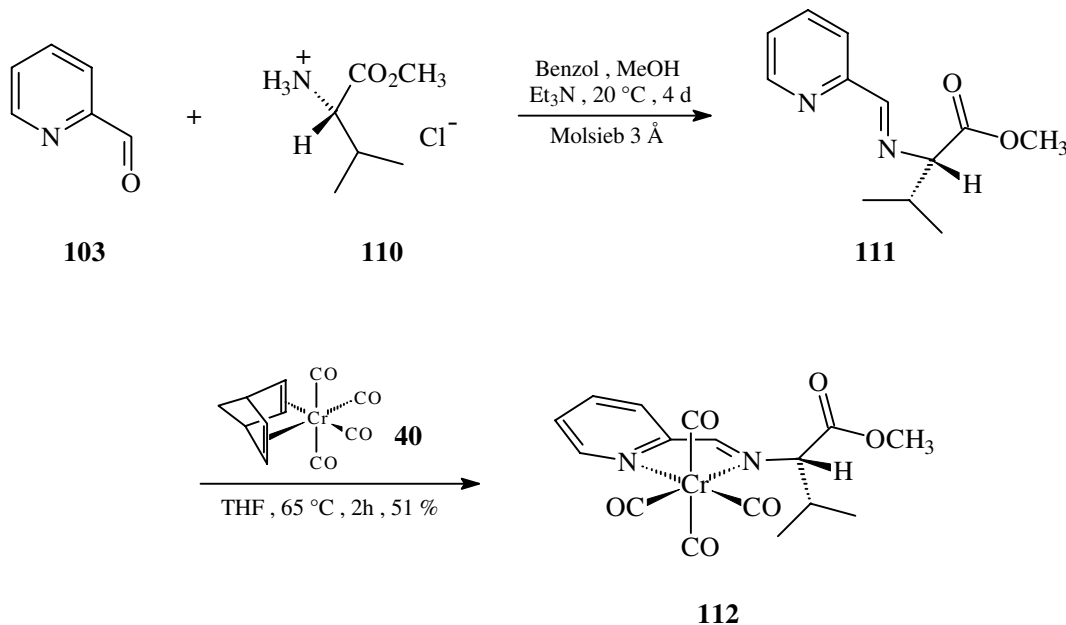


BRUNNER et al. verwendeten zur Darstellung ihrer chiralen, zweizähligen *N,N*-Liganden auch geschützte Aminosäuren als enantiomerenreine Aminkomponenten, wodurch sie Zugang zum chiralen Pool erhielten. Über gängige Esterifizierungsmethoden<sup>[95]</sup> gelangten sie zu den Aminosäureester-Hydrochloriden, die sie direkt zur Synthese ihrer chiralen 2-Pyridinylazaen-Systeme einsetzten.



Ausgehend von L-Valinmethylester-Hydrochlorid (**110**) und 2-Pyridinaldehyd (**103**) erhält man unter Zugabe von Triethylamin und Molsieben (3Å) den *N*-(2-Pyridinylmethylen)-L-valinmethylester (**111**). Dieser verdrängt in nur mäßiger Ausbeute von 51 % das schwach gebundene Norbornadien in **40** und reagiert so zum bisher

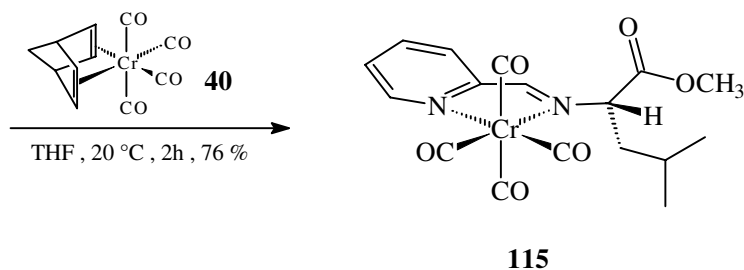
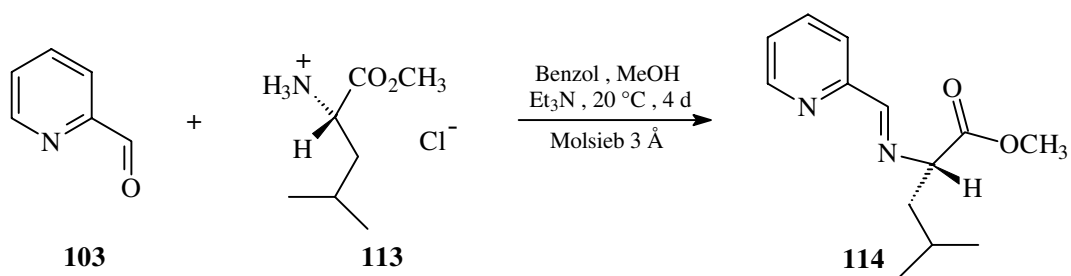
unbekannten Tetracarbonyl[*N*-(2-pyridinylmethylen)-*L*-valinmethylester]chrom(0) (**112**) einem violetten, kristallinen Feststoff.



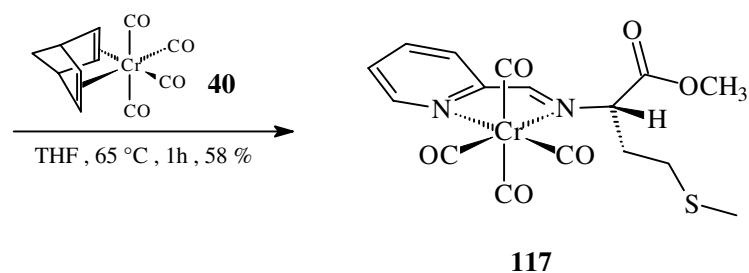
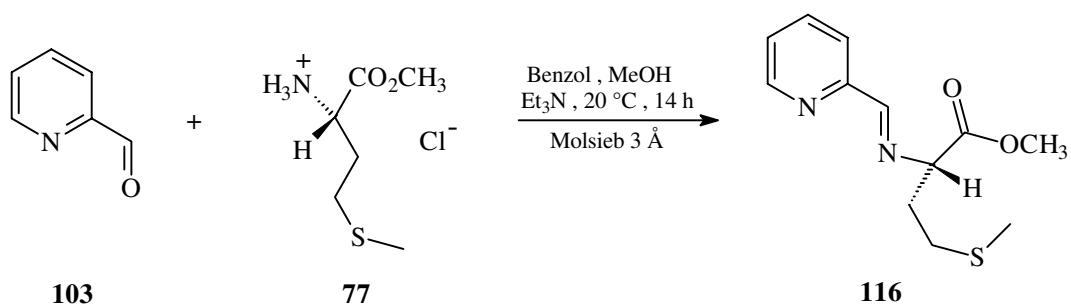
Ein Grund für die vergleichsweise mäßigen Ausbeuten dieses und der noch folgenden *N*-(2-Pyridinylmethylen)aminosäureester-Komplexe könnten Wechselwirkungen der polaren Esterfunktionen mit dem Metall-Fragment sein, die die Koordination an das zweizählige *N,N*-Chelat-Segment der Liganden behindern.

Nahezu identisch mit der oben beschriebenen Synthese von **112** verläuft die Darstellung des um nur eine CH<sub>2</sub>-Einheit verlängerten *N*-(2-Pyridinylmethylen)-*L*-leucinmethylester-Liganden **114**. Dieser lagert sich allerdings in etwas besserer Ausbeute von 76 % und bereits bei Raumtemperatur an das Tetracarbonylcarbonylchrom(0)-Fragment an, wenn Norbornadientetracarbonylchrom(0) **40** als Edukt verwendet wird. Das im Rahmen dieser Arbeit erstmals synthetisierte Tetracarbonyl[*N*-(2-pyridinylmethylen)-*L*-leucinmethylester]chrom(0) (**115**) fällt ebenfalls als tief-violetter, kristalliner Feststoff an.





Methioninmethylester (**77**), eine Verbindung die selbst zur Koordination an das Tetracarbonylchrom(0)-Fragment befähigt ist (vgl. Kap. 2.7), kondensiert mit 2-Pyridinaldehyd (**103**) zu *N*-(2-Pyridinylmethylene)-*L*-methioninmethylester (**116**). Dieser dreizählige *N,N,S*-Ligand koordiniert nur mit den beiden Stickstoffatomen an das Chrom(0)-Fragment, wenn Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0) **40** als Edukt dient.



Tetracarbonyl[*N*-(2-pyridinylmethyl)-*L*-methioninmethylester]chrom(0) (**117**) kristallisiert als blau-violetter Feststoff, der in koordinierenden Solvenzien tiefviolett und in nicht koordinierenden Lösungsmitteln blau erscheint. Auch hier beträgt die Ausbeute nur 58 %, was auf störende Wechselwirkungen der Esterfunktion oder des Schwefelarmes zurückzuführen sein könnte.

Durch Lösen weniger Milligramm des Tetracarbonyl[*N*-(2-pyridinylmethyl)-*L*-methioninmethylester]chrom(0)-Komplexes **117** in Pentan unter Einwirkung von Ultraschall und Kristallisation bei 4 °C lassen sich Kristalle erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

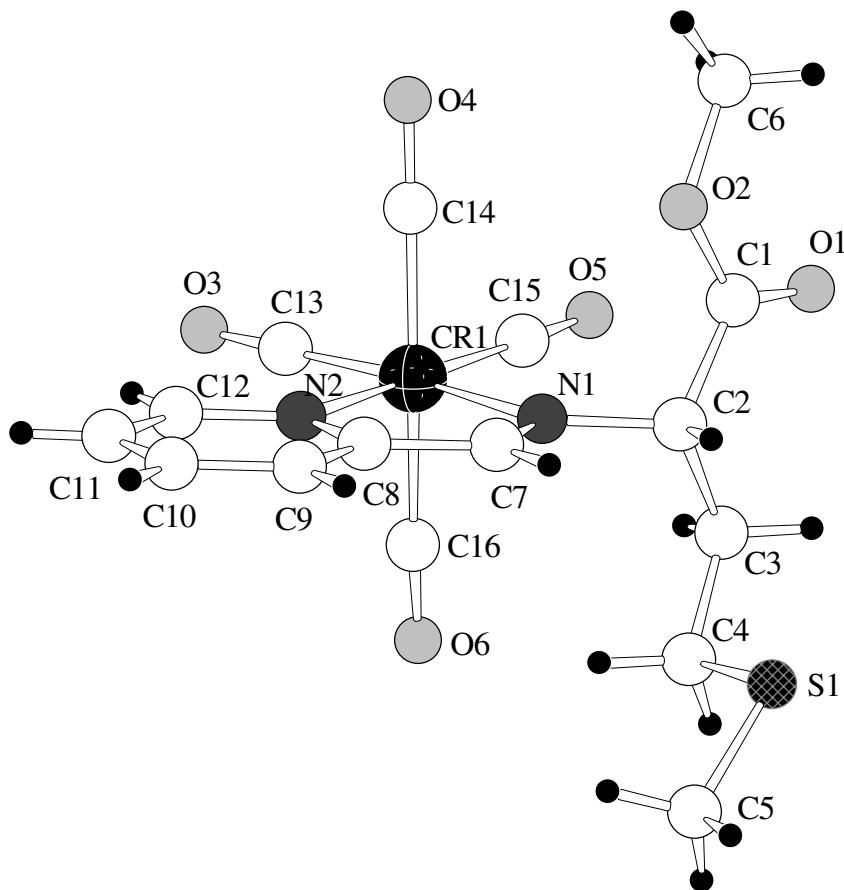


Abb. 16: Struktur von **117** im Kristall.

Tetracarbonyl[*N*-(2-pyridinylmethyl)-*L*-methioninmethylester]chrom(0) (**117**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P 2_1/n$  mit 8 Molekülen in der Elementarzelle.

Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen [Å] von **117** im Kristall.

Bindungslängen in Å					
Cr-N1	2.087(5)	O2-C1	1.332(11)	N2-C12	1.331(10)
Cr-N2	2.093(5)	O2-C6	1.452(9)	C1-C2	1.526(12)
Cr-C13	1.805(6)	O3-C13	1.183(8)	C2-C3	1.510(10)
Cr-C14	1.861(7)	O4-C14	1.161(9)	C3-C4	1.524(10)
Cr-C15	1.782(7)	O5-C15	1.169(9)	C7-C8	1.423(11)
Cr-C16	1.896(7)	O6-C16	1.146(9)	C8-C9	1.381(12)
S-C4	1.799(7)	N1-C2	1.464(9)	C9-C10	1.360(11)
S-C5	1.720(7)	N1-C7	1.271(10)	C10-C11	1.373(11)
O1-C1	1.193(12)	N2-C8	1.368(9)	C11-C12	1.380(12)

Tabelle 9: Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **117** im Kristall.

Bindungswinkel in °					
N1-Cr-N2	76.2(2)	N2-Cr-C16	95.1(3)	C15-Cr-C16	88.1(3)
N1-Cr-C14	94.0(3)	C13-Cr-C14	87.0(3)	Cr-C13-O3	177.9(5)
N1-Cr-C15	98.0(3)	C13-Cr-C15	89.7(3)	Cr-C14-O4	173.2(6)
N1-Cr-C16	93.0(3)	C13-Cr-C16	86.6(3)	Cr-C15-O5	177.2(6)
N2-Cr-C13	96.2(3)	C14-Cr-C15	86.1(3)	Cr-C16-O6	173.3(7)
N2-Cr-C14	91.4(3)	C14-Cr-C16	171.5(3)		

Tabelle 10: Ausgewählte Torsionswinkel [°] von **117** im Kristall.

Torsionswinkel in °			
C13-Cr-N2-C12	-2.2(6)	C12-N2-C8-C9	0.7(10)
Cr-N1-C7-C8	-0.8(9)	N1-C7-C8-N2	2.0(10)
Cr-N2-C8-C7	-2.2(8)	N2-C8-C9-C10	0.3(11)

Anhand der Struktur von **117** läßt sich belegen, daß das Schwefelatom nicht an das Chromatom koordiniert ist, obwohl es durch seinen 1,3-Abstand zum Imin-

Stickstoffatom dazu befähigt sein sollte. Auch ist das Pyridinsystem als  $\eta^1$ -Ligand mit dem Stickstoffatom und nicht als  $\eta^6$ -Aren an das Zentralatom gebunden.<sup>[96]</sup> Die absolute Konfiguration an C2 ist *S*.

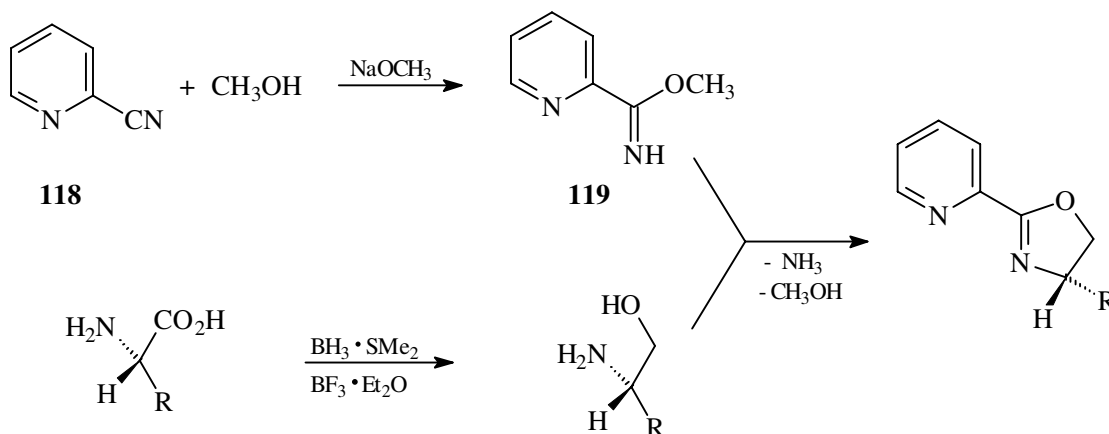
Vier Carbonylliganden und zwei Stickstoffatomen umgeben das Chromatom mit verzerrt oktaedrischer Geometrie. Das aromatische System, die Imin-Doppelbindung, die äquatorialen Carbonylgruppen und das Chromatom spannen eine nahezu planare Fläche auf. Die *N,N*-Chelatbrücke ( $N1-Cr-N2 = 76.2^\circ$ ) weitet die Winkel  $N1-Cr-C15 = 98^\circ$  und  $N2-Cr-C13 = 96.2^\circ$  etwas auf. Auch sind die axialen Carbonylliganden um  $8^\circ$  von der Brücke weggeneigt. Die beiden äquatorialen Carbonylliganden sind um etwa  $0.1 \text{ \AA}$  näher am Chromatom lokalisiert als die axialen, was auf eine stärkere Bindung dieser beiden Liganden mit dem Metallatom schließen läßt.

### 2.8.3 Tetracarbonyl(2-pyridinyloxazolin)chrom(0)-Komplexe

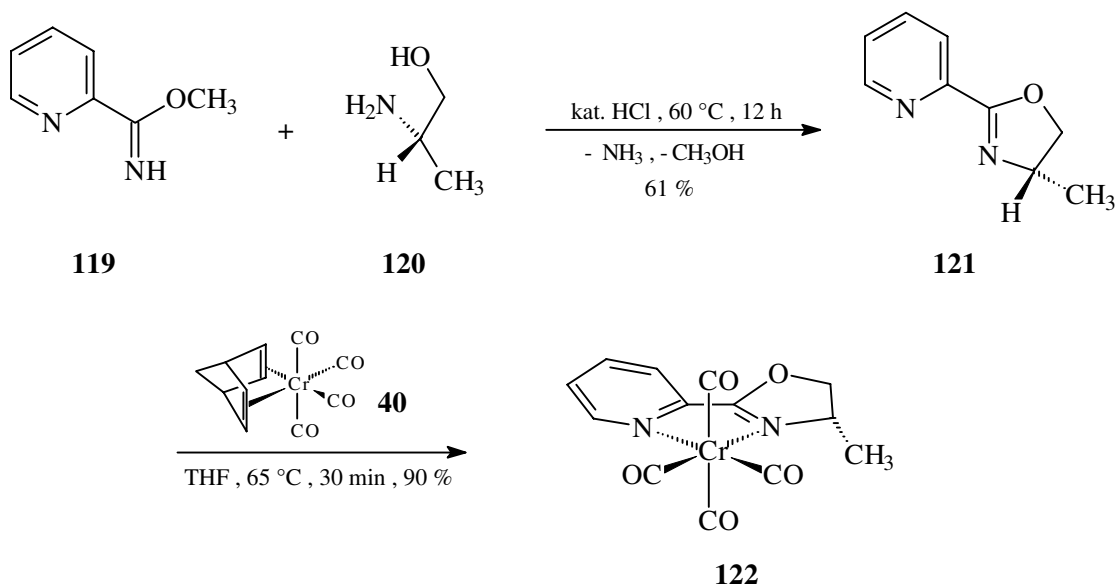
Eine weitere Gruppe chiraler, zweizähliger *N,N*-Liganden, die BRUNNER und OBERMANN ebenfalls für die enantioselektive Hydrosilylierung von Ketonen nutzten, sind die 2-Pyridinyloxazoline.<sup>[97]</sup> Diese sind elektronisch eng verwandt mit den DAB-, den Aryl-BIAN- und den *N*-(2-Pyridinylmethyl)imin-Ligandensystemen. Betrachtet man den Pyridinring als benzanelliertes Imin, so liegt auch hier ein, wenn auch unsymmetrisches, 1,4-Diaza-1,3-butadiensystem vor. Wegen ihrer elektronischen Eigenschaften und Orbitalgeometrien sind 2-Pyridinyloxazoline in der Lage, mit vielen Übergangsmetallen Komplexe zu bilden.

Die Darstellung der 2-(2-Pyridinyl)-2-oxazoline geht aus von 2-Cyanpyridin (**118**), welches sich basenkatalysiert mit Methanol in Methyl-2-pyridincarboximidat (**119**) überführen läßt.<sup>[98]</sup> Dieser Iminoether kondensiert mit optisch aktiven  $\beta$ -Aminoalkoholen<sup>[99]</sup> ohne Racemisierung in mäßigen bis guten Ausbeuten.<sup>[100]</sup> Dabei erfolgt der Ringschluß zu den Oxazolinen bei  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  in Anwesenheit eines sauren Katalysators unter Abspaltung von Ammoniak und Methanol, die durch einen stetigen Argonstrom aus dem Reaktionsgleichgewicht entfernt werden müssen. Wegen der Verwendung der  $\beta$ -Aminoalkohole, die über die direkte Reduktion der  $\alpha$ -Aminosäuren

mit Boran zugänglich sind,<sup>[101]</sup> ist auch diese Klasse von Chelat-Liganden aus dem chiralen Pool zugänglich. Weiterhin sind Aminoalkohole über die von SHARPLESS et al. entwickelte Aminohydroxylierung in beiden enantiomeren Formen zugänglich.<sup>[102]</sup>

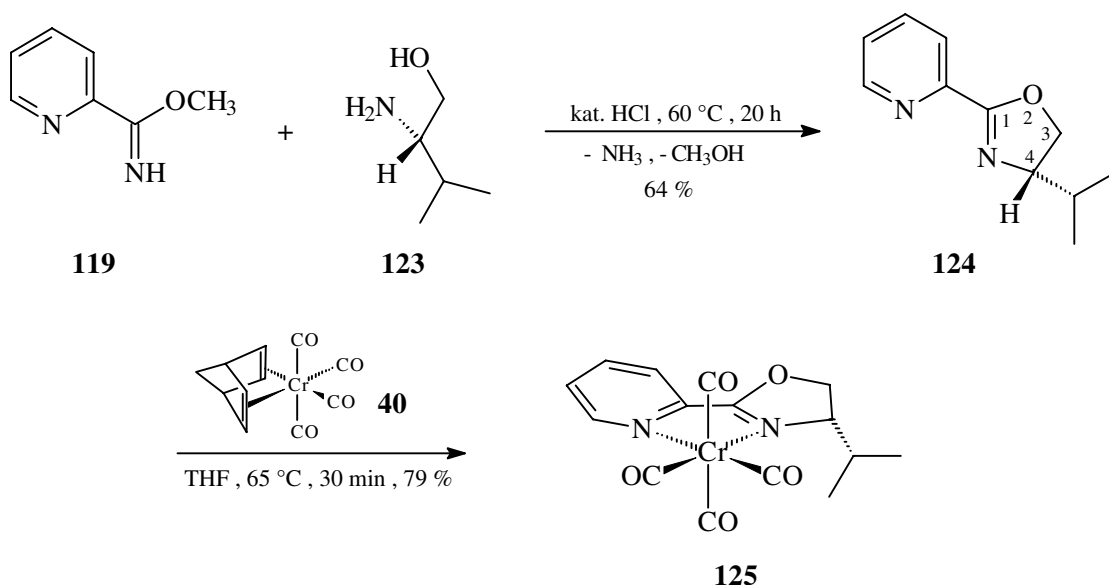


Die Kondensation von (*S*)-(+)-2-Amino-1-propanol (L-Alaninol) (**120**) und Methyl-2-pyridincarboximidat (**119**) liefert das erstmals 1989 von BRUNNER und OBERMANN synthetisierte (*S*)-4-Methyl-2-(2-pyridinyl)-2-oxazolin (**121**) in einer Ausbeute von 61 %. Dieser unsymmetrische, zweizählige Ligand ist in der Lage, sich an das Tetracarbonylchrom(0)-Fragment zu binden. So reagieren Tetracarbonyl(norbornadien)-chrom(0) **40** und **121** in einer Ausbeute von 90 % zum bisher unbekanntem Tetracarbonyl[(*S*)-4-methyl-2-(2-pyridinyl)-2-oxazolin]chrom(0) (**122**).



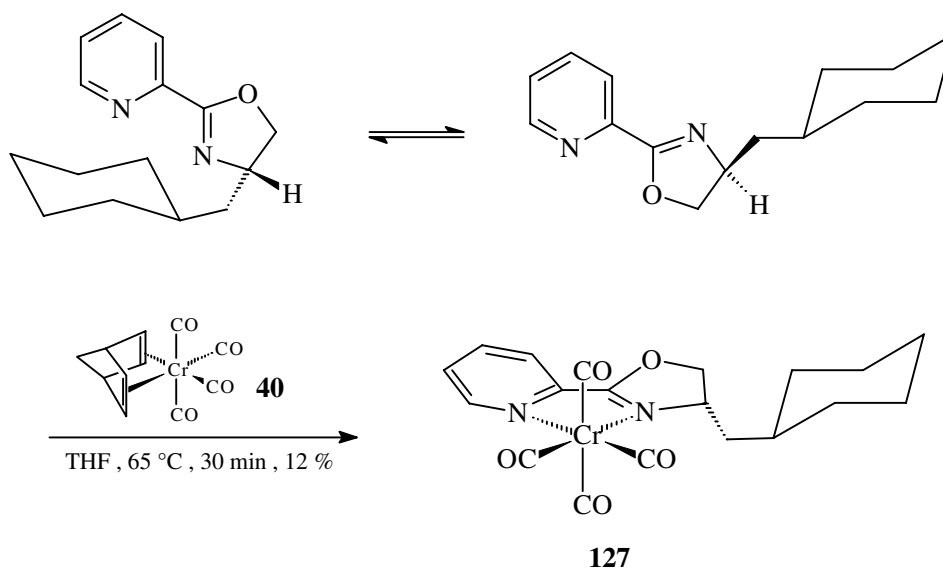
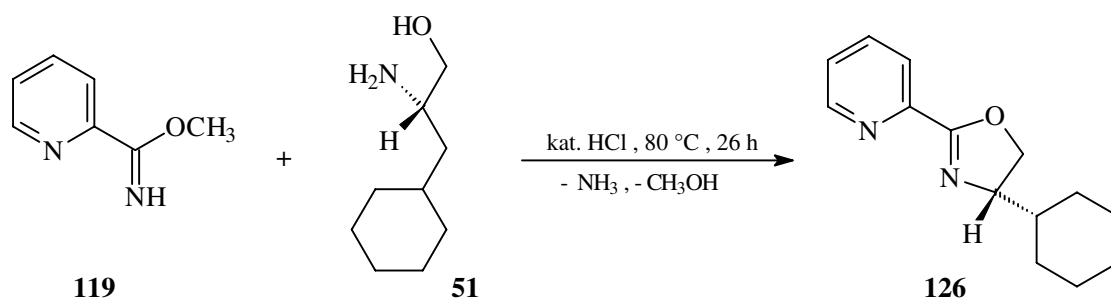
Der blutrote, kristalline Feststoff lässt sich ausgehend von Hexacarbonylchrom(0) nicht erhalten, da sich der thermisch empfindliche Ligand **121** bei den benötigten Reaktionstemperaturen von 117-120 °C in einem Dibutylether/THF-Gemisch (10:1) zersetzt.

Unter nahezu identischen Bedingungen wie bei der Synthese von **122** gelingt die Darstellung von Tetracarbonyl[(*S*)-4-isopropyl-2-(2-pyridinyl)-2-oxazolin]chrom(0) (**125**). Die Kondensation von (*S*)-(+)-2-Amino-3-methyl-1-butanol (L-Valinol) (**123**) und Methyl-2-pyridincarboximidat (**119**) führt zunächst zum literaturbekannten (*S*)-4-Isopropyl-2-(2-pyridinyl)-2-oxazolin (**124**), welches sich ausgehend von Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0) in den entsprechenden enantiomerenreinen *N,N*-Chelat-Komplex **125** überführen lässt. Diese hier erstmals dargestellte dunkelrote, kristalline Verbindung fällt in einer Ausbeute von 79 % an, die um 11 % unter der von **122** liegt. Eine Anlagerung des Metall-Fragments könnte durch die sterisch anspruchsvollere Isopropylgruppe in Verbindung **124** etwas erschwert sein, da große Substituenten in 4-Position des Oxazolinringes das 1,4-Diaza-1,3-butadiensystem in die *s-cis*-Konformation lenken.



(*S*)-1-Amino-3-cyclohexyl-1-propanol (**51**), das durch katalytische Hydrierung von (*S*)-1-Amino-3-phenyl-1-propanol (L-Phenylalaninol) (**50**) an Rhodium auf Aluminiumoxid

erhältlich ist (vgl. Kap. 2.5.3), kondensiert ebenfalls mit Methyl-2-pyridincarboximidat (**119**) unter Bildung von (*S*)-4-Cyclohexylmethyl-2-(2-pyridinyl)-2-oxazolin (**126**). Vermutlich aufgrund des sterisch sehr anspruchsvollen Cyclohexylmethyl-Substituenten in 4-Position des Oxazolin-Systems gelingt die Anlagerung von **126** an das Tetracarbonylchrom(0)-Fragmente nur noch in einer Ausbeute von 12 %. Hier scheint die Konformation des (*S*)-4-Cyclohexylmethyl-2-(2-pyridinyl)-2-oxazolins, in der die Stickstoffatome des Diazadien-Systems *trans* zueinander stehen, energetisch wesentlich ungünstiger zu sein, so daß die Anlagerung des Chelat-Liganden an das Metall erschwert ist. Das im Rahmen dieser Arbeit erstmals dargestellte Tetracarbonyl[(*S*)-4-cyclohexylmethyl-2-(2-pyridinyl)-2-oxazolin]chrom(0) (**127**) ist ein intensiv rot gefärbter, kristalliner Feststoff.

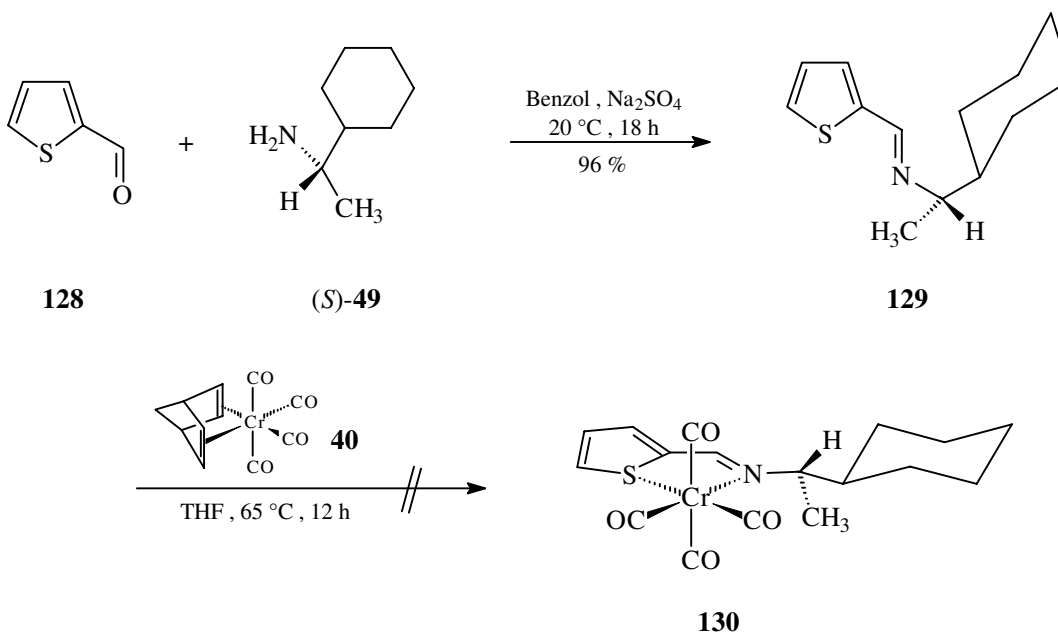


## 2.8.4 Spezielle Chelat-Liganden

Unter Variation der Heteroatom-Abstände und der Atomsorten wurden noch weitere Chelat-Ligandensysteme synthetisiert und auf ihre Fähigkeit zur Koordination an das Tetracarbonylchrom(0)-Fragment hin untersucht.

### 2.8.4.1 Darstellung von *N*-(2-Thienylmethyl)-(S)-1-cyclohexylethylamin (129)

Ausgehend von 2-Thiophenaldehyd (**128**) lassen sich durch eine Kondensationsreaktion mit Aminen 1,3-ständige *S,N*-Chelatthioamin-Liganden erhalten. So reagiert (*S*)-1-Cyclohexylethylamin (*S*)-(**49**) mit **128** zum bisher unbekanntem, enantiomerenreinen *N*-(2-Thienylmethyl)-(S)-1-cyclohexylethylamin (**129**). Das als farbloses, klares Öl anfallende Produkt kann durch Kugelrohrdestillation im Hochvakuum bei einer Temperatur von 145-155 °C gereinigt werden und entsteht in einer Ausbeute von 96 %. Dieser zweizählige Chelat-Ligand reagiert jedoch nicht mit Tetracarbonyl-(norbornadien)chrom(0) **40**.





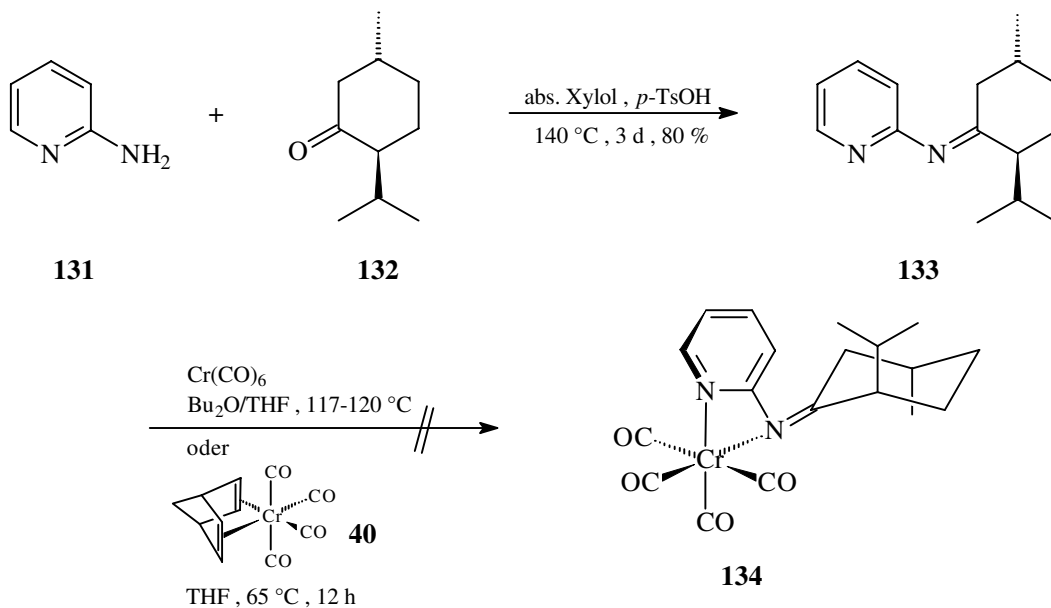
Der Grund für das Scheitern dieser Reaktion könnte die Ringgröße des fünfgliedrigen Chelatringes sein, die bereits im Falle des Tetracarbonyl[*S*-methyl-*L*-cysteinmethylester]-chrom(0) (**81**) nicht zum Erfolg führte (vgl. Kap. 2.7). Somit würden sich *N,S*-Liganden mit 1,3-Abstand nicht zur Koordination an ein Tetracarbonylchrom(0)-Fragment eignen. Allerdings ist in diesem Beispiel das Schwefelatom noch zusätzlich in ein aromatisches System eingebunden, was zum einen Elektronendichte vom Schwefel abzieht und zum anderen die Orbitalgeometrie des Liganden **129** stark beeinflusst. Auch könnte der sterisch anspruchsvolle Cyclohexylsubstituent eine Anlagerung verhindern. Interessanterweise findet auch keine Koordination des aromatischen Thiophensystems statt. Dieses ist allerdings wegen der Imin-Funktion relativ elektronenarm und dürfte somit nicht leicht zu komplexieren sein.

#### 2.8.4.2 Versuche zur Darstellung von Tetracarbonyl[2'-pyridinyl-(2*S*)-isopropyl-(5*R*)-methylcyclohexanonimin]chrom(0) (**134**)

2-Aminopyridin (**131**), ein Produkt der TSCHITSCHIBABIN-Reaktion,<sup>[103]</sup> eignet sich nach BRUNNER und BOTTEGHI als Ausgangsverbindung zur Synthese zahlreicher 1,2-ständiger Chelatdiamin-Liganden.<sup>[104]</sup> So reagieren zahlreiche Ketone mit **131** unter Wasserabspaltung zu den entsprechenden Schiffschen Basen, die in der Lage sind, an einige Übergangsmetalle zu koordinieren.

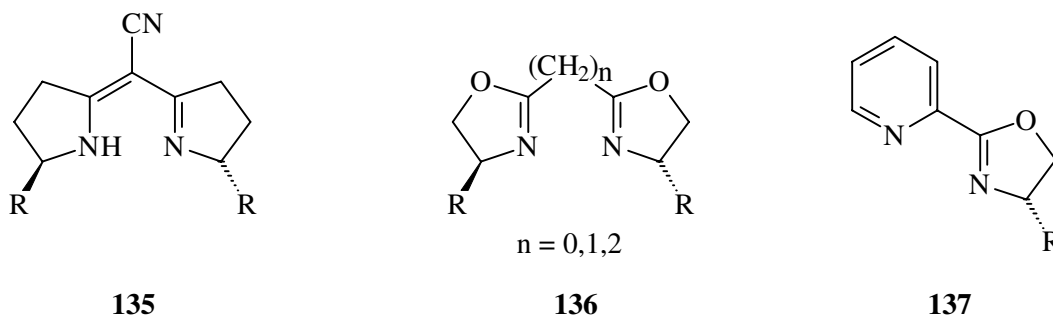
Beispielsweise kondensiert (2*S*)-Isopropyl-(5*R*)-methylcyclohexanon [(–)-Menthon] (**132**) mit 2-Aminopyridin (**131**) zu dem enantiomerenreinen 2'-Pyridinyl-(2*S*)-isopropyl-(5*R*)-methylcyclohexanonimin (**133**), das als farbloser, kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 80 % anfällt.

Dieser chirale, zweizählige Aminligand koordiniert allerdings nicht, weder ausgehend von Hexacarbonylchrom(0) noch von Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0) **40** an das Metall-Fragment. Offensichtlich würde ein viergliedriger Chelatring, der aus einem 1,2-Abstand der Stickstoffatome im Liganden resultieren muß, eine zu hohe Ringspannung aufweisen.



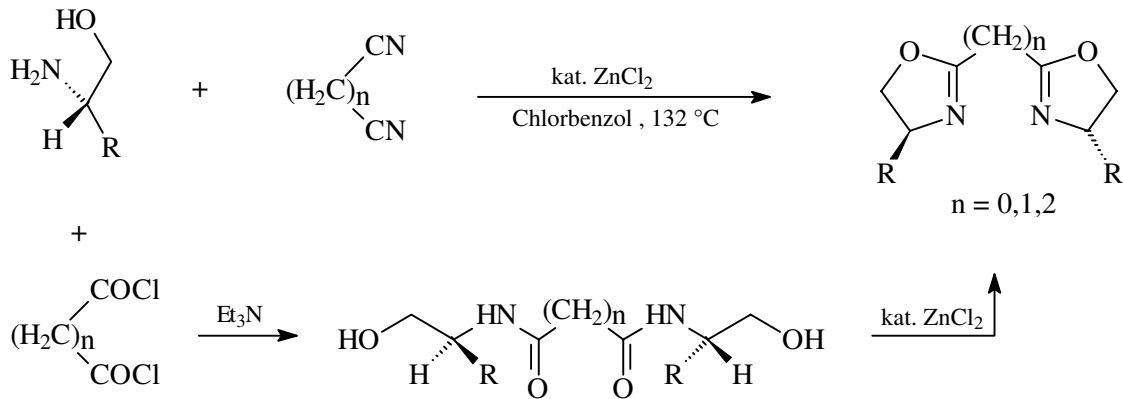
### 2.8.4.3 Tetracarbonyl(bisoxazolin)chrom(0)-Komplexe

Oxazoline eignen sich hervorragend zur Komplexierung von Metallen. Aufbauend auf dieser Erkenntnis sind in den letzten Jahren eine Fülle von Metall-Oxazolin-Komplexen als chirale Katalysatoren in der Synthese eingesetzt worden.<sup>[105]</sup> Die von PFALTZ bereits 1986 entwickelten Semicorrin-Liganden **135** sind die Prototypen dieser Verbindungsklasse.<sup>[106]</sup>  $C_2$ -symmetrische Bisoxazoline **136**<sup>[107]</sup> und die bereits in Kap. 2.8.3 erwähnten Pyridinyloxazoline **137**<sup>[97]</sup> sind jedoch einfacher zugänglich und haben daher breitere Anwendung gefunden.



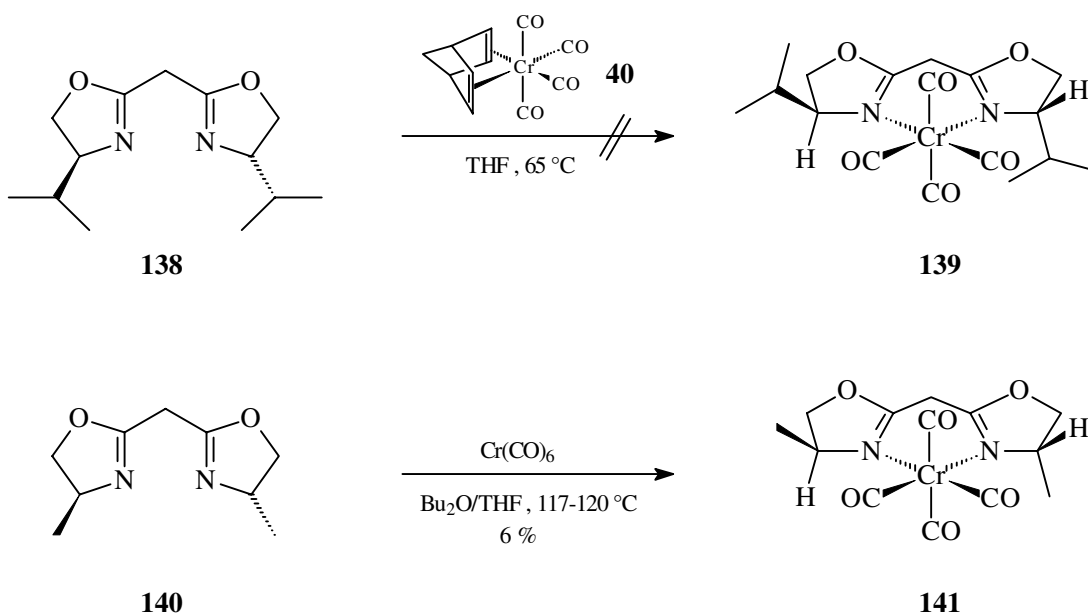
Die Synthese der Bisoxazoline **136** gelingt ausgehend von Carbonsäuredichloriden und optisch aktiven  $\beta$ -Aminoalkoholen in einer zweistufigen Reaktion oder einfacher unter

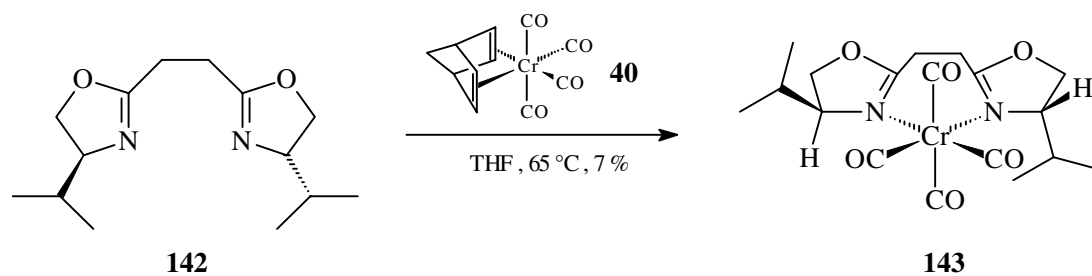
Verwendung von Dinitrilen, welche unter Katalyse von Zinkdichlorid in einem Schritt mit den  $\beta$ -Aminoalkoholen cyclisieren.



Trotz der zahlreichen Anwendungen der Bisoxazoline als chirale Chelatliganden für diverse Übergangsmetalle scheinen sie für das Tetracarbonylchrom(0)-Fragment nur schlecht geeignet zu sein.

Ausgehend von den jeweiligen Dinitrilen und den enantiomerenreinen Aminoalkoholen wurden im Rahmen dieser Arbeit drei verschiedene Bisoxazolinderivate synthetisiert, die allerdings alle nur schlecht oder gar nicht mit Hexacarbonylchrom(0) oder Tetracarbonyl-(norbornadien)chrom(0) reagierte.





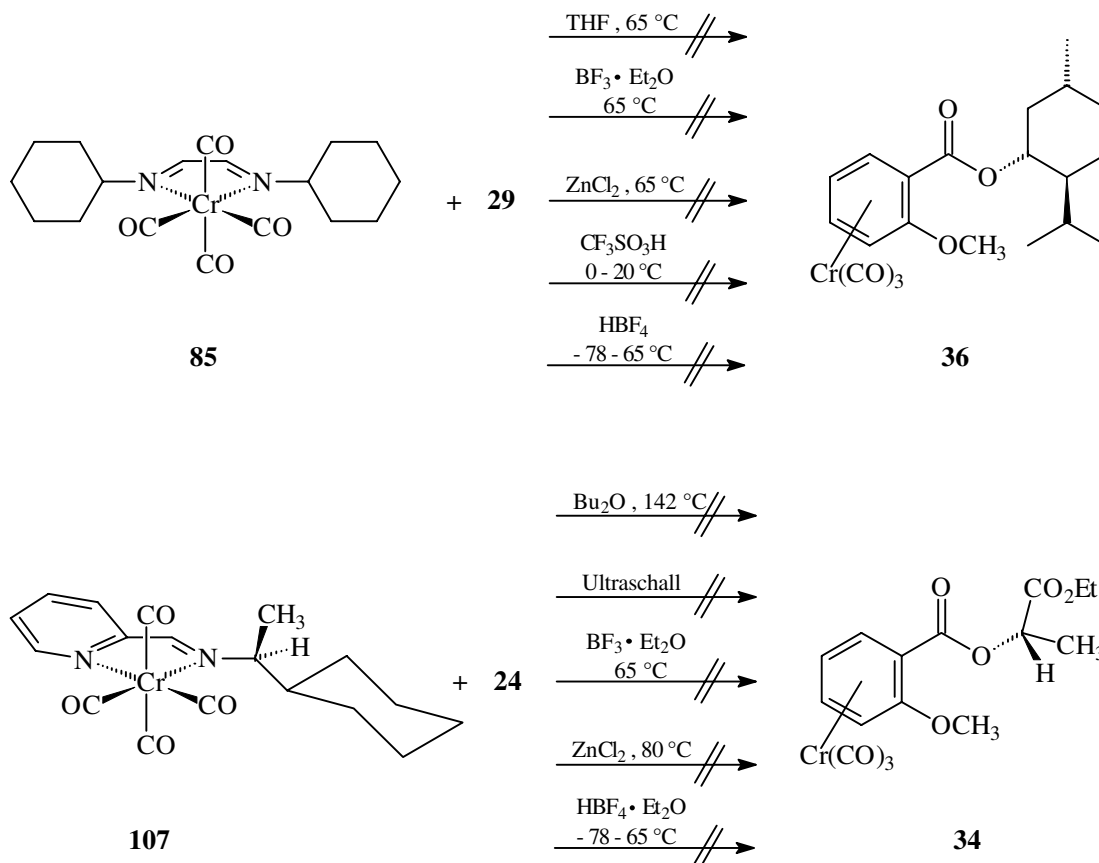
Auch hier können die Resultate mit sterische Wechselwirkungen zwischen Chelat-Ligand und großem Tetracarbonylchrom(0)-Fragment begründet werden. Während das Bis-[2-((4*S*)-isopropyl-1,3-oxazoliny)]methan (**138**) überhaupt nicht reagiert, es ist das Bisoxazolin mit dem geringsten Platzangebot für ein Tetracarbonylchrom(0)-Fragment, erhält man geringe Mengen an Produkt, wenn entweder die Isopropylsubstituenten gegen kleinere Methylgruppen ausgetauscht werden **140**, oder wenn die Brücke zwischen den Oxazolinringen um eine Methyleneinheit erweitert wird **142**.

Beide hier erstmals dargestellten Komplexe Tetracarbonyl{bis-[2-((4*S*)-methyl-1,3-oxazoliny)]methan}chrom(0) (**141**) und Tetracarbonyl{bis-[2-((4*S*)-isopropyl-1,3-oxazoliny)]-1,2-ethan}chrom(0) (**143**) sind extrem licht- und luftempfindlich und konnten nur unvollständig charakterisiert werden. Als chirale Komplexierungsreagenzien zur Darstellung enantiomerenreiner ( $\eta^6$ -Aren)tricarbonylchrom(0)-Komplexe sind sie ungeeignet.

### 2.8.5 Versuche zur Komplexierung stereochemisch markierter aromatischer Ligandensysteme mit Diazadientetracarbonylchrom(0)-Komplexen

Ausgehend von den neu dargestellten Tetracarbonylchrom(0)-Komplexen der 1,4-Diaza-1,3-butadien-Liganden (DAB-Liganden) (vgl. Kap. 2.8.1), der Bis(arylimino)-acenaphthene (Ar-BIAN-Liganden) (vgl. Kap. 2.8.1), der *N*-(2-Pyridinylmethyl)amine (vgl. Kap. 2.8.2) und der 2-(2-Pyridinyl)-2-oxazoline (vgl. Kap. 2.8.3) mußte ein Weg gefunden werden, das Tricarbonylchrom(0)-Fragment auf aromatische Ligandensysteme zu übertragen.

Unter Variation der Reaktionsbedingungen, der Lewis-säuren und der Lösungsmittel gelang der direkte Metalltransfer auf ein aromatisches System jedoch nicht.



Weder die Anwendung thermischer Energie oder Ultraschall, noch die Anwesenheit überstöchiometrischer Mengen diverser Lewis-Säuren führten zum Erfolg. Während bei Anwesenheit relativ milder Lewis-Säuren wie Bortrifluorid-Diethyletherat oder wasserfreiem Zinkdichlorid keine Reaktion zu beobachten war, zersetzten  $\text{HBF}_4$ -Etherat und Trifluormethylsulfonsäure die Tetracarbonyl-Komplexe. Der Einsatz von Ultraschall oder Temperaturen bis  $142\text{ } ^\circ\text{C}$  zeigte ebenfalls keinerlei Wirkung.

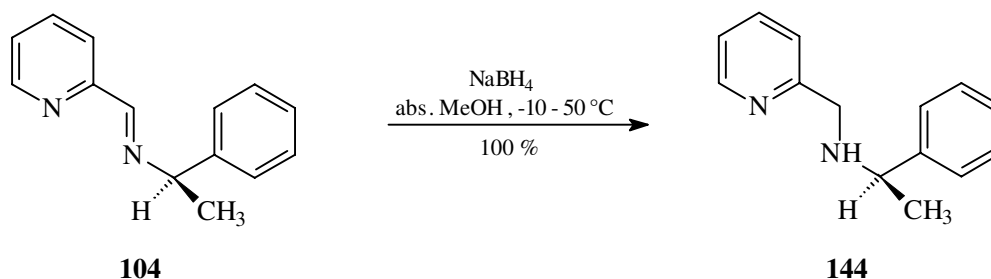
Diazadientetracarbonylchrom(0)-Komplexe scheinen somit wesentlich stabiler zu sein als *N,N*-Chelatdiamin- oder *S,N*-Chelatthioamintetracarbonylchrom(0)-Komplexe (vgl. Kap. 2.6 und 2.7.1). Der Grund für dieses Verhalten dürfte die günstige Orbitalsymmetrie der Diazadien-Liganden sein. In der *s-cis*-Konfiguration besitzen diese neben den geometrisch günstigen *n*-Orbitalen der Stickstoffatome die Möglichkeit der  $\pi$ -Rückbindung mit den Chrom(0)-*d*-Orbitalen.<sup>[89]</sup>

Diese starke Metall-Ligand-Wechselwirkung könnte ebenfalls die kurzzeitigen Beständigkeit dieser Komplexe unter Luftsauerstoff bewirken.

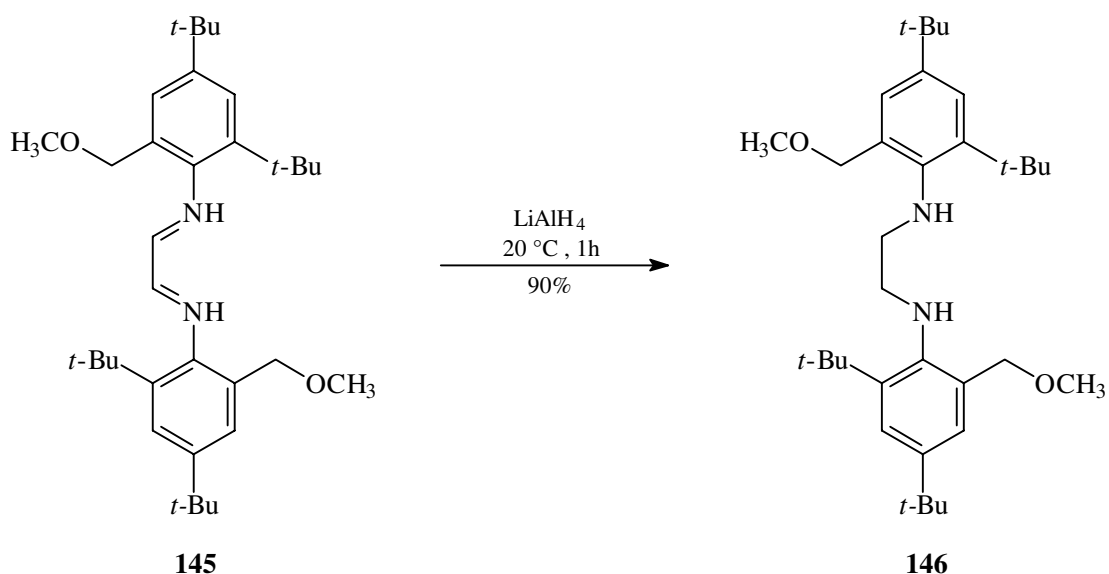
## 2.9 Amincarbonylchrom(0)-Komplexe durch Reduktion des Diazadiensystems

Über einen Umweg lassen sich Diazadientetracarbonylchrom(0)-Komplexe als Reagenzien zur Komplexierung aromatischer Liganden verwenden.

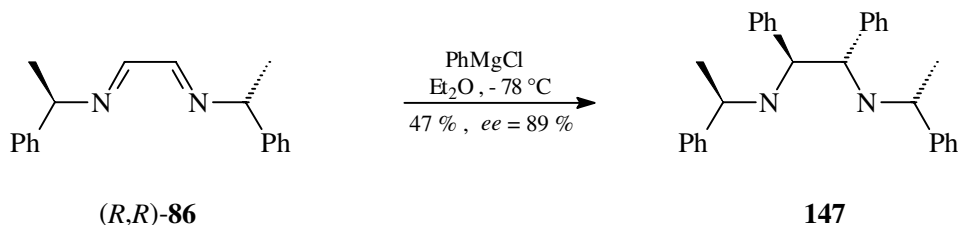
Bereits 1984 zeigten BRUNNER et al., daß sich die Imin-Funktionen der [*N*-(2-Pyridinylmethyl)imin]-Liganden unter Erhalt der chiralen Information reduzieren lassen.<sup>[108]</sup> In sehr guter Ausbeute und unter milden Bedingungen gelingt beispielsweise die Hydrierung von *N*-(2-Pyridinylmethyl)-(*R*)-1-phenylethylamin (**104**) in Methanol unter Verwendung von Natriumborhydrid als Reduktionsmittel.



EISENBERG et al. gelang es, den sterisch anspruchsvollen DAB-Liganden *N,N'*-Bis[2-(methoxymethyl)-4,6-di-*tert*-butylphenyl]-1,2-diimin (**145**) in einem Schritt unter Verwendung von Lithiumaluminiumhydrid in THF zum Diamin-Liganden **146** zu reduzieren. Die Reaktion verläuft bei Raumtemperatur in einer Ausbeute von 90 %.<sup>[109]</sup>



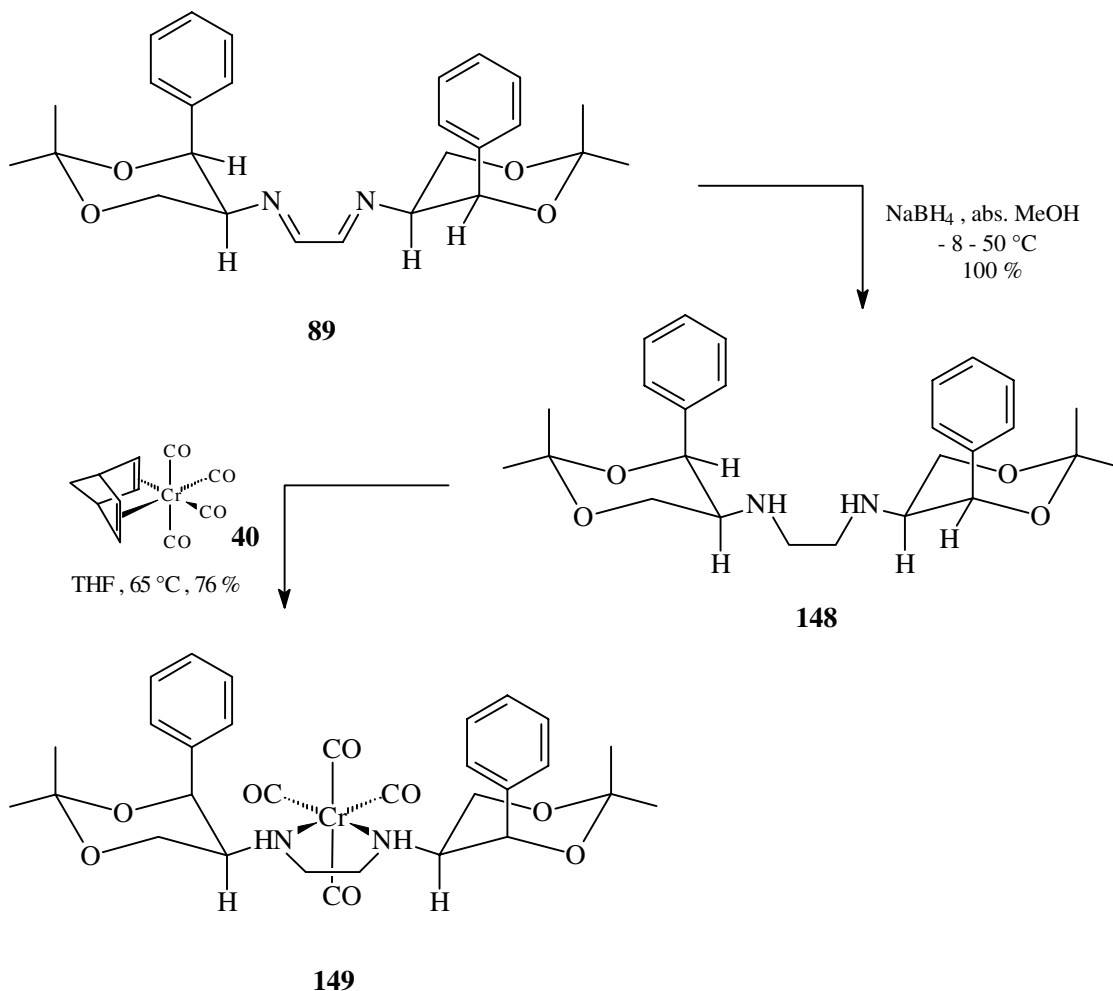
Auch die Addition von Grignard-Reagenzien an das Diazadiensystem führt zu 1,2-Diaminen. Durch Verwendung chiraler 1,4-Diaza-1,3-dien-Liganden lassen sich gesteuert durch die bereits vorhandenen Stereozentren mit mäßigen Diastereoselektivitäten neue Asymmetriezentren aufbauen. SIMPKINS<sup>[110]</sup> und SAVOIA<sup>[111]</sup> nutzten dies zur Darstellung  $C_2$ -symmetrischer Diamin-Liganden wie **147**.



Die partielle oder völlige Reduktion des Diazadiensystems oder die Addition von Organometall-Nucleophilen an dieses, liefert *N,N*-Chelatdiamin-Liganden, die sich als recht schwach an das Tetracarbonylchrom(0)-Fragment gebundene Liganden gegen aromatische Ligandensysteme substituieren lassen (vgl. Kap. 2.6).

Im Rahmen dieser Arbeit gelang es, den sterisch sehr anspruchsvollen, enantiomerenreinen Diazadien-Liganden *N,N'*-Bis[(4*S*,5*S*)-5-amino-2,2-dimethyl-4-phenyl-1,3-dioxan]-1,2-ethandiimin (**89**) (vgl. Kap. 2.8.1) unter Erhalt der chiralen Information zum  $C_2$ -symmetrischen Diamin **148** zu reduzieren. *N,N'*-Bis[(4*S*,5*S*)-5-amino-2,2-dimethyl-4-

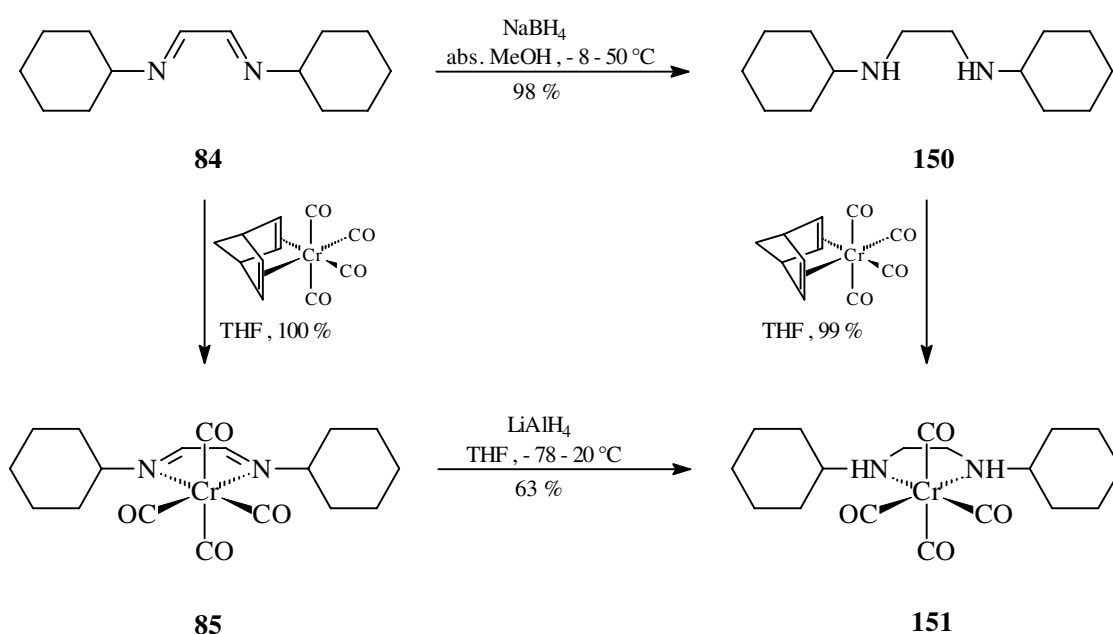
phenyl-1,3-dioxan]-1,2-ethandiamin (**148**) entsteht durch Reduktion mit Natriumborhydrid in quantitativer Ausbeute. Das zähe, farblose Öl verfärbt sich unter Einwirkung von Licht und Luftsauerstoff schnell rot-braun.



Die Umsetzung dieses neuen, enantiomerenreinen Diamin-Liganden mit Tetracarbonyl-(norbornadien)chrom(0) **40** in THF liefert den gelben Chrom(0)-Komplex **149** in einer Ausbeute von 76 %. Durch die Koordination des Liganden **148** an das Tetracarbonylchrom(0)-Fragment entstehen hier zwei asymmetrische Stickstoffatome, da deren freie Elektronenpaare durch die Bindung an das Chrom fixiert werden. Die Anlagerung erfolgt allerdings diastereoselektiv unter Bildung des kristallinen (*N,N'*-Bis[(4*S*,5*S*)-5-amino-2,2-dimethyl-4-phenyl-1,3-dioxan]-1,2-ethandiamin)tetracarbonylchrom(0) (**149**).



Die Reduktion des bereits in Abschnitt 2.8.1 erwähnten (*N,N'*-Dicyclohexyl)-1,2-ethandiimins (**84**) liefert in Analogie zu oben erwähnten Beispielen den zweizähligen Diamin-Liganden **150**. Der bereits 1949 von SMITH<sup>[112]</sup> und 1950 von WRIGHT<sup>[113]</sup> aus anderen Edukten synthetisierte, weiße Feststoff entsteht bei dieser Reaktion in einer Ausbeute von 98 %. (*N,N'*-Dicyclohexyl)-1,2-ethandiamin (**150**) läßt sich in einer Folgereaktion ausgehend von Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0) **40** nahezu quantitativ an das Chrom(0)-Fragment anlagern und liefert das bisher unbekannte, gelbe Tetracarbonyl[*(N,N'*-dicyclohexyl)-1,2-ethandiamin]chrom(0) (**151**).



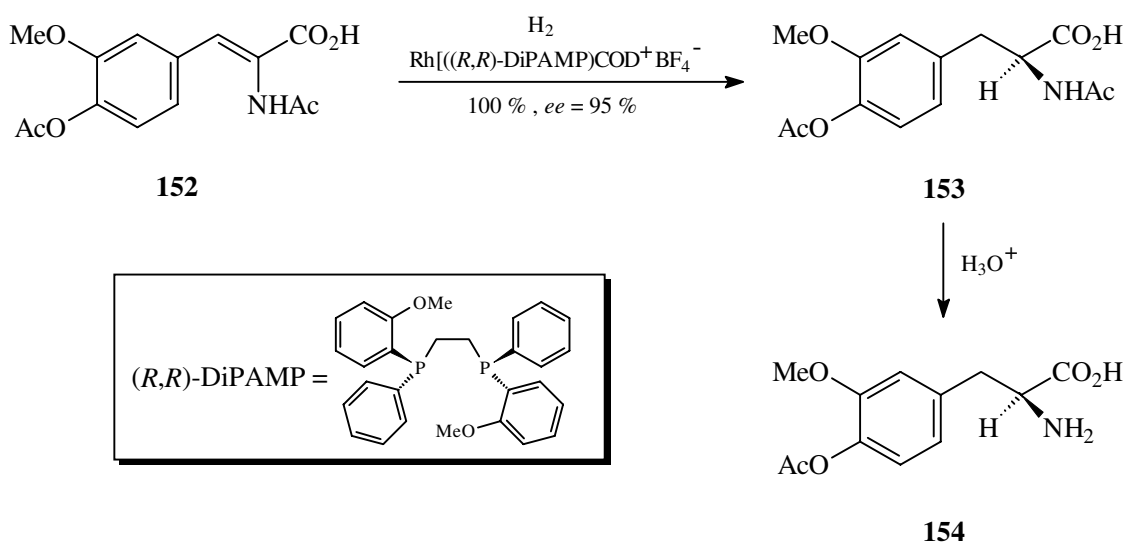
Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß sich die 1,4-Diaza-1,3-dien-Systeme auch koordiniert an das Tetracarbonylchrom(0)-Fragment reduzieren lassen. So gelingt die Hydridaddition an das Ligandensystem des Tetracarbonyl[*(N,N'*-dicyclohexyl)-1,2-ethandiimin]chrom(0) (**85**) mit dem potenteren Reduktionsmittel Lithiumaluminiumhydrid in einer Ausbeute von 63 %. Der Reaktionsfortschritt läßt sich hier sehr gut am Farbumschlag von tief-violett nach gelb beobachten.

Die zweizähligen Chelatdiamin-Komplexe lassen sich somit über beide Reaktionswege erhalten. Vom präparativen Aufwand her ist allerdings die Reduktion am nicht koordinierten Liganden vorzuziehen, da zum einen nicht unter Schutzgasatmosphäre

gearbeitet werden muß und zum anderen das weniger reaktive Natriumborhydrid verwendet werden kann.

## 2.10 Phosphancarbonylchrom(0)-Komplexe

Chirale Phosphane spielen eine zentrale Rolle in der homogenen, asymmetrischen Katalyse.<sup>[114]</sup> Vor beinahe 30 Jahren entwickelten KNOWLES und KAGAN die Rhodium-katalysierte Hydrierung,<sup>[115]</sup> nach der seit beinahe 25 Jahren in dem "Monsanto-Prozeß" die seltene Aminosäure L-DOPA **154** produziert wird. L-DOPA ist ein Medikament gegen die "Parkinson-Krankheit" und wird nach diesem Verfahren in industriellen Maßstab hergestellt.<sup>[116]</sup>

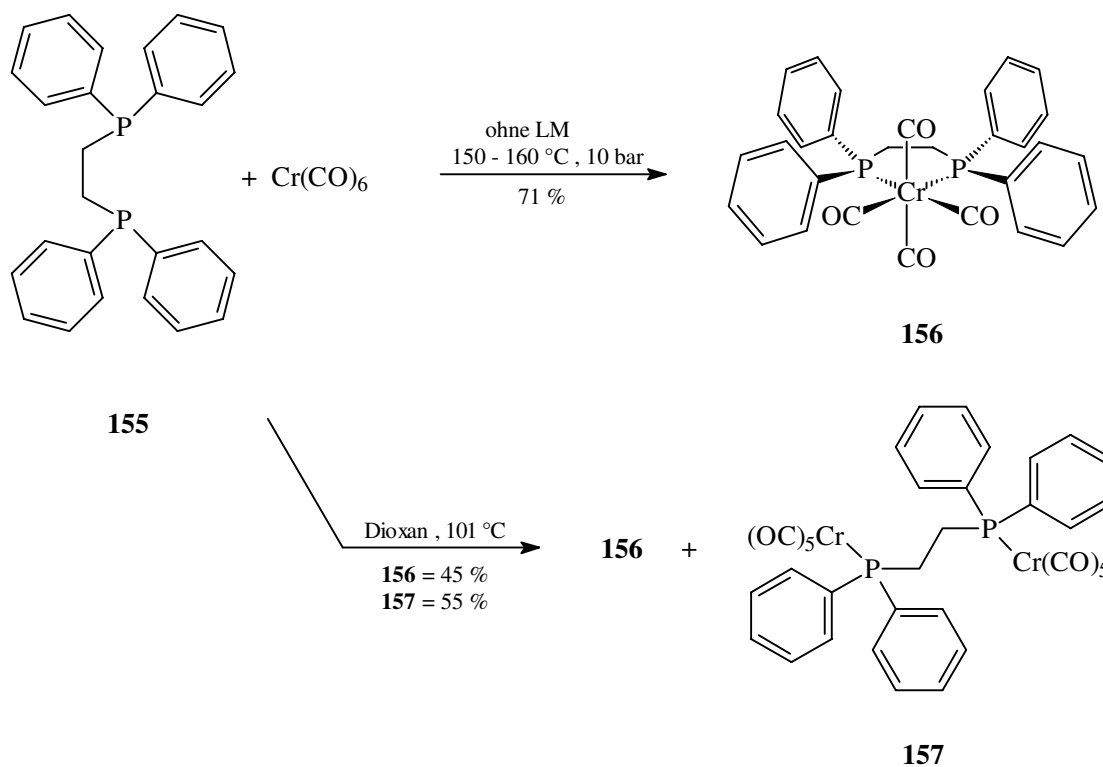


Chirale, zweizählige Phosphane haben sich seit dem zu den vielseitigsten und am häufigsten verwendeten Liganden in der asymmetrischen Synthese entwickelt. Verglichen mit einzähligen Liganden, weisen sie aufgrund ihrer stärkeren Metall-Ligand-Bindung und der rigideren Struktur dieser Komplexe größere Katalyseaktivitäten und Stereoselektivitäten auf.

Mittlerweile existiert eine große Zahl dieser chiralen, zweizähligen Phosphane, von denen auch viele kommerziell erhältlich sind.<sup>[117]</sup>

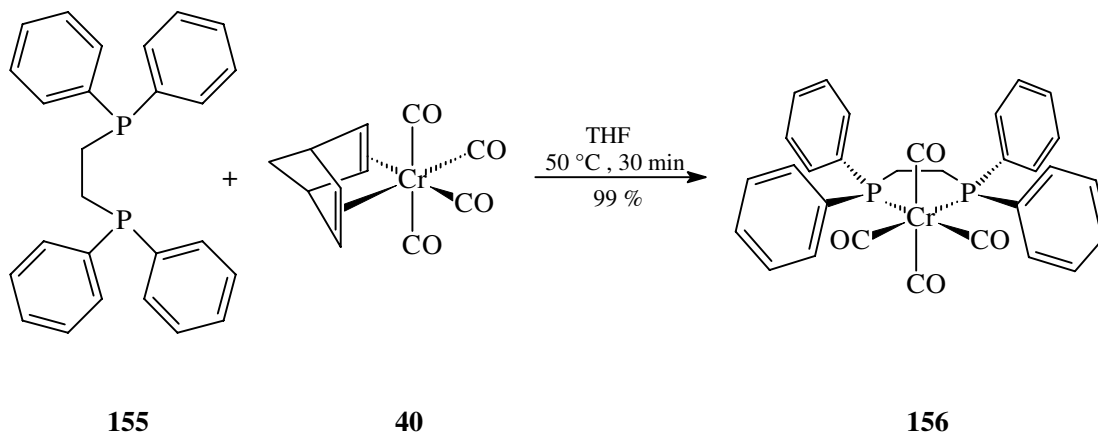
## 2.10.1 Chelatphosphantetracarbonylchrom(0)-Komplexe

Die ersten Chelatphosphantetracarbonylchrom(0)-Komplexe stellten CHATT und WATSON bereits 1961 dar.<sup>[118]</sup> Durch Erhitzen von Hexacarbonylchrom(0) und 1,2-Bis-(diphenylphosphino)ethan (DPPE = DIPHOS) (**155**) im Bombenrohr bei 150-160 °C erhielten sie Tetracarbonyl[1,2-bis-(diphenylphosphino)ethan]chrom(0) (**156**) in einer Ausbeute von 71 %. WERNER und PRINZ<sup>[119]</sup> berichteten fünf Jahre später, daß bei der Umsetzung von DPPE **155** und Hexacarbonylchrom(0) in Dioxan ein Gemisch aus 45 % des Chelat-Komplexes **156** und 55 % einer zweikernigen Spezies **157** entstünde, bei der DPPE als Brückenligand fungiere.

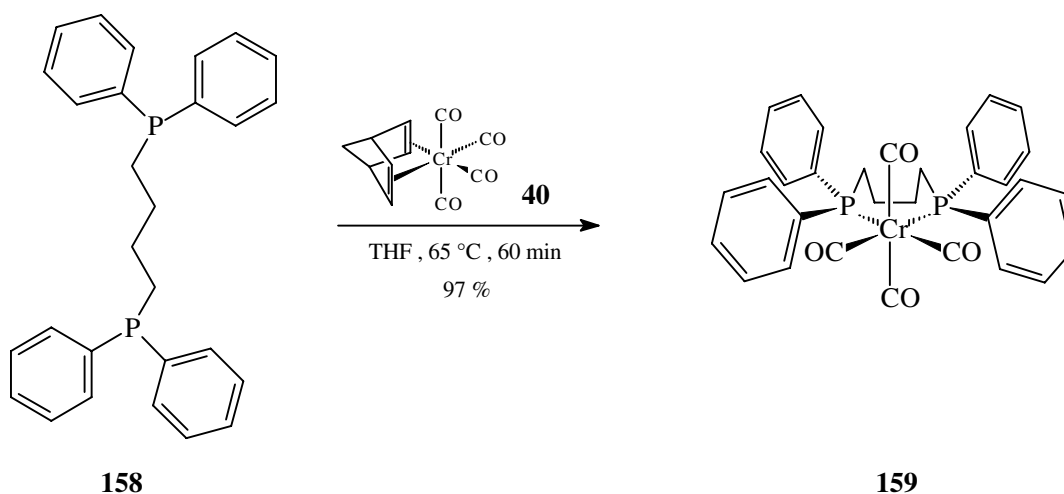


Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß sich Chelatphosphantetracarbonylchrom(0)-Komplexe unter wesentlich besseren Ausbeuten und unter viel milderen Reaktionsbedingungen ausgehend von Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0) **40** darstellen lassen. Beispielsweise liefert die Reaktion von **40** und DPPE **155** den beige-farbenen DPPE-Tetracarbonylchrom(0)-Komplex **156** in nahezu quantitativer Ausbeute.

Aufgrund des bereits im Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0) vorgeprägten *cis*-Substitutionsmusters entstehen bei dieser Reaktion keinerlei zweikernige Produkte.



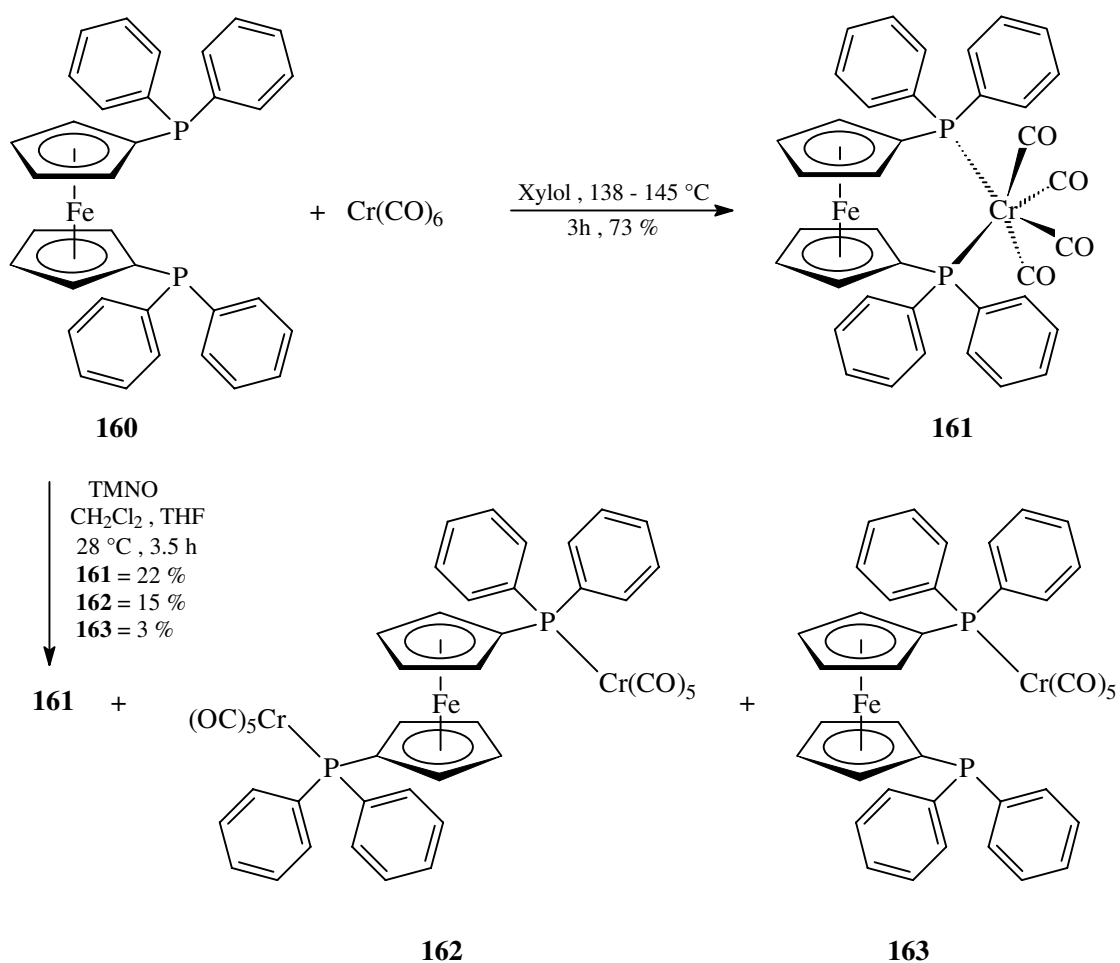
Die vielseitige Anwendbarkeit des Metalltransfers von Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0) **40** auf zweizählige Phosphanliganden wird durch die Darstellung des bereits 1983 von MCFARLANE<sup>[120]</sup> aus Hexacarbonylchrom(0) und 1,2-Bis-(diphenylphosphino)butan (DPPB) (**158**) synthetisierten Tetracarbonyl[1,2-bis-(diphenylphosphino)butan]chrom(0)-Komplexes **159** belegt.



Durch Reaktion von DPPB **158** mit **40** entsteht ohne Nebenreaktionen zu mehrkernigen Produkten der blaßgelbe, kristalline DPPB-Komplex **159**. Auch die Bildung eines normalerweise energetisch ungünstigen siebengliedrigen Ringes führt hier nur zu einem Ausbeuteverlust von 3 %. Der Reaktionsfortschritt bei der Bildung der Chelat-

phosphantetracarbonylchrom(0)-Komplexe kann sehr gut an der Farbveränderung von orange-gelb nach nahezu farblos verfolgt werden.

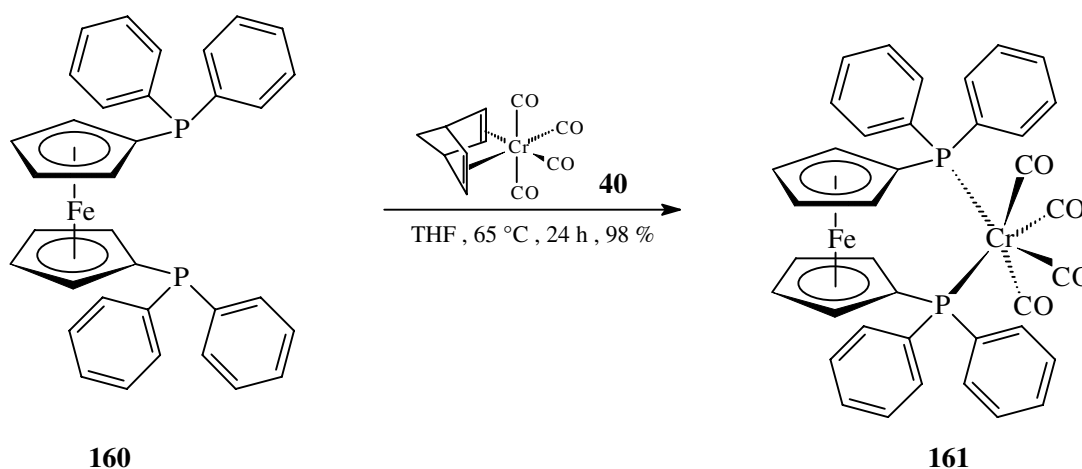
1,1'-Bis-(diphenylphosphino)ferrocen (DPPF)<sup>[121]</sup> (**160**) ein zweizähliger, metallorganischer Phosphanligand wurde von HARTWIG et al. erst kürzlich erfolgreich in der Palladium-katalysierten Aminierung von Arylhalogeniden eingesetzt.<sup>[122]</sup> Neben vielen Anwendungen in der Übergangsmetall-Katalyse<sup>[123]</sup> ist DPPF **160** auch in der Lage, sich an das Tetracarbonylchrom(0)-Fragment anzulagern.



DAVISON et al. gelang es bereits 1978 ausgehend von Hexacarbonylchrom(0) und DPPF den bimetallichen Tetracarbonyl[1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocen]chrom(0)-Komplex **161** in Xylole als Lösungsmittel darzustellen.<sup>[124]</sup> Elf Jahre später isolierten HOR und PHANG bei der Trimethylamin-*N*-oxid (TMNO) initiierten Decarbonylierung von Hexacarbonylchrom(0) in Anwesenheit von DPPF ein Produktgemisch aus 22 % DPPF-

Tetracarbonylchrom(0) **161**, 15 % der zweikernigen Spezies  $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}(\text{DPPF})]$  **162** und 3 %  $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{DPPF})$  **163**, bei der nur ein Phosphoratom des zweizähligen Liganden an das Chromatom koordiniert ist.<sup>[125]</sup>

In wesentlich besseren Ausbeuten und ohne jegliche Nebenreaktionen zu dimeren oder nur  $\eta^1$ -koordinierten Spezies gelingt die Synthese des  $C_2$ -symmetrischen Tetracarbonyl[1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocen]chrom(0)-Komplexes **161** ausgehend von Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0) **40**. Der goldene, kristalline Feststoff fällt in diesem neuen Syntheseweg mit einer Ausbeute von 98 % an.



Durch Lösen weniger Milligramm des DPPF-Tetracarbonylchrom(0)-Komplexes **161** in einem Gemisch aus Heptan und Benzol (20:1) unter Einwirkung von Ultraschall und Kristallisation bei 5 °C lassen sich Kristalle erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

Tetracarbonyl[1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocen]chrom(0) (**161**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P 2_1/n$  mit 8 Molekülen in der Elementarzelle. Aufgrund der Packung im Kristall kommt es zu zwei etwas unterschiedlichen Molekülgeometrien. Diese bilden annähernd ein Enantiomerenpaar aus und lassen sich durch ein Symmetriezentrum ineinander überführen.

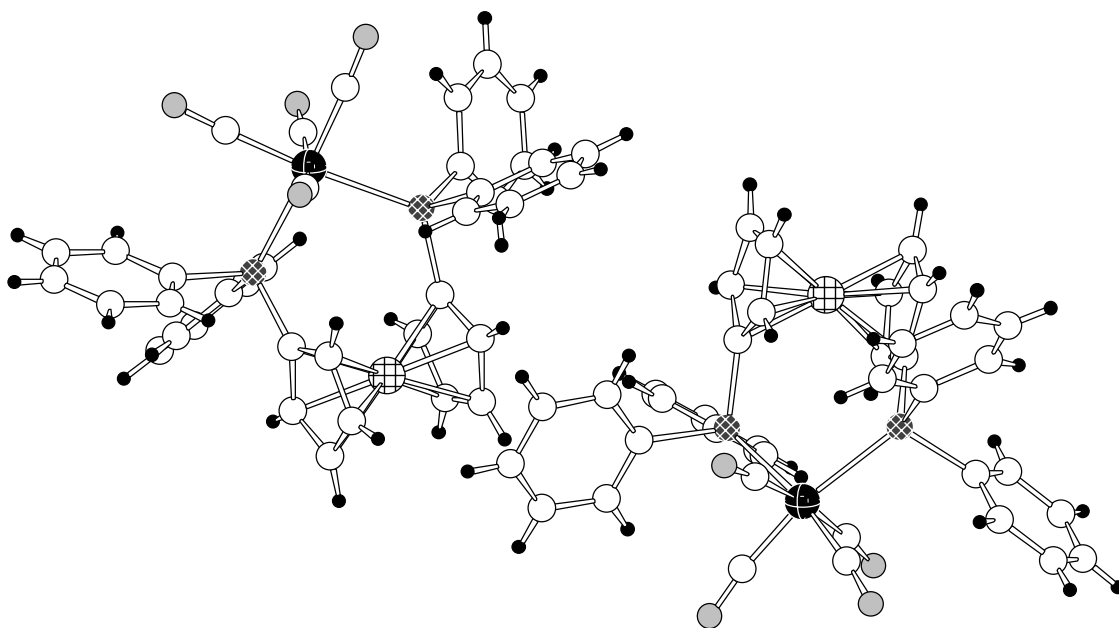


Abb. 17: Zwei enantiomere Moleküle von **161** im Kristall.

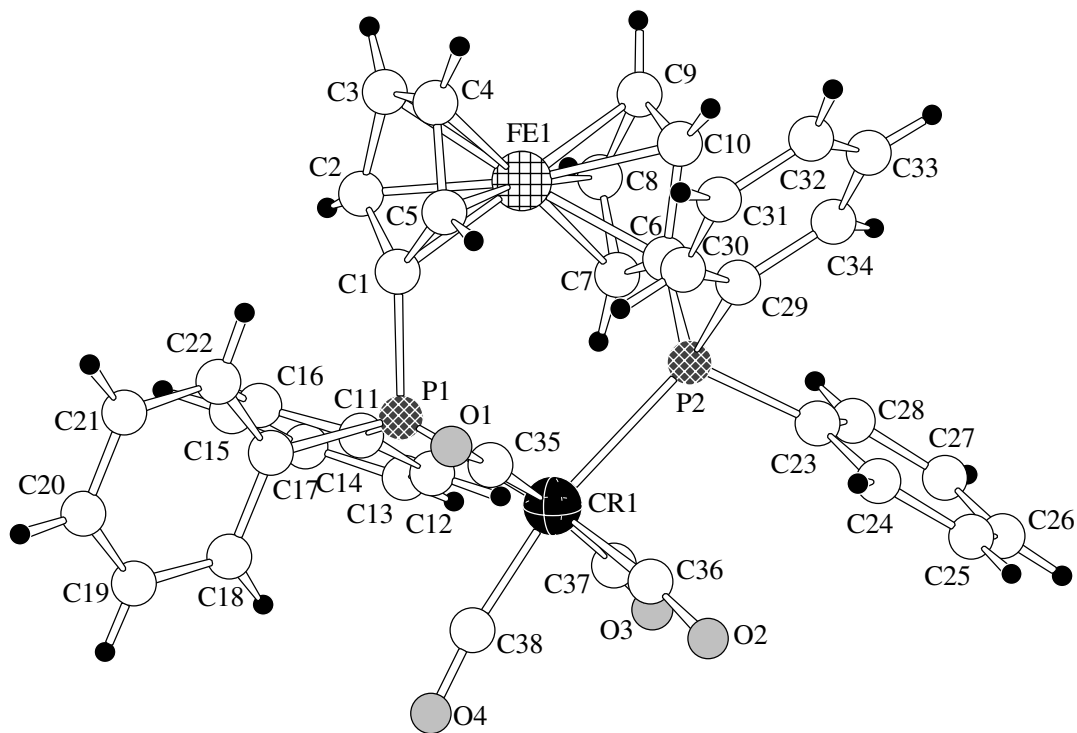


Abb. 18: Struktur von **161** im Kristall.

Tabelle 11: Ausgewählte Bindungslängen [Å] von **161** im Kristall.

Bindungslängen in Å					
Fe-C1	2.022(4)	P2-C23	1.853(4)	C14-C15	1.383(9)
Fe-C2	2.032(4)	P2-C29	1.813(5)	C15-C16	1.376(8)
Fe-C3	2.047(5)	O1-C35	1.143(6)	C17-C18	1.406(9)
Fe-C4	2.049(5)	O2-C36	1.184(6)	C17-C22	1.369(9)
Fe-C5	2.032(4)	O3-C37	1.160(7)	C18-C19	1.418(9)
Fe-C6	2.029(4)	O4-C38	1.163(8)	C19-C20	1.347(14)
Fe-C7	2.024(5)	C1-C2	1.431(6)	C20-C21	1.370(14)
Fe-C8	2.054(5)	C1-C5	1.441(7)	C21-C22	1.402(9)
Fe-C9	2.052(4)	C2-C3	1.396(8)	C23-C24	1.399(7)
Fe-C10	2.029(4)	C3-C4	1.395(8)	C23-C28	1.373(6)
Cr-P1	2.4254(13)	C4-C5	1.391(8)	C24-C25	1.397(8)
Cr-P2	2.4741(15)	C6-C7	1.419(7)	C25-C26	1.353(9)
Cr-C35	1.893(5)	C6-C10	1.447(7)	C26-C27	1.355(10)
Cr-C36	1.810(5)	C7-C8	1.396(7)	C27-C28	1.393(7)
Cr-C37	1.867(6)	C8-C9	1.424(9)	C29-C30	1.373(6)
Cr-C38	1.842(6)	C9-C10	1.419(7)	C29-C34	1.420(6)
P1-C1	1.819(5)	C11-C12	1.394(8)	C30-C31	1.382(8)
P1-C11	1.826(5)	C11-C16	1.388(6)	C31-C32	1.378(9)
P1-C17	1.865(4)	C12-C13	1.383(7)	C32-C33	1.369(8)
P2-C6	1.796(5)	C13-C14	1.352(7)	C33-C34	1.362(8)



Tabelle 12: Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **161** im Kristall.

Bindungswinkel in °					
P1-Cr-P2	99.63(5)	P2-Cr-C36	88.02(15)	Cr-P2-C6	117.80(15)
P1-Cr-C35	85.78(15)	C3-Fe-C8	118.0(2)	Cr-C35-O1	175.8(5)
P1-Cr-C37	98.38(15)	C1-Fe-C6	112.83(18)	Cr-C36-O2	174.0(4)
P1-Cr-C38	88.42(16)	C35-Cr-C37	172.3(2)	Cr-C37-O3	174.4(5)
P2-Cr-C35	99.66(16)	Cr-P1-C1	116.17(15)	Cr-C38-O4	172.8(5)

Tabelle 13: Ausgewählte Torsionswinkel [°] von **161** im Kristall.

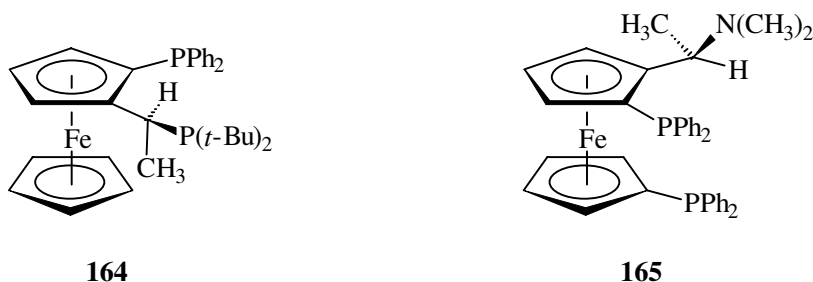
Torsionswinkel in °			
C5-Fe-C6-P2	15.8(3)	Cr-P2-C6-C7	-37.1(4)
C7-Fe-C1-P1	15.0(3)	C1-C2-C3-C4	0.0(8)
C35-Cr-P2-C6	-106.8(2)	P1-C1-C5-C4	174.6(3)
C35-Cr-P1-C1	70.3(2)	P2-C6-C7-C8	174.0(3)
P2-Cr-P1-C1	-28.78(16)	C6-C7-C8-C9	1.0(5)
C38-Cr-P1-C1	158.4(2)	C14-C15-C16-C11	0.1(9)
P1-Cr-P2-C6	-19.45(18)	C18-C19-C20-C21	-0.6(10)
C37-Cr-P2-C6	78.4(2)	C24-C25-C26-C27	2.7(9)
C37-Cr-P1-C1	-116.2(2)	C30-C31-C32-C33	-2.4(8)
Cr-P1-C1-C5	-30.0(4)	C31-C32-C33-C34	2.6(7)

Das Chromatom ist von vier Carbonylliganden und zwei Phosphoratomen verzerrt oktaedrisch koordiniert. Durch die *P,P*-Chelat-Brücke (P1-Cr-P2 = 99.63°) sind die Winkel P1-Cr-C38 und P2-Cr-C36 etwas kleiner als 90°. Aufgrund von Wechselwirkungen mit dieser Brücke sind auch die axialen Carbonylliganden um 8° von dem DPPF-System weggeneigt. Die äquatorialen Carbonylliganden sind um etwa 0.03 Å näher am Chromatom lokalisiert als die axialen, was auf eine schwächere Bindung des axialen Carbonylpaares mit dem Zentralatom hindeutet. Alle Phenyl- und auch Cyclopentadienylringe sind nahezu planar. Durch den Chelatring stehen die Cyclopentadienylringe nicht mehr parallel zueinander, sondern sind um 5° geneigt.

Dadurch sind C1 und C6 um 0.03 Å näher am Eisenatom lokalisiert als C3, C4, C7 oder C8. Auch sind die Cyclopentadienyllringe um 15° gegeneinander verdreht, was weder einer gestaffelten (36°), noch einer ekliptischen Konformation (0°) entspricht. Somit weicht **161** der Chelatklammer sowohl durch Rotation um die Ferrocenachse, als auch durch Neigen der Cyclopentadienyllringe aus.

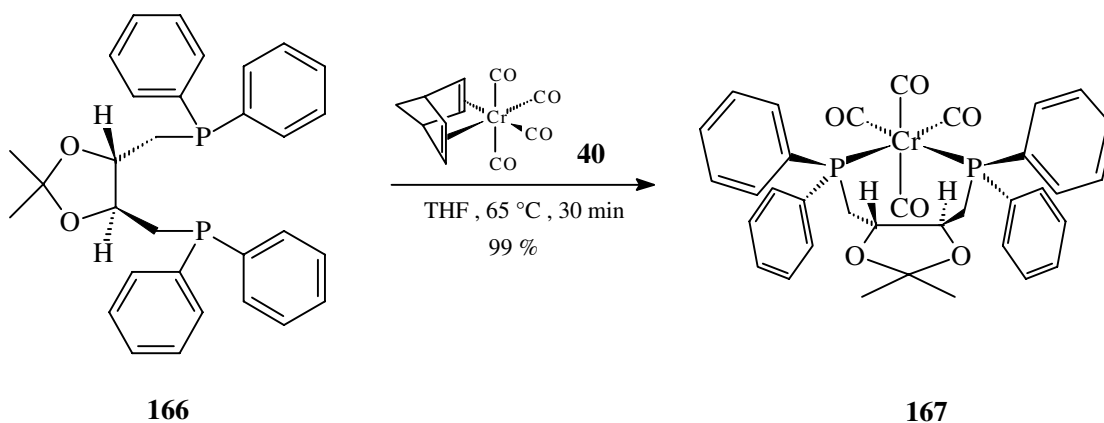
Verglichen mit der Struktur des DPPF-Tetracarbonylmolybdän(0)<sup>[126]</sup> sind nahezu alle Unterschiede mit dem kleineren Metallradius des Chromatoms zu erklären (Cr = 1.28 Å, Mo = 1.39 Å bei 12-facher Koordination).<sup>[127]</sup> Die gemittelten Mo-P-Abstände sind um 0.12 Å größer, als in **161**. Auch in der Molybdänverbindung sind die äquatorialen Carbonylliganden näher am Zentralatom lokalisiert, als die axialen, jedoch um 0.15 Å weiter entfernt, als in **161**. Im Molybdänkristall sind die Cyclopentadienyllringe um 2.2° geneigt (**161** = 5°) und um 21° verdreht (**161** = 15°).

Mitterweile existieren einige Derivate des 1,1'-Bis-(diphenylphosphino)ferrocens mit zentrierter und/oder planarer Chiralität. So sollte ausgehend von Tetracarbonyl-(norbornadien)chrom(0) **40** das Chrom-Fragment in guten Ausbeuten von TOGNI's Ligand **164**<sup>[128]</sup> und HAYASHI's Ligand **165**<sup>[129]</sup> koordiniert werden können. **165** wäre in der Lage, sowohl als zwei- wie auch als dreizähliger Ligand zu fungieren. Diese bimetallischen Verbindungen könnten dann als chirale Komplexierungsreagenzien zur Herstellung enantiomerenreiner, unsymmetrisch substituierter ( $\eta^6$ -Aren)triacarbonylchrom(0)-Komplexe dienen.



KAGAN's historisch bedeutsamer  $C_2$ -symmetrischer Ligand (4*S*-*trans*-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4,5-diyl)bis(methylen)]diphenylphosphin [(*S,S*)-DIOP] (**166**)<sup>[130]</sup> läßt sich als 1,4-Diphosphan-Ligand an das Tetracarbonylchrom(0)-Fragment koordinieren.

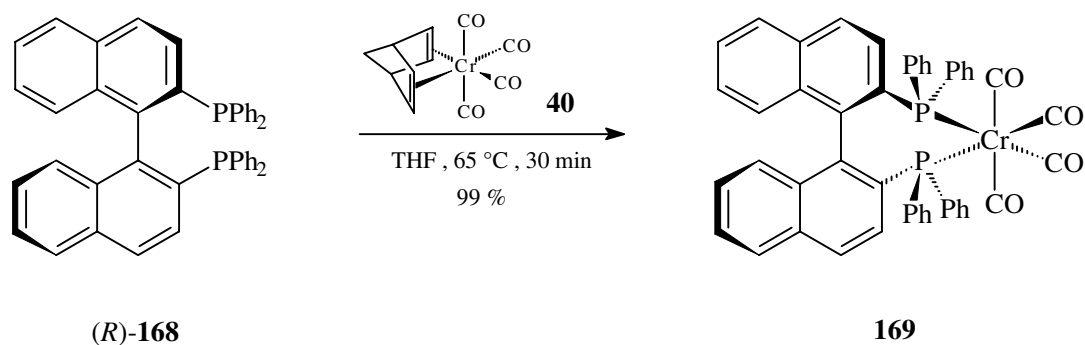
Ausgehend von Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0) **40** gelingt die Reaktion in siedendem THF unter Ausbildung eines siebengliedrigen Chelatrings [vgl. (DPPB)Cr(CO)<sub>4</sub> **159**]. Der erstmals dargestellte blaßgelbe, kristalline Feststoff Tetracarbonyl[(4*S*-*trans*)-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4,5-diyl)bis(methylen)]diphenylphosphin]chrom(0) [(*S,S*)-DIOP-Tetracarbonylchrom(0)] (**167**) entsteht in einer Ausbeute von 99 %.



2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl (BINAP) (**168**) ist der zur Zeit wohl vielseitigste zweizählige Phosphanligand mit axialer Chiralität. Der erstmals von NOYORI<sup>[131]</sup> et al. synthetisierte BINAP-Ligand bildet mit vielen verschiedenen Übergangsmetallen chirale Komplexe, die eine Vielzahl von Reaktionen stereoselektiv ablaufen lassen.<sup>[132]</sup>

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß ausgehend von Tetracarbonyl-(norbornadien)chrom(0) **40** der *C*<sub>2</sub>-symmetrische BINAP-Ligand **168** an das Chrom(0)-Fragment koordiniert werden kann. Durch Reaktion von **40** mit (*R*)-2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl [(*R*)-BINAP] (*R*)-(**168**) entsteht der Komplex **169** in nahezu quantitativer Ausbeute. Tetracarbonyl[(*R*)-2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl]chrom(0) [(*R*)-BINAP-Tetracarbonylchrom(0)] (**169**) fällt als gelber, kristalliner Feststoff an, der sich an der Luft schnell zersetzt.

Kurze Zeit später konnte **169** in Lösung auch von CHAUVIN<sup>[133]</sup> et al. durch Demethylierung des BINAP-Methylphosphoniumiodids mit KHCr(CO)<sub>5</sub> erhalten werden. Allerdings erhielten sie wesentlich niedrigere Ausbeuten und konnte **169** nicht isolieren, sondern nur in Lösung mittels <sup>31</sup>P-NMR- und IR-Spektroskopie identifizieren.



Durch Lösen weniger Milligramm des (*R*)-BINAP-Tetracarbonylchrom(0)-Komplexes **169** in Dibutylether bei 40 °C unter Einwirkung von Ultraschall und Kristallisation bei 20 °C lassen sich Kristalle erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Tetracarbonyl[*(R)*-2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl]chrom(0) (**169**) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $P 2_1 2_1 2_1$  mit 4 Molekülen in der Elementarzelle und ist solvatisiert von einem Molekül Dibutylether, welches aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt ist. Aufgrund der Packung im Kristall ist keine exakte  $C_2$ -Symmetrie mehr vorhanden.

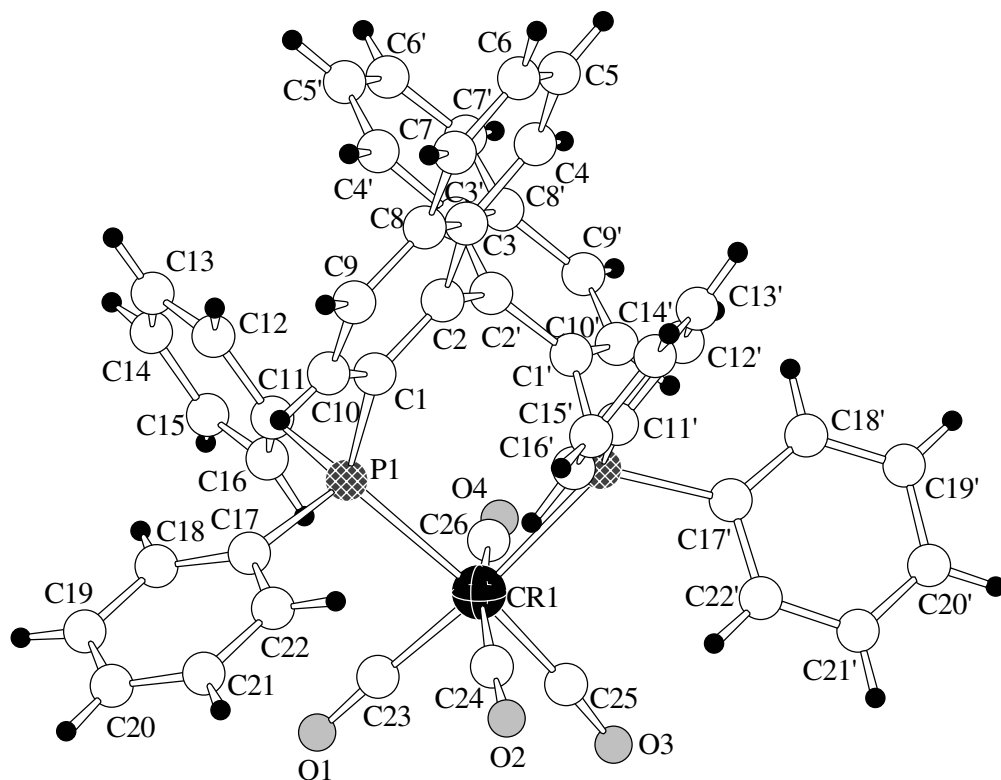


Abb. 19: Struktur von **169** im Kristall.

Tabelle 14: Ausgewählte Bindungslängen [Å] von **169** im Kristall.

Bindungslängen in Å					
Cr-P1	2.4126(15)	C2-C3	1.453(6)	C11'-C16'	1.341(7)
Cr-P1'	2.4179(13)	C2'-C3'	1.437(7)	C12-C13	1.398(9)
Cr-C23	1.855(4)	C3-C4	1.425(7)	C12'-C13'	1.397(7)
Cr-C24	1.884(6)	C3'-C4'	1.411(7)	C13-C14	1.373(10)
Cr-C25	1.827(5)	C3-C8	1.418(7)	C13'-C14'	1.341(10)
Cr-C26	1.870(6)	C3'-C8'	1.411(7)	C14-C15	1.372(10)
P1-C1	1.860(4)	C4-C5	1.381(7)	C14'-C15'	1.383(8)
P1-C11	1.824(5)	C4'-C5'	1.364(9)	C15-C16	1.382(9)
P1-C17	1.827(5)	C5-C6	1.391(9)	C15'-C16'	1.405(7)
P1'-C1'	1.839(5)	C5'-C6'	1.379(9)	C17-C18	1.359(6)
P1'-C11'	1.859(4)	C6-C7	1.344(9)	C17-C22	1.392(8)
P1'-C17'	1.821(5)	C6'-C7'	1.354(9)	C17'-C18'	1.371(7)
O1-C23	1.148(5)	C7-C8	1.441(6)	C17'-C22'	1.400(7)
O2-C24	1.139(8)	C7'-C8'	1.432(9)	C18-C19	1.415(7)
O3-C25	1.153(6)	C8-C9	1.400(8)	C18'-C19'	1.377(8)
O4-C26	1.150(7)	C8'-C9'	1.416(8)	C19-C20	1.387(10)
C1-C2	1.382(6)	C9-C10	1.376(6)	C19'-C20'	1.393(9)
C1-C10	1.408(6)	C9'-C10'	1.338(9)	C20-C21	1.355(8)
C1'-C2'	1.389(6)	C11-C12	1.382(7)	C20'-C21'	1.355(10)
C1'-C10'	1.433(6)	C11-C16	1.401(7)	C21-C22	1.387(8)
C2-C2'	1.492(6)	C11'-C12'	1.412(6)	C21'-C22'	1.374(9)

Tabelle 15: Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **169** im Kristall.

Bindungswinkel in °					
P1-Cr-P1'	89.50(4)	P1'-Cr-C25	98.38(17)	C1'-C2'-C2	122.1(4)
P1-Cr-C23	85.21(16)	C24-Cr-C26	167.0(2)	Cr-C23-O1	177.6(5)
P1-Cr-C24	99.23(17)	Cr-P1-C1	119.43(15)	Cr-C24-O2	172.2(5)
P1-Cr-C26	93.78(18)	Cr-P1'-C1'	105.47(14)	Cr-C25-O3	173.6(5)
P1'-Cr-C24	92.58(16)	C1-C2-C2'	124.6(4)	Cr-C26-O4	172.0(5)

Tabelle 16: Ausgewählte Torsionswinkel [°] von **169** im Kristall.

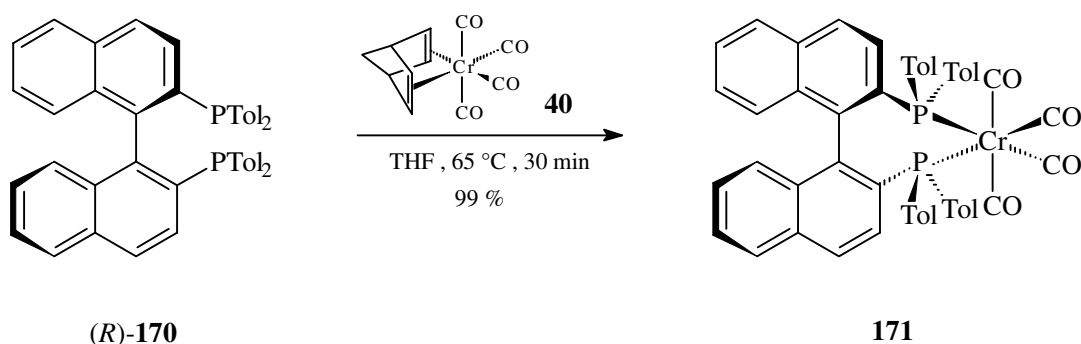
Torsionswinkel in °			
P1'-Cr-P1-C1	-17.78(18)	C3-C2-C2'-C3'	-76.0(5)
P1-Cr-P1'-C1'	-56.78(15)	C1-C2-C2'-C1'	-77.4(6)
Cr-P1-C1-C2	60.9(4)	C3-C4-C5-C6	1.1(9)
Cr-P1'-C1'-C2'	77.9(3)	C3'-C4'-C5'-C6'	-1.2(8)
P1-C1-C2-C2'	5.5(7)	C12-C13-C14-C15	1.8(11)
C10-C1-C2-C3	1.7(7)	C12'-C13'-C14'-C15'	-3.0(10)
P1'-C1'-C2'-C2	15.3(5)	C19-C20-C21-C22	-1.0(9)
C10'-C1'-C2'-C3'	-0.3(6)	C19'-C20'-C21'-C22'	-1.5(9)

Das Chromatom ist von vier Carbonylliganden und zwei Phosphoratomen verzerrt oktaedrisch koordiniert. Durch *P,P*-Chelat-Brücke weichen alle Winkel des Oktaeders zwischen 1° und 12° von der Idealgeometrie ab. Aufgrund von Wechselwirkungen mit dieser Brücke sind auch die axialen Carbonylliganden um 23° von dem BINAP-System weggeneigt. Die äquatorialen Carbonylliganden sind um etwa 0.036 Å näher am Chromatom lokalisiert als die axialen, was auf eine schwächere Bindung des axialen Carbonylpaars mit dem Zentralatom hindeutet. Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit der Struktur von **161**. Auch die Länge der gemittelten Chrom-Phosphorbindung ist mit 2.415 Å der im DPPF-Tetracarbonylchrom(0)-Komplex (Cr-P = 2.445 Å) recht ähnlich. Alle Phenyl- und auch Naphthylringe sind nahezu planar. Der Torsionswinkel zwischen den Naphthylringen beträgt 77°. Die absolute Konfiguration des

rechtsdrehenden BINAP-Tetracarbonylchrom(0)-Komplexes ist *R*. Verglichen mit der Struktur des Rhodium-(*R*)-BINAP-norbornadienperchlorat-Komplexes<sup>[134]</sup> weicht der Torsionswinkel zwischen den Naphthylringen nur um 3° ab. Allerdings ist Rhodium(I) annähernd quadratisch planar und nicht verzerrt oktaedrisch koordiniert.

2,2'-Bis(di-*p*-tolylphosphino)-1,1'-binaphthyl [Tol-BINAP] (**170**), ein Derivat des BINAP-Liganden **168**, ist ebenfalls ein vielseitiger C<sub>2</sub>-symmetrischer Ligand, und wurde beispielsweise von NOYORI<sup>[135]</sup> et al. zur katalytischen, asymmetrischen Hydrierung verwendet. Ein Vorteil des Tol-BINAP-Liganden gegenüber dem BINAP-Liganden ist seine etwas geringere Oxidationsempfindlichkeit.

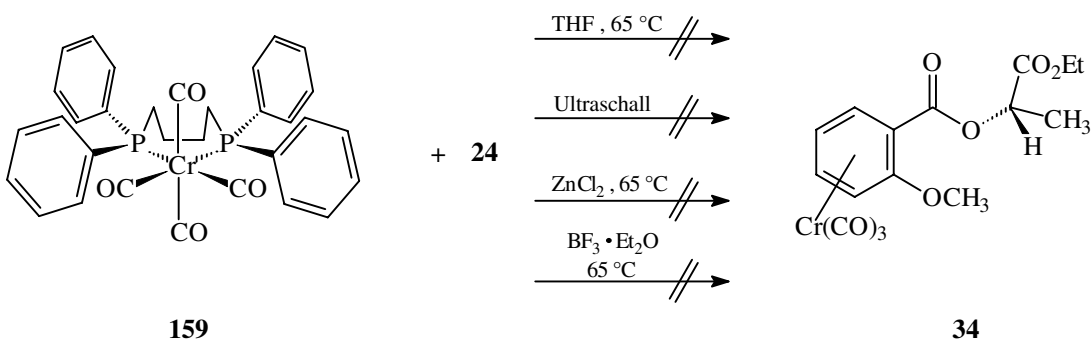
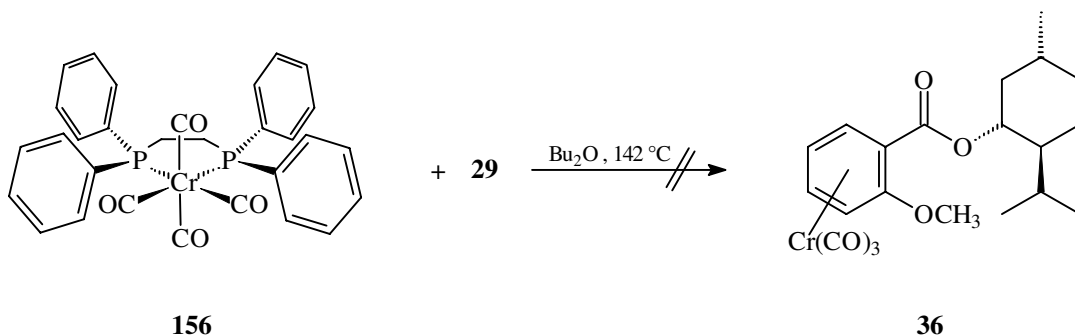
Durch Umsetzung von Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0) **40** mit (*R*)-**170** in THF gelingt die Synthese des bisher unbekanntes Tetracarbonyl[(*R*)-2,2'-bis(di-*p*-tolylphosphino)-1,1'-binaphthyl]chrom(0) [(*R*)-Tol-BINAP-Tetracarbonylchrom(0)] (**171**). Der gelbe, kristalline und luftempfindliche Feststoff entsteht in einer Ausbeute von 99 %.



### 2.10.2 Versuche zur Komplexierung stereochemisch markierter aromatischer Ligandensysteme mit Chelatphosphantetracarbonylchrom(0)-Komplexen

Alle Versuche die neu synthetisierten Chelatphosphantetracarbonylchrom(0)-Verbindungen als chirale Komplexierungsreagenzien zur Darstellung von Chromarenkomplexen einzusetzen, blieben bisher ohne Erfolg. Sowohl durch Einwirkung thermischer Energie und Ultraschall, als auch durch Anwendung einiger

Lewisäuren konnte kein Metalltransfer vom Chelatkomplex auf das Aren bewirkt werden.



Thermische Energie oder die Einwirkung von Ultraschall zeigten bei diesen Versuchen keinerlei Wirkung; so ließen sich die Edukte quantitativ zurückgewinnen. Auch die Lewisäuren Bortrifluorid-Etherat und Zinkdichlorid sind hier nicht effektiv. Bei der Komplexierung von Arenen mit Chelatdiamintetracarbonylchrom(0)-Komplexen (vgl. Kap. 2.6) bilden sich Lewisäure/Lewisbase-Addukte mit den Stickstoff-Liganden unter Bruch der Chrom-Aminbindungen.

Die Chrom-Phosphor-Bindung scheint demnach stabiler zu sein, als die Chrom-Stickstoff-Bindung. Zu welchen Teilen die Stabilität einer Übergangsmetall-Phosphan-Bindung auf die  $\sigma\text{-P} \rightarrow \text{Metall}$ -Wechselwirkung des freien Elektronenpaares am Phosphor oder auf eine synergetische  $\pi$ -Rückbindung eines nichtbindenden  $d_\pi$ -Elektronenpaares des Metalls mit einem freien  $3d_\pi$ -Orbital am Phosphor zurückgeht, scheint nicht geklärt.<sup>[136]</sup> Im Falle einer Übergangsmetall-Stickstoff-Bindung existiert diese  $\pi$ -Rückbindung nicht, weshalb Cr-P-Bindungen stärker und somit schwerer zu brechen sind. Versuche mit stärkeren Lewisäuren stehen noch aus.



Aufgrund der großen Oxophilie des Phosphor sollten auch Oxidationsmittel in der Lage sein, unter Spaltung der P-Cr-Bindung den Liganden zum Phosphanoxid zu oxidieren. Allerdings müssen hier sehr milde Reagenzien verwendet werden, die das Chrom(0) in seiner niedrigen Oxidationsstufe belassen. Dimethyldioxiran und einige Aminoxide könnten hier von Nutzen sein.

## 2.11 Chirale Derivate des ( $\eta^6$ -Naphthalin)tricarbonylchrom(0)

( $\eta^6$ -Naphthalin)tricarbonylchrom(0) (**42**) ist zur Zeit wohl das potenteste Reagenz zur Darstellung von Arenetricarbonylchrom(0)-Komplexen. Bei Temperaturen von 70 °C, in Einzelfällen auch bereits bei Raumtemperatur, übertägt **42** das Tricarbonylchrom(0)-Fragment auf andere Aromaten, die dabei nicht im Überschuß eingesetzt werden müssen.<sup>[46]</sup>

Bereits 1958 gelang FISCHER et al.<sup>[137]</sup> die Darstellung von ( $\eta^6$ -Naphthalin)tricarbonylchrom(0) (**42**). In siedendem Dekalin (189-191 °C) erhielten sie **42** aus Hexacarbonylchrom(0) und Naphthalin (**41**) in Form ziegelroter Kristalle. Da sich ( $\eta^6$ -Naphthalin)tricarbonylchrom(0) allerdings bei Temperaturen oberhalb von 150-160 °C langsam unter Metallabscheidung zersetzt,<sup>[137]</sup> gewinnt man es vorteilhafter nach KÜNDIG<sup>[138]</sup> in einem Lösungsmittelgemisch aus Dibutylether und THF (100:1, Sdp. 138-142 °C, 80 %) oder wie im Rahmen dieser Arbeit gefunden werden konnte (vgl. Kap. 2.4.2) aus Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0) **40** in THF (65 °C, 80 %).

Die Verwendung nichtracemischer, chiraler Derivate des ( $\eta^6$ -Naphthalin)tricarbonylchrom(0) in Arenaaustauschreaktionen sollte zur bevorzugten Bildung eines von zwei Enantiomeren planar chiraler Chromaren-Komplexe führen (vgl. Kap. 2.1). Unter Freisetzung des chiralen Naphthalin-Liganden und Koordination des unsymmetrisch substituierten Arens, müssen zur Bildung der beiden Enantiomeren zwei diastereomere Übergangszustände mit unterschiedlichen Aktivierungsenergien durchlaufen werden. Deshalb müßte sich eine der beiden enantiotopen Seiten des prochiralen Arens bevorzugt

an das Tricarbonylchrom(0)-Fragment anlagern, und somit würde einer der beiden enantiomeren Chromaren-Komplexe bevorzugt entstehen.

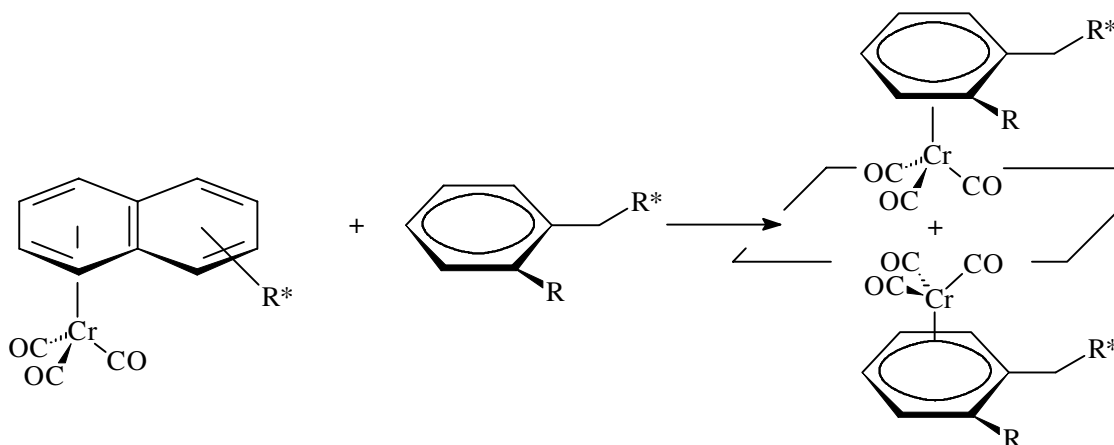
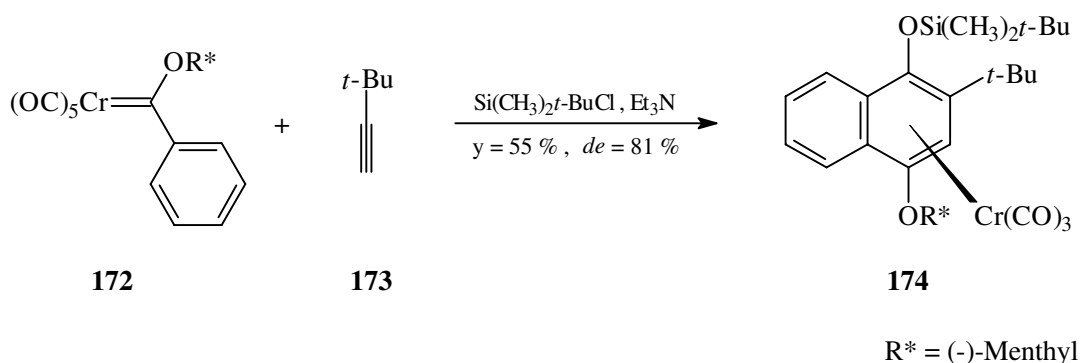


Abb. 20: Allgemeines Reaktionsschema zur Darstellung stereochemisch markierter, unsymmetrisch substituierter  $(\eta^6\text{-Aren})\text{tricarboylchrom(0)}$ -Komplexe in Arenaustauschreaktionen aus enantiomerenreinen  $(\eta^6\text{-Naphthalin})\text{tricarboylchrom(0)}$ -Komplexen.

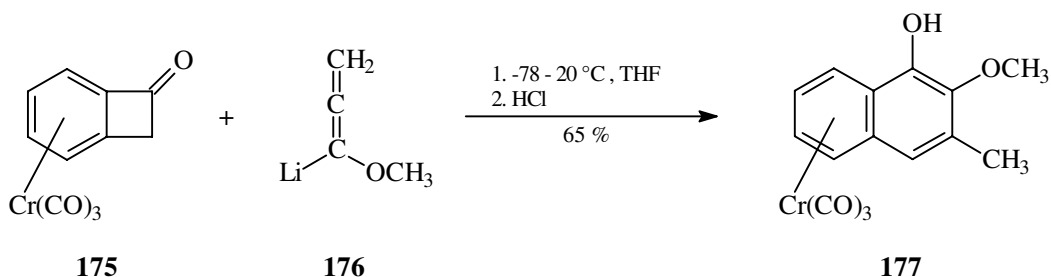
### 2.11.1 Darstellung chiraler Derivate des $(\eta^6\text{-Naphthalin})\text{tricarboylchrom(0)}$

Für die Darstellung chiraler  $(\eta^6\text{-Naphthalin})\text{tricarboylchrom(0)}$ -Komplexe stehen mehrere Wege zur Verfügung.

Über die DÖTZ-Reaktion<sup>[139]</sup> sind aus  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Alkoxy-carbenkomplexen **172** und Alkinen Hydrochinonderivate zugänglich. Ist die Doppelbindung Teil eines aromatischen Systems, enthält der Alkoxyrest im Carben ein Chiralitätszentrum und verzichtet man auf die Dekomplexierung im letzten Schritt, so lassen sich in einer diastereoselektiven Reaktion optisch aktive Naphthalinchrom(0)-Komplexe **174** erhalten.<sup>[140]</sup> Nach Hydrolyse der (-)-Menthoether-Funktion gelangt man so zu einem enantiomerenreinen, planar chiralen Naphthalin-Komplex.



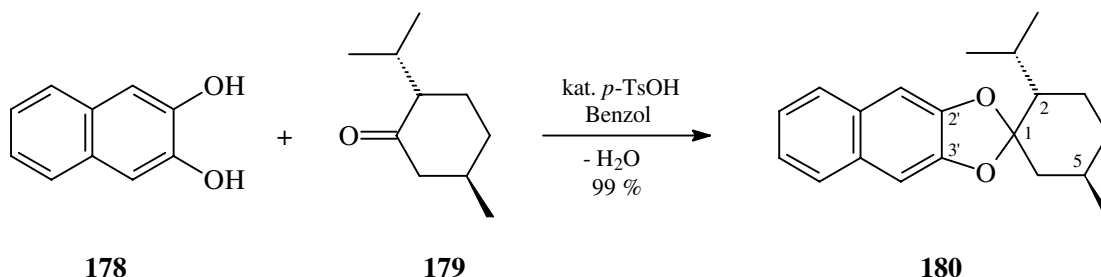
BUTENSCHÖN und ZIEHE<sup>[141]</sup> fanden mit der Vinylcyclobuten-Cyclohexadien-Umlagerung an Tricarbonyl( $\eta^6$ -1-oxobenzocyclobuten)chrom(0) (**175**) einen weiteren Weg zur Darstellung optisch aktiver Naphthalinchrom(0)-Komplexe. Durch Addition von lithiiertem Methoxyallen **176** an **175** bei  $-78$  °C, langsamen Erwärmen auf  $20$  °C und anschließender Hydrolyse erhält man den 1-Hydroxy-2-methoxy-3-methylnaphthalin-Komplex **177**, ein isomerisiertes Produkt der anionischen Vinylcyclobuten-Cyclohexadien-Umlagerung. Durch Einsatz optisch aktiver Edukte würde man hier zu enantiomerenreinen Naphthalinchrom(0)-Komplexen gelangen.



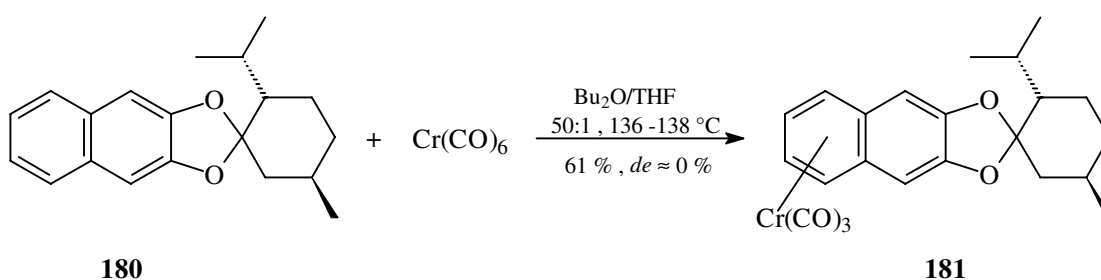
Der einfachste Weg besteht allerdings in der direkten Komplexierung enantiomerenreiner Naphthalinderivate mit Hexacarbonylchrom(0). Um keine schwer zu trennenden Gemische diastereomerer Naphthalinchrom(0)-Komplexe zu erhalten, müssen bei dieser Reaktion symmetrisch substituierte Naphthalinderivate mit stereochemischer Markierung in der Seitenkette eingesetzt werden.

Ein möglicher Zugang zu diesen Verbindungen konnte mit der säurekatalysierten Kondensation von 2,3-Dihydroxynaphthalin (**178**) mit chiralen Aldehyden und Ketonen gefunden werden. So reagiert (-)-Menthon **179** mit 2,3-Dihydroxynaphthalin zum bisher

unbekannten 1-(Naphthylen-2',3'-dioxy)-(2*S*)-isopropyl-(5*R*)-methylcyclohexan (**180**). Der weiße, kristalline Feststoff entsteht dabei in nahezu quantitativer Ausbeute.



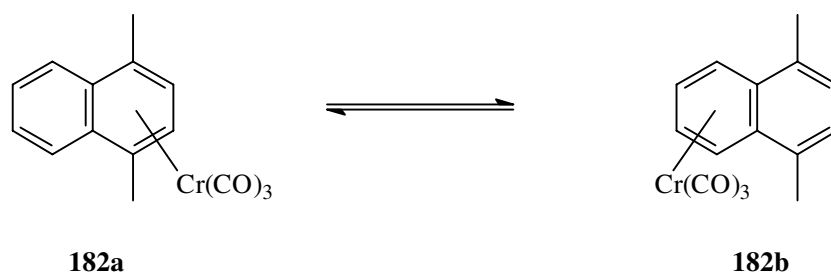
Der enantiomerenreine Spiroligand **180** kann ausgehend von Hexacarbonylchrom(0) direkt komplexiert werden. Zur Darstellung von Naphthalin-Komplexen müssen allerdings die von MAHAFFY und PAUSON<sup>[39]</sup> entwickelten Reaktionsbedingungen zur Darstellung von ( $\eta^6$ -Aren)tricarbonylchrom(0)-Komplexe leicht modifiziert werden. Das normalerweise verwendete Lösungsmittelgemisch Dibutylether/THF (10:1, Sdp 117-120 °C) liefert hier nur Ausbeuten von unter 10 %. Einer Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 136-138 °C durch Variation des Dibutylether/THF-Verhältnisses auf 50:1 führt zu einer Ausbeutesteigerung auf 61 %.



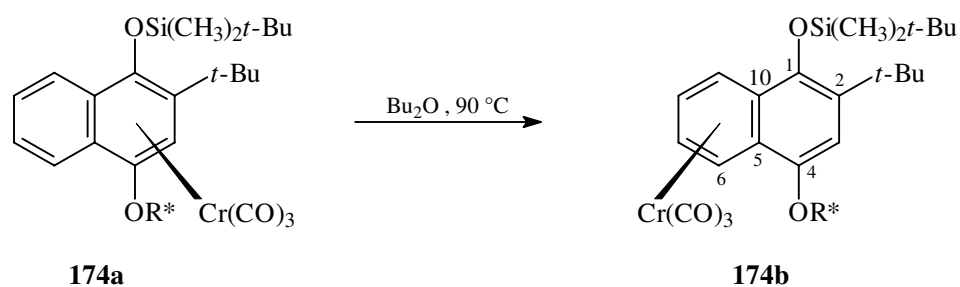
Von den vier theoretisch möglichen Isomeren des Tricarbonyl[ $\eta^6$ -1-(Naphthylen-2',3'-dioxy)-(2*S*)-isopropyl-(5*R*)-methylcyclohexan]chrom(0) (**181**) entstehen in dieser Reaktion nur zwei. Die Koordination des höher substituierten und elektronenreicheren Naphthalinrings an das Tricarbonylchrom(0)-Fragment ist nicht zu beobachten, was durch die Koordinationsverschiebungen im <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum eindeutig zu belegen ist.

Haptotrope Umlagerungen an Naphthalin-Komplexen sind durch ÖFELE et al.<sup>[142]</sup> seit 1967 literaturbekannt. Sie verlaufen je nach Substitution am Naphthalinring reversibel oder auch irreversibel.

So beobachtete ÖFELE<sup>[143]</sup> eine reversible Wanderung des Metall-Fragments am Tricarbonyl( $\eta^6$ -1,4-dimethylnaphthalin)chrom(0) (**182a**, **182b**).



Die haptotropen Umlagerungen an 1,4-Naphthohydrochinon-Komplexen, die wie bereits erwähnt über die DÖTZ-Reaktion zugänglich sind, verlaufen irreversibel zum thermodynamisch stabileren Tricarbonyl-([5-10]- $\eta^6$ -1,4-naphthohydrochinon)chrom(0)-derivat **174b**.<sup>[144]</sup> Dies ist aus sterischen Gründen das Regioisomer, in dem der weniger substituierte aromatische Ring des Naphthalinsystems an das Tricarbonylchrom(0)-Fragment koordiniert ist.

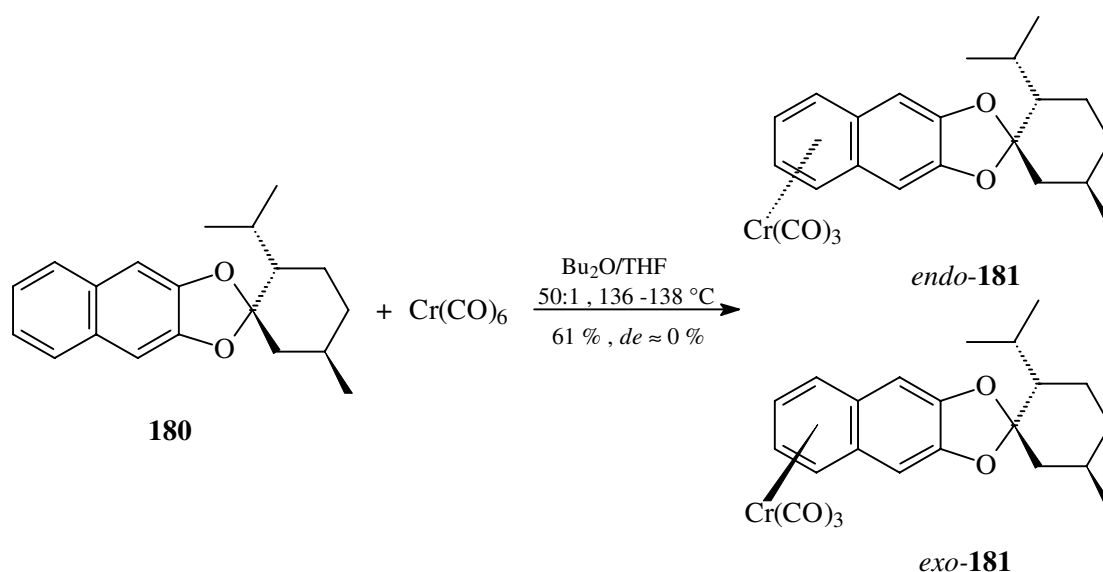


R\* = (-)-Menthyl

Untersuchungen an enantiomerenreinen, benzannelierten Produkten haben ergeben, daß diese haptotropen Umlagerungen intramolekulare Prozesse sind, bei denen der Metalltransfer stets unter Retention der Konfiguration an derselben Seite des Naphthalingerüsts verläuft.<sup>[145]</sup>

BUTENSCHÖN und ZIEHE<sup>[141]</sup> beobachteten für den bereits erwähnten 1-Hydroxy-2-methoxy-3-methylnaphthalin-Komplex **177** keine haptotrope Umlagerung, was die Ergebnisse von Dötz et al. komplementiert und auf 1,2-Naphthohydrochinonderivate ausdehnt. **177** dürfte bereits das thermodynamisch stabilere Regioisomer sein, da der unsubstituierte Ring an das Tricarbonylchrom(0)-Fragment koordiniert ist.

Die Komplexierung des 1-(Naphthylen-2',3'-dioxy)-(2*S*)-isopropyl-(5*R*)-methylcyclohexan (**180**) in einem Dibutylether/THF-Gemisch (50:1) bei Temperaturen von 136-138 °C führt wie oben erwähnt nur zu den zwei thermodynamisch stabileren, diastereomeren Tricarbonyl[(5-10)-η<sup>6</sup>-1-(naphthylen-2',3'-dioxy)-(2*S*)-isopropyl-(5*R*)-methylcyclohexan]chrom(0)-Komplexen **181**, bei denen sich das Chromfragment entweder *endo*- oder *exo*ständig zur Isopropylgruppe im Cyclohexanring befindet. Dieser Befund ergänzt die Ergebnisse haptotroper Umlagerungen von DÖTZ et al. auf 2,3-Naphthohydrochinonderivate.



Die im Verhältnis 1:1 (NMR) anfallenden, diastereomeren Naphthalin-Komplexe *endo-181* und *exo-181* konnten säulenchromatographisch unter Verwendung eines Gemisches aus *tert*-Butylmethylether und Petrolether im Verhältnis 1:25 voneinander getrennt werden. Zur Identifizierung der Komplexe *endo-181* und *exo-181* wurde die Kristallstrukturanalyse herangezogen. Durch Lösen weniger Milligramm des polareren,

später eluierten Diastereomers *endo*-**181** in Heptan unter Einwirkung von Ultraschall bei 40 °C und Kristallisation bei -30 °C ließen sich Kristalle erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

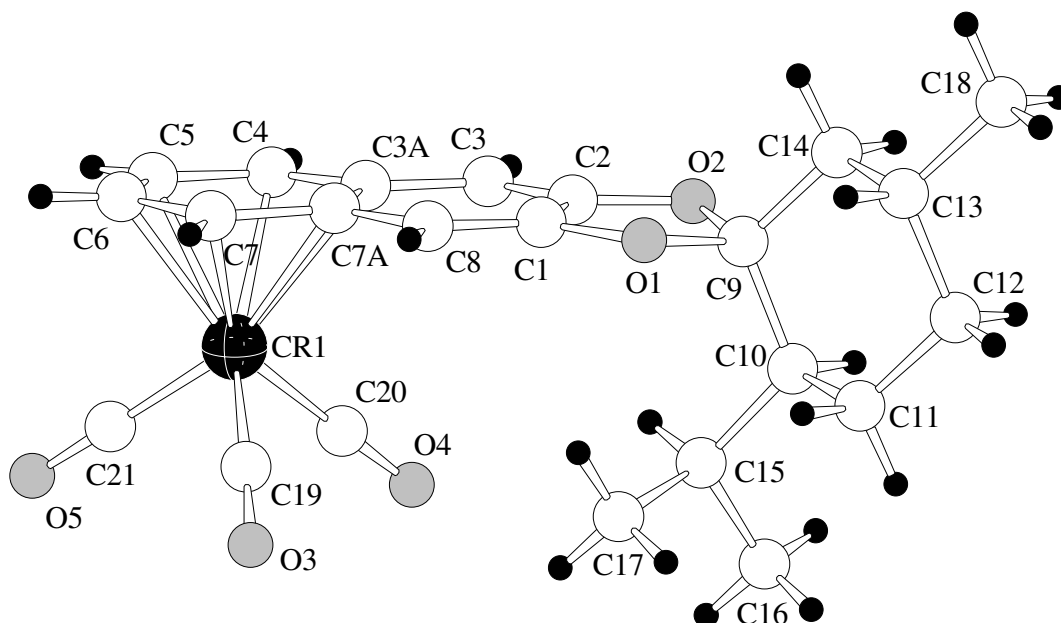


Abb. 21: Struktur von *endo*-**181** im Kristall. Seitenansicht.

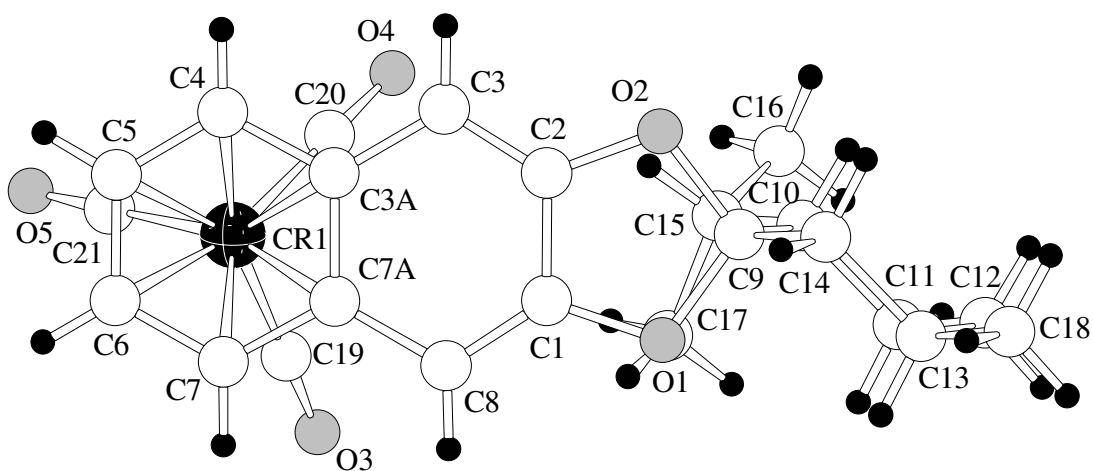


Abb. 22: Struktur von *endo*-**181** im Kristall. Aufsicht.

*endo*-Tricarbonyl[(5-10)- $\eta^6$ -1-(naphthylen-2',3'-dioxy)-(2*S*)-isopropyl-(5*R*)-methylcyclohexan]chrom(0) *endo*-**(181)** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe P 21/21/21 mit 4 Molekülen in der Elementarzelle.

Tabelle 17: Ausgewählte Bindungslängen [Å] von *endo*-**181** im Kristall.

Bindungslängen in Å					
Cr-C3A	2.321(4)	O3-C19	1.156(6)	C7-C7A	1.423(6)
Cr-C4	2.242(4)	O6-C16	1.156(6)	C7A-C8	1.437(6)
Cr-C5	2.200(4)	O4-C20	1.152(6)	C9-C10	1.534(7)
Cr-C6	2.211(4)	O5-C21	1.152(6)	C9-C14	1.503(7)
Cr-C7	2.198(4)	C1-C2	1.413(5)	C10-C11	1.532(6)
Cr-C7A	2.298(4)	C1-C8	1.334(6)	C10-C15	1.554(6)
Cr-C19	1.820(5)	C2-C3	1.352(6)	C11-C12	1.502(6)
Cr-C20	1.822(5)	C3-C3A	1.429(6)	C12-C13	1.522(6)
Cr-C21	1.814(5)	C3A-C4	1.423(6)	C13-C14	1.537(6)
O1-C1	1.366(5)	C3A-C7A	1.420(6)	C13-C18	1.536(6)
O1-C9	1.456(5)	C4-C5	1.382(6)	C15-C16	1.514(6)
O2-C2	1.351(5)	C5-C6	1.392(8)	C15-C17	1.528(6)
O2-C9	1.458(5)	C6-C7	1.387(6)		

Tabelle 18: Ausgewählte Torsionswinkel [°] von *endo*-**181** im Kristall.

Torsionswinkel in °			
C1-O1-C9-O2	10.7(5)	O1-C1-C2-O2	-0.6(5)
C9-O1-C1-C2	-6.5(5)	C8-C1-C2-O2	179.9(6)
C9-O1-C1-C8	173.0(5)	O2-C2-C3-C3A	179.1(4)
C9-O2-C2-C1	7.4(5)	C2-C3-C3A-C7A	0.1(7)
C9-O2-C2-C3	-171.6(5)	C4-C3A-C7A-C8	178.2(4)
C2-O2-C9-O1	-11.0(5)	C3-C3A-C7A-C7	-177.9(4)



Die eindeutige Identifizierung der diastereomeren Komplexe *exo*-(**181**) und *endo*-(**181**) gelingt erst anhand dieser Kristallstruktur. Das oben abgebildete, während der Chromatographie später eluierte Diastereomer, ergibt sich zu *endo*-Tricarbonyl[(5-10)- $\eta^6$ -1-(naphthylen-2',3'-dioxy)-(2*S*)-isopropyl-(5*R*)-methylcyclohexan]chrom(0) *endo*-(**181**), in dem das Chrom(0)-Fragment *endo* zur Isopropylgruppe des spiroannelierten Cyclohexanrings steht. Mit Hilfe der Kristallstrukturanalyse kann eindeutig bewiesen werden, daß das Tetracarbonylchrom(0)-Fragment an dem weniger substituierten, aromatischen Ring lokalisiert ist. Die absolute Konfiguration der beiden asymmetrischen Zentren im Cyclohexanring ist (*S*)-Isopropyl (C10) und (*R*)-Methyl (C13) und stimmt somit mit denen des Eduktes (–)-Menthon **179** überein. Durch die Sesselkonformation des Cyclohexanrings stehen beide Alkylgruppen in den thermodynamisch stabileren äquatorialen Positionen. Beide Naphthalinringe und die beiden Sauerstoffatome O1 und O2 spannen eine Ebene auf. Das Spirokohlenstoffatom C9 ist um etwa 7° zum Tricarbonylchrom(0)-Fragment geneigt.

### **2.11.2      Komplexierung stereochemisch markierter aromatischer Ligandensysteme mit Tricarbonyl[(5-10)- $\eta^6$ -1-(naphthylen- 2',3'-dioxy)-(2*S*)-isopropyl-(5*R*)-methylcyclohexan]chrom(0) *endo*-**181** und *exo*-**181****

Beide Tricarbonyl[(5-10)- $\eta^6$ -1-(naphthylen-2',3'-dioxy)-(2*S*)-isopropyl-(5*R*)-methylcyclohexan]chrom(0)-Komplexe *endo*-**181** und *exo*-**181** eignen sich sehr gut als Komplexierungsreagenz zur Darstellung von ( $\eta^6$ -Aren)tricarbonylchrom(0)-Komplexen.

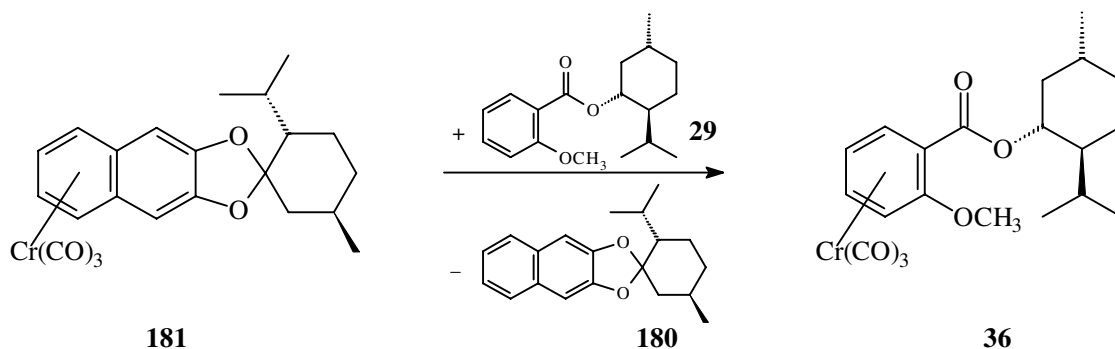


Tabelle 19: Komplexierung stereochemisch markierter Arene mittels Tricarbonyl[(5-10)-η<sup>6</sup>-1-(naphthalen-2',3'-dioxy)-(2*S*)-isopropyl-(5*R*)-methylcyclohexan]chrom(0) *endo*-(**181**) und *exo*-(**181**).

Nr.	Reagenz	Aren	Lösungsmittel	Temperatur	Ausbeute	<i>de</i>
1	<b>181</b>	<b>29</b>	Dioxan	101 °C	81 %	0.5 %
2	<i>endo</i> - <b>181</b>	<b>29</b>	Bu <sub>2</sub> O	110 °C	67 %	3 %
3	<b>181</b>	<b>29</b>	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	101 °C	0 %	
4	<b>181</b>	<b>29</b>	Decan	140 °C	0 %	
5	Cr(CO) <sub>6</sub>	<b>29</b>	Bu <sub>2</sub> O/THF	117-120 °C	54 %	0 %
6	(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i> )- <b>55</b>	<b>29</b>	TBME	55 °C	29 %	2 %
7	<b>78</b>	<b>29</b>	THF	65 °C	77 %	4 %

Die Komplexierung von (1*R*)-2-Methoxybenzoesäure-(2*S*)-isopropyl-(5*R*)-methylcyclohexylester (**29**) gelingt beispielsweise in Dioxan bei 101 °C in guter Ausbeute von 81 %. Verglichen mit den Komplexierungsreaktionen ausgehend von Hexacarbonylchrom(0) (Nr. 5) (vgl. Kap. 2.3), Tetracarbonyl[*trans*-(1*R*,2*R*)-1,2-diaminocyclohexan]chrom(0) (1*R*,2*R*)-(**55**) (Nr. 6) (vgl. Kap. 2.6) oder Tetracarbonyl[(*S*)-methioninmethylester]chrom(0) (**78**) (Nr. 7) (vgl. Kap. 2.7.1) ist dies das bisher beste Ergebnis. Die Reaktionstemperatur von 101 °C ist im Vergleich zur Komplexierung mit Cr(CO)<sub>6</sub> um ca. 20 °C niedriger, aber auch deutlich höher als bei den Komplexierungen ausgehend von *N,N*- oder *S,N*-Chelattetracarbonylchrom(0)-Komplexen. Da hier allerdings keine stöchiometrischen Mengen an Lewisäuren wie Bortrifluor-Etherat zugesetzt werden müssen, können auch säureempfindliche Moleküle mit dem neuen Reagenz **181** komplexiert werden. Ein weiterer Vorteil dieser Aren austauschreaktion besteht darin,

daß der freiwerdende Ligand säulenchromatographisch sehr einfach zurückgewonnen werden kann. Hier entstehen keine Lewisäure-Lewisbase-Addukte, wie bei der  $\text{BF}_3$ -katalysierten Komplexierung ausgehend von *N,N*- oder *S,N*-Chelattetracarbonylchrom(0)-Komplexen, die wegen ihrer Polarität nicht von der stationären Phase der Chromatographiesäule eluiert werden können. Die Freisetzung des chiralen Naphthalin-Liganden in unveränderter Form sollte auch katalytische Reaktionsführungen ermöglichen.

NMR-spektroskopisch konnte auch hier kein Diastereomerenüberschuß ermittelt werden. Zwei Möglichkeiten könnten diesen Befund erklären:

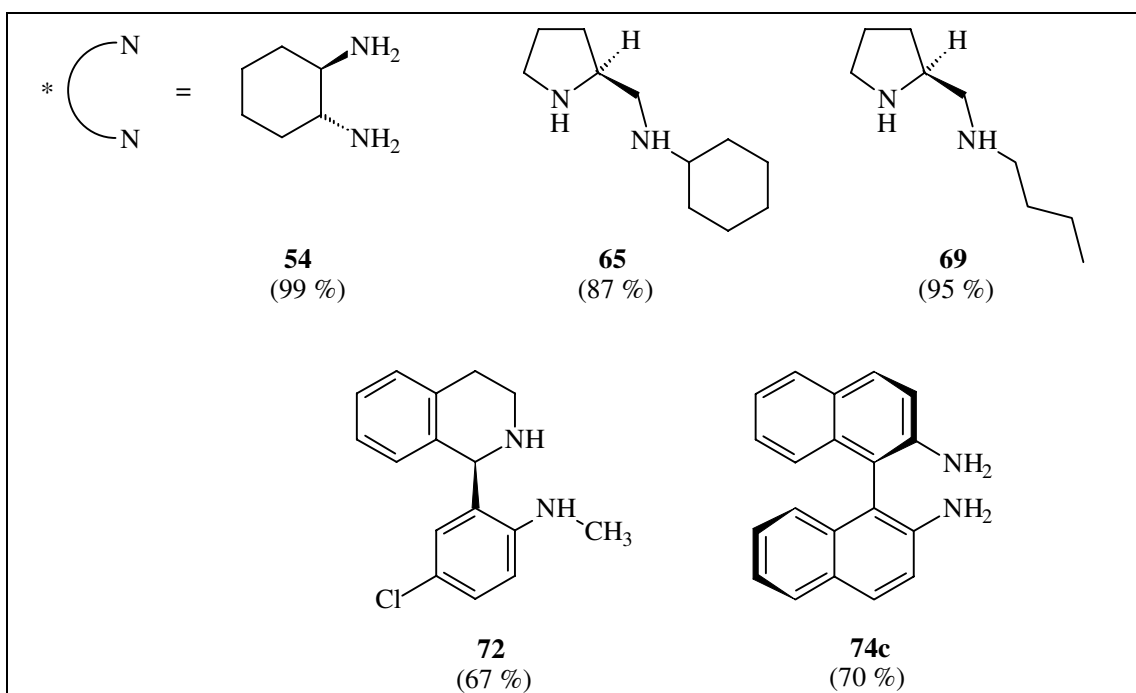
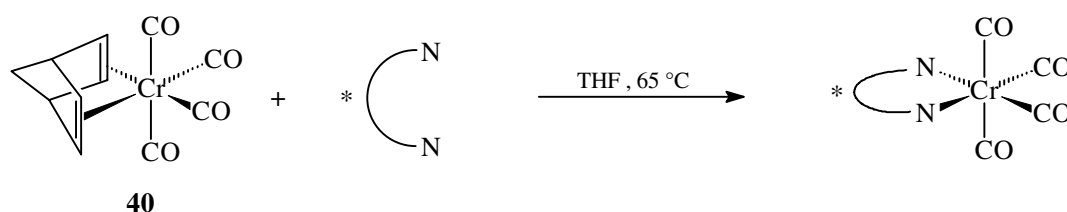
Wie schon zuvor beobachtet, steuert die Menthylgruppe nur sehr schwach. Die zwei Chiralitätszentren im Cyclohexylring könnten entgegengesetzt dirigierend wirken (mismatched), und zusätzlich ist im Naphthalin-Komplex **181** die chirale Information vom Tricarbonylchrom(0)-Fragment relativ weit entfernt.

Nach KÜNDIG<sup>[146]</sup> können Arenaustauschreaktion ausgehend von Tricarbonyl-(naphthalin)chrom(0) (**42**) Lewisbasen-katalysiert verlaufen. Aus Tabelle 19 ist ersichtlich, daß der Metalltransfer nur in Gegenwart koordinierender Lösungsmittel erfolgt. In Dioxan, einem sehr stark koordinierenden Solvens, kann eine Ausbeute von 81 % erreicht werden und bereits bei Temperaturen von 101 °C wird das  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragment übertragen. Wird der schwächer koordinierende Dibutylether als Lösungsmittel verwendet, so sinkt die Ausbeute auf 67 % und die zur Komplexierung notwendige Temperatur steigt auf 110 °C an. In Methylcyclohexan, einem polaren, nicht koordinierenden Kohlenwasserstoff, kann bei 101 °C keine Reaktion beobachtet werden. Wird das sehr unpolare Decan als Lösungsmittel verwendet, so tritt ab ca. 130 °C langsame Zersetzung des Tricarbonyl[(5-10)- $\eta^6$ -1-(naphthylen-2',3'-dioxy)-(2*S*)-isopropyl-(5*R*)-methylcyclohexan]chrom(0) **181** ein, ohne daß das gewünschte Produkt gebildet wird. Somit würden Intermediate wie  $(\text{Dioxan})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$  oder das bereits von WERNER<sup>[47]</sup> isolierte, zweikernige  $(\text{OC})_3\text{Cr}(\text{Dioxan})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$  entstehen, und die chirale Information wäre bis zu Anlagerung des prochiralen Aromaten nicht mehr im Komplexierungsreagenz vorhanden.

### 3 Zusammenfassung

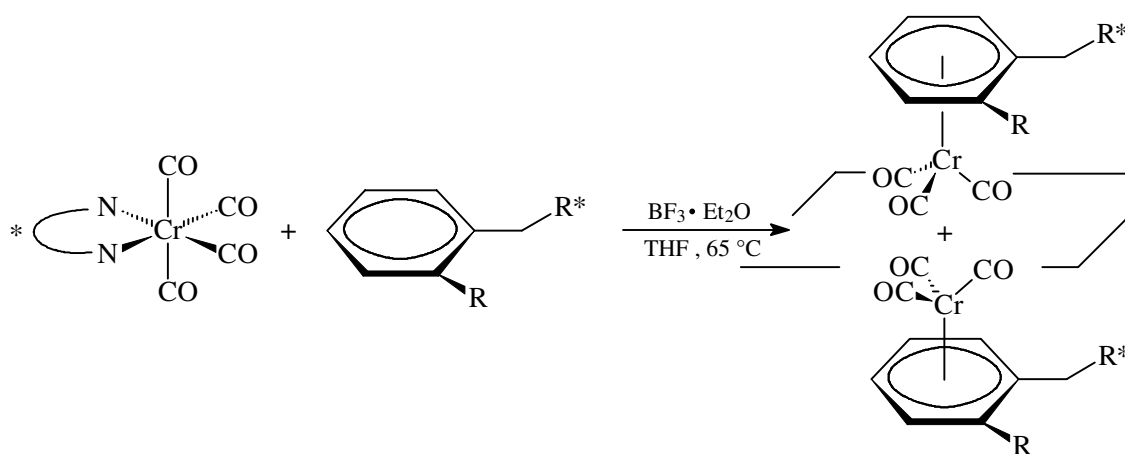
Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Vielzahl chiraler Chrom(0)-Komplexe unterschiedlichster Art erstmals dargestellt und hinsichtlich ihrer chemischen Reaktivität untersucht. Chirale Chromaren-Komplexe konnten sowohl mit zentrischer Chiralität in einer Seitenkette, als auch planar chiralen Typs erhalten werden, der aus dem Verlust der  $\sigma$ -Symmetrieebene des aromatischen Systems in diesen Komplexen resultiert. Besonders Tetracarbonylchrom(0)-Komplexe mit chiralen, zweizähligen *N*-, *P*- oder *S*-Donorliganden wurden in großer Zahl synthetisiert und charakterisiert.

In Ligandenaustauschreaktionen konnte Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0)<sup>[59]</sup> **40** als sehr effektives Reagenz zur Darstellung unterschiedlichster Chrom(0)-Komplexe etabliert werden.



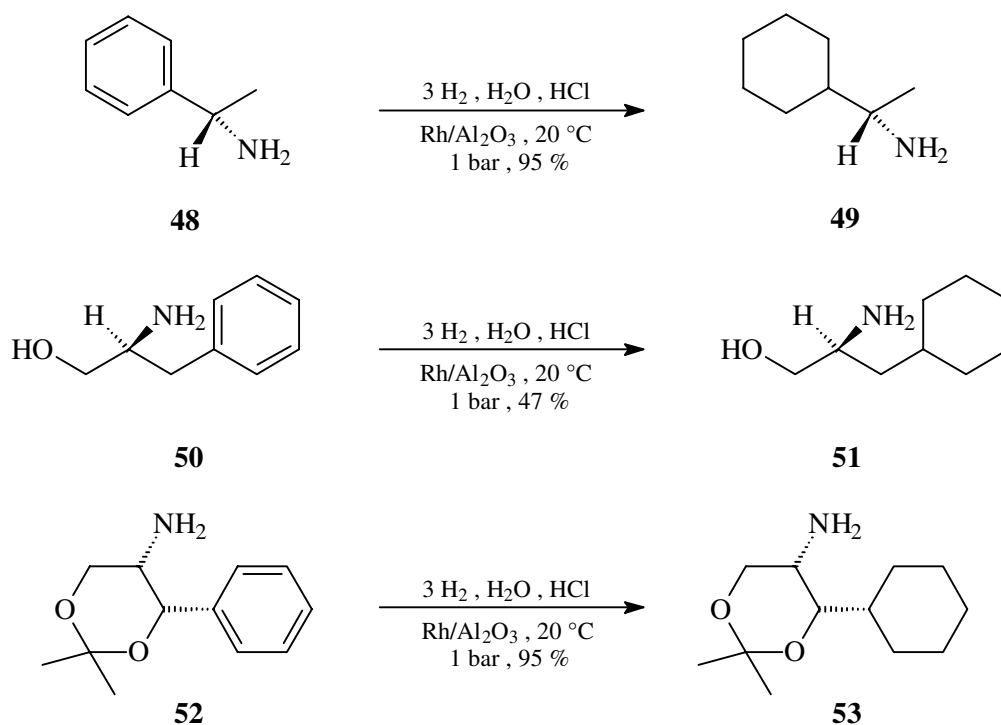
In oftmals hohen Ausbeuten und bei vergleichsweise niedriger Temperatur von 65 °C gelang die Synthese chiraler Chelatdiamintetracarbonylchrom(0)-Komplexe, ohne daß die wertvollen, optisch reinen Liganden im Überschuß eingesetzt werden mußten. Diese Methode ist der Synthese der Chelatkomplexe ausgehend von Hexacarbonylchrom(0) deutlich überlegen.<sup>[69]</sup> Durch die Anlagerung der enantiomerenreinen Liganden **65**, **69** und **72** an das Tetracarbonylchrom(0)-Fragment werden die Stickstoffatome zu Asymmetriezentren. Interessanterweise entsteht bei allen Reaktionen jeweils nur ein Diastereomer. 1,2- oder 1,3-Diamine lassen sich mit sehr guten Ausbeuten an das Metallfragment koordinieren, wohingegen geminale Diamine nur schlecht oder gar nicht zum Tetracarbonylkomplex reagieren. (*R*)-2,2'-Diamino-1,1'-binaphthyl [(*R*)-DABN] (**74c**) mit achsensymmetrischer Chiralität ist durch die Möglichkeit der Rotation um die Biphenylachse flexibel, sodaß ein 1,4-Abstand der Stickstoffatome zu einem stabilen, siebengliedrigen Chelatring führt.

Ausgehend von diesen Chelatdiamintetracarbonylchrom(0)-Komplexen konnte ein neuer Weg entwickelt werden, das Tricarbonylchrom(0)-Fragment an Aromaten anzulagern. Um stereochemische Induktionen bei der Übertragung des Metalls von einem enantiomerenreinen Diaminkomplex auf ein prochirales Aren beobachten zu können, wurden unsymmetrisch substituierte, aromatische Liganden mit chiralen Markierungen in den Seitenketten synthetisiert. NMR-spektroskopisch konnte dann das Diastereomerenverhältnis bestimmt werden.



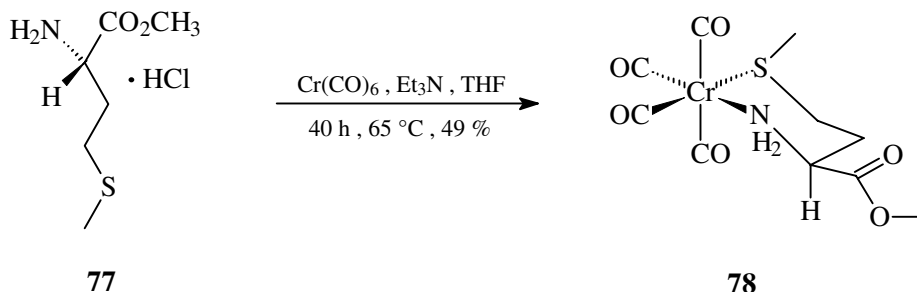
In Gegenwart von Bortrifluorid-Diethyletherat in siedendem THF gelingt der Metalltransfer vom Diamintetracarbonylchrom(0)-Komplex auf einen aromatischen Liganden. Diese Reaktionen laufen mit guten Ausbeuten und unter milderen Bedingungen ab, als die entsprechenden Komplexbildungsreaktionen ausgehend von Hexacarbonylchrom(0).<sup>[39]</sup> Ein nennenswerter Diastereomerenüberschuß war nicht zu beobachten.

Chirale Liganden zur Synthese neuer Komplexbildungsreagenzien sollten möglichst keine aromatischen Gruppen enthalten, da diese selbst zur Koordination an ein Tetracarbonylchrom(0)-Fragment befähigt sein könnten. Mit Rhodium auf Aluminiumoxid konnte ein sehr geeigneter Katalysator gefunden werden, um aromatische Gruppen der enantiomerenreinen Aminliganden zu Cyclohexylringen zu reduzieren. Diese Reaktionen verlaufen in salzsaurer, wäßriger Lösung bei 20 °C und Atmosphärendruck.



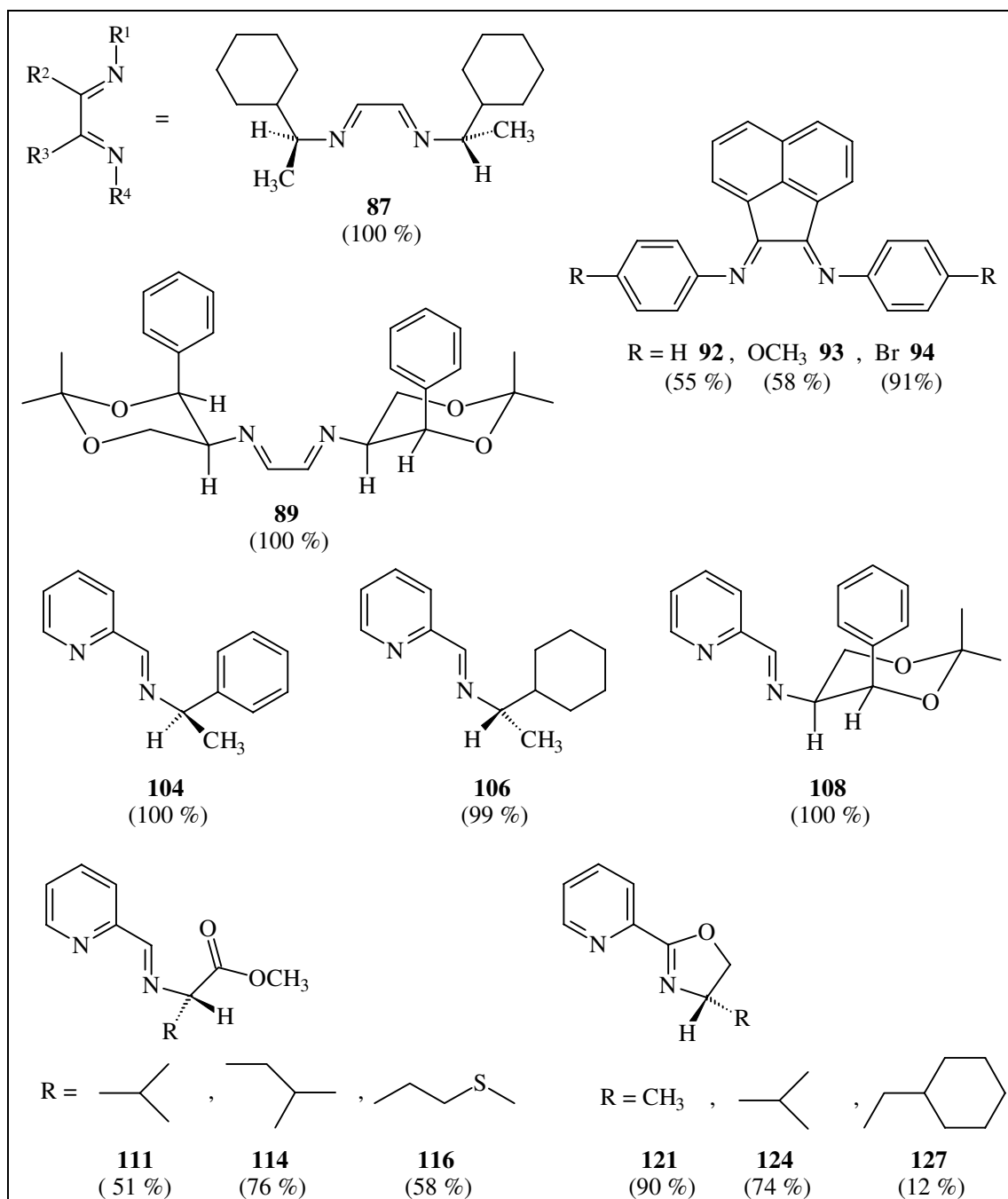
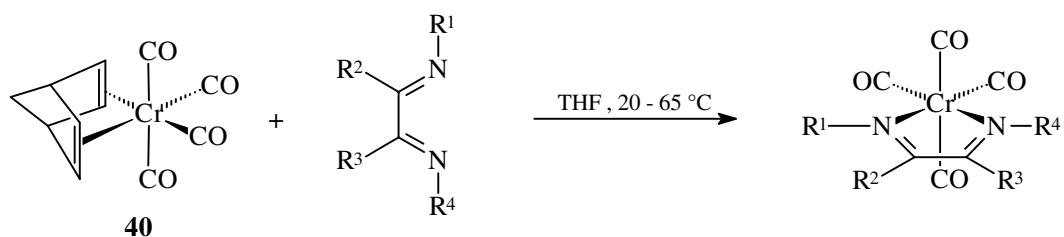
Als 1,3-*N,S*-Chelatligand konnte L-Methioninmethylester (**77**) erstmals an das Tetracarbonylchrom(0)-Fragment koordiniert werden. Ausgehend von dem Aminosäureesterhydrochlorid unter Zugabe von Triethylamin ließ sich Tetracarbonyl[L-methioninmethylester]chrom(0) (**78**) direkt aus Hexacarbonylchrom(0) in THF erhalten.

Tetracarbonyl[*S*-methyl-L-cysteinmethylester]chrom(0) (**81**) mit 1,2-Abstand der *N,S*-Atome konnte dagegen nicht synthetisiert werden.



Verglichen mit den Chelatdiamin-Komplexen eignet sich Tetracarbonyl[*L*-methioninmethylester]chrom(0) (**78**) wegen der schwachen Schwefel-Chrom-Bindung noch besser als Komplexierungsreagenz zur Darstellung von ( $\eta^6$ -Aren)tricarbonylchrom(0)-Komplexen. Da der freiwerdende Ligand aus dem Reaktionsgleichgewicht entfernt werden muß, ist auch hier die Zugabe stöchiometrischer Mengen Bortrifluorid-Diethyletherat vonnöten. Nennenswerte Diastereoselektivitäten waren nicht zu beobachten.

Als sehr gute Liganden für das Tetracarbonylchrom(0)-Fragment erwiesen sich Diazadiene. Diese besitzen in der *s-cis* Konfiguration für eine zweizählige Donor-Metall-Bindung geometrisch günstige *n*-Orbitale und sind über die  $\pi^*$ -Orbitale auch zur synergetischen Rückbindung mit dem Metall geeignet.<sup>[90]</sup> 1,4-Diazabutadiene (DAB),<sup>[87]</sup> Bis(arylamino)acenaphthene (Aryl-BIAN),<sup>[93]</sup> *N*-(2-Pyridinylmethyl)imine<sup>[92]</sup> und 2-(2-Pyridinyl)-2-oxazoline<sup>[97]</sup> lassen sich zu dieser Verbindungsklasse rechnen. Ausgehend von Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0) **40** konnte eine Methode entwickelt werden, alle diese Ligandentypen in zum Teil quantitativer Ausbeute in die entsprechenden, bisher unbekanntenen Tetracarbonylkomplexe zu überführen. Dieser Weg ist dem ausgehend von Hexacarbonylchrom(0) deutlich überlegen.

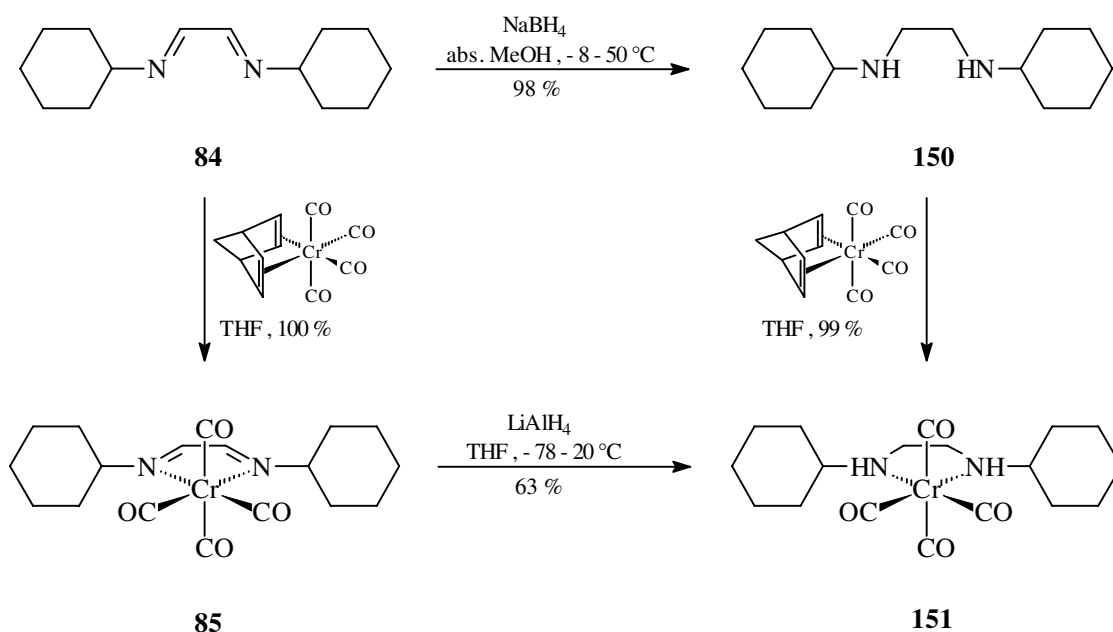


Alle aufgeführten Tetracarbonylchrom(0)-Komplexe sind nicht literaturbekannt und auch die chiralen Liganden **87**, **89** und **108** konnten im Rahmen dieser Arbeit erstmals



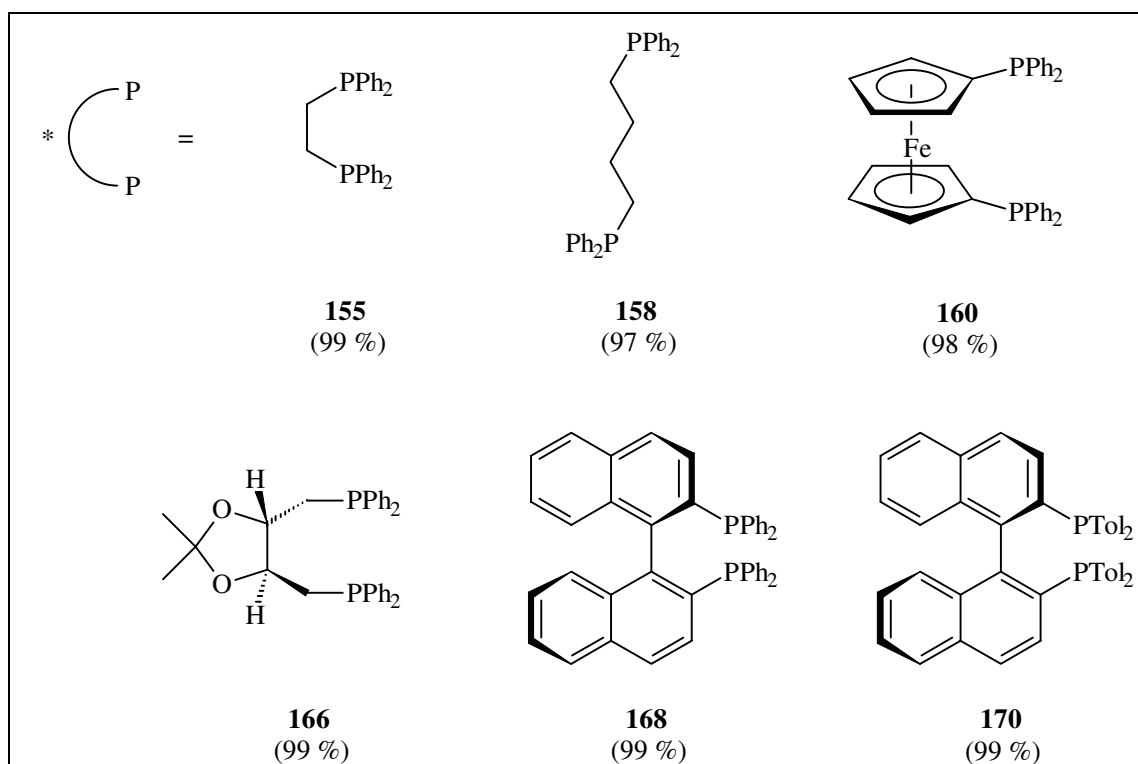
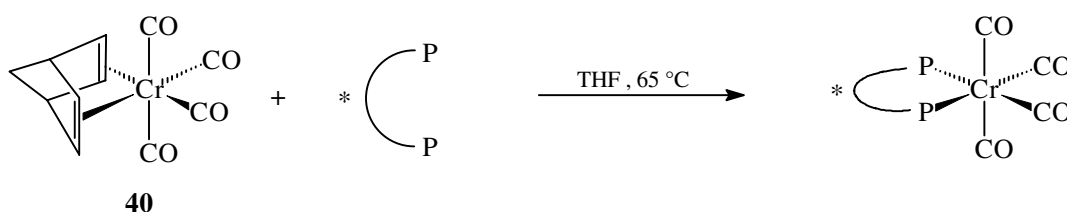
dargestellt werden. Die Verbindungen Tetracarbonyl[bis(phenylamin)acenaphthen]chrom(0) (**95**) (Ligand **92**) und Tetracarbonyl[*N*-(2-pyridinylmethyl)-*L*-methioninmethylester]chrom(0) (**117**) (Ligand **116**) wurden zusätzlich durch eine Kristallstrukturanalyse charakterisiert. In beiden Komplexen ist das Chrom(0)atom von zwei Stickstoffatomen koordiniert und nicht von einem der aromatischen Ringe. Der Schwefelarm in **117** ist nicht an das Zentralatom gebunden. Durch Kondensation optisch aktiver Amine mit Acenaphthenchinon sollte man zu chiralen Aryl-BIAN-Liganden und -Komplexen gelangen.

Die direkte Übertragung des Chrom(0)-Fragments von einem der Diazadienkomplexe auf ein Aren gelang aufgrund der starken, synergetischen Bindung zwischen Ligand und Metall bisher nicht. Über den Umweg der Reduktion des Diazadiensystems zum Chelatdiamin, die sowohl am freien Liganden, wie auch am Komplex durchführbar ist, lassen sich die Diazadientetracarbonylchrom(0)-Komplexe dennoch zur Komplexbildung aromatischer Liganden verwenden.



Ausgehend von Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0) **40** lassen sich auch zweizählige Chelatphosphantetracarbonylchrom(0)-Komplexe in hervorragenden Ausbeuten erhalten. So gelang es die literaturbekannten Komplexe DPPE-,<sup>[118]</sup> DPPB-<sup>[120]</sup> und DPPF-

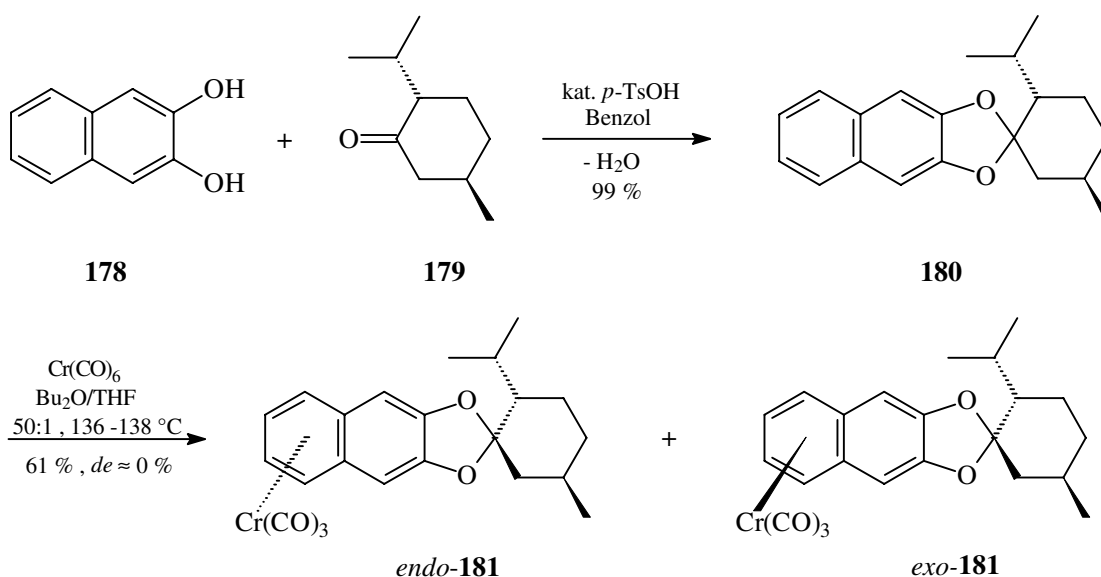
Tetracarbonylchrom(0)<sup>[121]</sup> **156** (Ligand **155**), **159** (Ligand **158**) und **161** (Ligand **160**) in nahezu quantitativer Ausbeute darzustellen. Im Vergleich zu bekannten Synthesen ausgehend von Hexacarbonylchrom(0) wurden die Ausbeuten um 25-30 % gesteigert und die Reaktionstemperaturen um 80-90 °C gesenkt. Aus den chiralen 1,4-Diphosphanliganden (*S,S*)-DIOP<sup>[130]</sup> **166**, (*R*)-BINAP<sup>[131]</sup> **168** und (*R*)-Tol-BINAP<sup>[135]</sup> **170** konnten über die oben beschriebene Methode die enantiomerenreinen, bisher nicht bekannten Tetracarbonylchrom(0)-Komplexe in sehr guten Ausbeuten synthetisiert werden. Die Verbindungen DPPF-Tetracarbonylchrom(0) **161** und (*R*)-BINAP-Tetracarbonylchrom(0) **169** wurden zusätzlich durch eine Kristallstrukturanalyse charakterisiert.



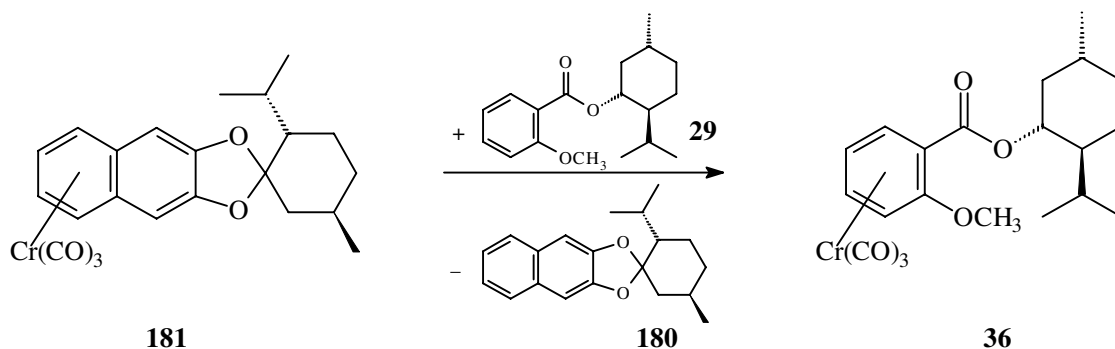
Auch hier blieben alle Versuche die neu synthetisierten Chelatphosphantetracarbonylchrom(0)-Verbindungen als Komplexierungsreagenzien zur Darstellung von Chromarenkomplexen einzusetzen ohne Erfolg. Eine Phosphor-Chrom-Bindung ist

wegen der Möglichkeit der  $\pi$ -Rückbindung stärker als eine Stickstoff-Chrom-Bindung. Milde Oxidationsmittel, die das Chrom(0) in der niedrigen Oxidationsstufe belassen müßten, könnten die P-Cr-Bindung brechen und so den Metalltransfer initiieren.

( $\eta^6$ -Naphthalin)tricarbonylchrom(0)<sup>[46]</sup> (**42**) ist zur Zeit wohl das potenteste Reagenz zur Darstellung von Arentricarbonylchrom(0)-Komplexen. Ausgehend von dieser Erkenntnis wurde ein chirales Naphthalinderivat synthetisiert und in zwei isomere Tricarbonylchrom(0)-Komplexe überführt. Diese konnten getrennt und durch eine Kristallstrukturanalyse eindeutig charakterisiert werden.



Die Übertragung des Tricarbonylchrom(0)-Fragmentes von den isomeren Tricarbonyl-[(5-10)- $\eta^6$ -1-(naphthylen-2',3'-dioxy)-(2*S*)-isopropyl-(5*R*)-methylcyclohexan]chrom(0)-Komplexen *endo*-**181** oder *exo*-**181** auf das stereochemisch markierte, unsymmetrisch substituierte Aren **29** gelang in koordinierenden Lösungsmitteln mit Ausbeuten bis zu 81 %. Ein nennenswerter Diastereomerenüberschuß konnte nicht verzeichnet werden. In nicht koordinierenden Lösungsmitteln war kein Metalltransfer zu beobachten, dagegen fand bei Temperaturen oberhalb 130 °C langsame Zersetzung des chiralen Naphthalinkomplexes statt.



Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit eröffnen eine Vielzahl von Möglichkeiten Chrom(0)-Komplexe mit unterschiedlichster Art der Chiralität zu synthetisieren. Auch wurden Methoden entwickelt, ausgehend von diesen chiralen Komplexbildungsreagenzien das Tricarbonylchrom(0)-Fragment auf aromatische Systeme zu transferieren. Die chirale Information vom Komplexbildungsreagenz auf ein prochirales Aren zu übertragen gelang bisher nicht. Ein Grund könnten Lösungsmittelleffekte sein. Alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Ligandenaustauschreaktionen gelangen nur in Anwesenheit koordinierender Solvenzien. Diese könnten über Intermediate wie  $(\text{THF})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$  dem Komplexbildungsreagenz die chirale Information nehmen, und so würde das Tricarbonylchrom(0)-Fragment unselektiv beide enantiotopen Seiten eines prochiralen Arens koordinieren. Der Einsatz enantiomerenreiner, koordinierender Kosolvenzien neben unpolaren Lösungsmitteln, wie  $(2R,5R)$ -2,5-Dimethyltetrahydrofuran oder  $(2R,3R)$ -2,3-Butandioldimethylether, könnte hier zum Erfolg führen.

## 4 Experimenteller Teil

### 4.1 Allgemeines

Alle Reaktionen mit oxidations- und hydrolyseempfindlichen Verbindungen wurden unter Argon als Schutzgas durchgeführt. Die verwendeten Apparaturen und Gefäße wurden, falls nicht anders beschrieben, durch Ausheizen im Hochvakuum von Luft- und Feuchtigkeitsresten befreit und unter Argon gesetzt. Zur Lagerung wurden alle Verbindungen in Schlenkgefäßen unter Argon und Lichtausschluß aufbewahrt.

Die verwendeten Lösungsmittel Diethylether, THF, Dioxan, Dibutylether, *tert*-Butylmethylether, Benzol, Toluol und Xylol wurden über Natrium bzw. Na/K-Legierung bis zur Blaufärbung zugesetzten Benzophenons unter Rückfluß erhitzt und abdestilliert. Ethanol wurde über Natrium, Methanol über Magnesiumspänen und Pentan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan sowie Dichlormethan über Calciumhydrid getrocknet und unter Argon abdestilliert.

Säulenchromatographische Trennungen und wäßrige Aufarbeitungen wurden mit Lösungsmitteln durchgeführt, die mittels eines durchgeleiteten Argonstroms von Luftsauerstoff befreit worden waren.

Flüssige Amine wurden über Kaliumhydroxid getrocknet, unter Argon abdestilliert und unter Licht- und Luftausschluß gelagert. Die anderen Ausgangsverbindungen wurden wie kommerziell erhältlich eingesetzt oder nach den angegebenen Literaturvorschriften dargestellt. Zur Flashchromatographie<sup>[147]</sup> wurde Kieselgel der Firma J. T. Baker mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 40 µm als stationäre Phase verwendet. Für die Trennung metallorganischer Verbindungen wurde das Kieselgel 24 h im Hochvakuum ausgeheizt und unter Argonatmosphäre gesetzt.

Analytische Dünnschichtchromatographie wurde mit Fertigfolien vom Typ 60F-254 der Firma Merck durchgeführt. Die Anfärbung erfolgte, soweit nötig, mit Vanillin-, Ninhydrin- oder Cer-Tauchreagenz.

Analytische Methoden:

*Infrarot-Spektren* wurden als kapillarer Film, KBr-Preßling oder in Chloroform gelöst mit den Spektrometern ISS 25 der Firma Bruker, FT 580 und FT 1710 der Firma Perkin-Elmer aufgenommen. Die Wellenzahl charakteristischer Absorptionen ist in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben und die Signale gemäß ihrer Intensität in stark (s), mittel (m), schwach (w) und breit (br) unterschieden.

$^1\text{H-NMR-Spektren}$  wurden mit den Geräten WP 80 (80.1 MHz), WP 200 (200.1 MHz) und AM 400 (400.1 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 innerer Standard. Die Signalmultiplizitäten werden wie folgt abgekürzt: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplet, q = Quartett, m = Multipl. Verbreiterte Signale werden mit br gekennzeichnet.

$^{13}\text{C-NMR-Spektren}$  wurden mit den Geräten WP 200 (50.3 MHz) und AM 400 (100.6 MHz) der Firma Bruker aufgenommen. Als innerer Standard diente TMS oder die jeweiligen Lösungsmittelsignale. Die Signalmultiplizitäten wurden durch APT-Experimente oder durch Anwendung der DEPT-Pulsfolge bestimmt. Zur Zuordnung der Signale sind die Verbindungen mit numerierten C-Atomen angegeben.

$^{31}\text{P-NMR-Spektren}$  wurden  $^1\text{H}$ -entkoppelt mit den Geräten WP 200 (81.3 MHz) und AM 400 (161.9 MHz) der Firma Bruker aufgenommen. Als externer Standard diente 85 %ige Phosphorsäure.

$[\text{D}_6]$ -Aceton wurde über Molsieben ( $3\text{\AA}$ ) getrocknet,  $[\text{D}_8]$ -THF und  $[\text{D}_6]$ -Benzol über Na/K-Legierung, und  $\text{CDCl}_3$  wurde ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt.

*Massenspektren, FAB-Massenspektren und hochaufgelöste Massenspektren (HRMS)* wurden mit den Geräten AM 400 der Firma Finnigan und VG-Autospec der Firma Fisons gemessen. Die Untersuchungen erfolgten unter fraktionierter Verdampfung der Substanzen bei angegebenem Ionisierungspotential sowie angegebener Temperatur. Die relativen Intensitäten beziehen sich auf den mit 100 % angegebenen Basispeak. FAB (Fast Atom Bombardment) Massenspektren wurden mit *ortho*-Nitrobenzylalkohol als Matrix und Cäsium als Ionenquelle am VG-Autospec durchgeführt.

*Elementaranalysen* wurden mit einem CHN-Rapid der Firma Haraeus mit Acetanilid als Standard gemessen.

Die *optische Rotation* chiraler Substanzen wurden mit dem Polarimeter 241 der Firma Perkin-Elmer bestimmt. Die Konzentrationen der Lösungen und die verwendeten Wellenlängen sind jeweils angegeben.

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

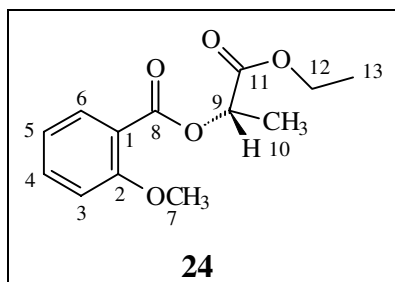
## **4.2 Darstellung stereochemisch markierter aromatischer Ligandensysteme**

### **4.2.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung substituierter Benzoessäureester (AAV 1)**

1 Äq. substituierte Benzoessäure wird mit 1.5 Äq. Thionylchlorid unter Feuchtigkeitsausschluß so lange zum Sieden erhitzt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Nun kondensiert man das überschüssige Thionylchlorid bei 40 °C im Vakuum (0.1 mbar) vom entstandenen Säurechlorid ab, welches ohne weitere Aufarbeitung im folgenden Schritt eingesetzt wird.

1 Äq. des enantiomerenreinen Alkohols und 1.5 Äq. wasserfreies Pyridin werden in wasserfreiem Diethylether bei 0 °C gerührt und tropfenweise mit dem Säurechlorid, gelöst in Diethylether, versetzt (exotherme Reaktion). Man läßt das Reaktionsgemisch auf 20 °C erwärmen und erhitzt noch weitere 48 h zum Sieden. Anschließend gibt man die Mischung in Eiswasser und säuert die Lösung mit 1N Salzsäure an. Die Suspension wird viermal mit je 50 ml Diethylether ausgeschüttelt und die vereinigten, organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Zum Abtrennen des als Nebenprodukt entstandenen Anhydrids wird das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt.

#### 4.2.2 (1S)-1-Ethoxycarbonyl-ethyl-2-methoxybenzoat (24)

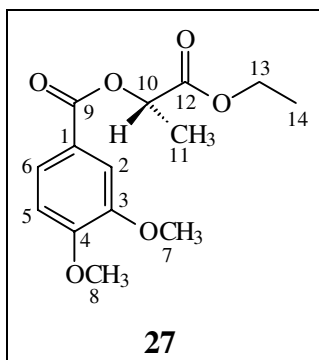


AAV 1, 15.2 g (100 mmol) 2-Methoxybenzoesäure (**21**), 11 ml (17.8 g, 150 mmol) Thionylchlorid ergeben 17.1 g (100 mmol) 2-Methoxybenzoesäurechlorid (**22**). 9.75 ml (11.8 g, 100 mmol) (*S*)-2-Hydroxypropansäureethylester (**23**) und 11.6 ml (150 mmol) Pyridin in 100 ml Diethylether, **22** in 50 ml Diethylether. Säulenchromatographische Reinigung (Diethylether/Petrolether 1:1, Länge 20 cm, Ø 5 cm, SiO<sub>2</sub>). 20.5 g (80 mmol, 80 %) (1*S*)-1-Ethoxycarbonyl-ethyl-2-methoxybenzoat (**24**) als klares, farbloses Öl.

IR (Kap. Film):  $\tilde{\nu}$  = 3076 cm<sup>-1</sup> (w), 2984 (m), 2940 (m), 2908 (m), 2840 (m, OCH<sub>3</sub>), 1732 (s, br, Ester C=O), 1600 (s), 1544 (m), 1492 (s), 1464 (s), 1436 (m), 1380 (m), 1348 (m), 1284 (s), 1252 (s), 1204 (s), 1164 (m), 1128 (s), 1096 (s), 1076 (s), 1048 (s), 1020 (s), 856 (m), 756 (s), 708 (m), 660 (m). - <sup>1</sup>H-NMR (200.1 MHz, [D<sub>6</sub>]-Aceton):  $\delta$  = 1.25 (t, 3H, 13-H, <sup>3</sup>J<sub>13,12</sub> = 6.6 Hz), 1.56 (d, 3H, 10-H, <sup>3</sup>J<sub>10,9</sub> = 7 Hz), 3.88 (s, 3H, 7-H), 4.2 (2q, 2H, 12-H), 5.2 (q, 1H, 9-H), 6.98-7.83 (ABCD-System, 4H, 3-H, 4-H, 5-H, 6-H). - <sup>13</sup>C-NMR (50.3 MHz, [D<sub>6</sub>]-Aceton, APT):  $\delta$  = 14.4 (-, C-13), 17.2 (-, C-10), 56.2 (-, C-7), 61.5 (+, C-12), 69.6 (-, C-9), 113.3 (-, C-3 o. C-4 o. C-5 o. C-6), 120.7 (+, C-1), 120.8 (-, C-3 o. C-4 o. C-5 o. C-6), 132.1 (-, C-3 o. C-4 o. C-5 o. C-6), 134.5 (-, C-3 o. C-4 o. C-5 o. C-6), 160.0 (+, C-2), 165.6 (+, C-11), 171.3 (+, C-8). - MS (70 eV, 25 °C): *m/z* (%) = 253 (1) [M<sup>+</sup>+1], 252 (6) [M<sup>+</sup>], 207 (2), 136 (10), 135 (100) [M<sup>+</sup>-Ethyllactat], 120 (3), 106 (7), 92 (10), 77 (22). - HRMS (C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>): ber. 252.0998; gef. 252.0998. - C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub> (252.26): ber. C 61.90, H 6.39; gef. C 60.98, H 6.37. -  $[\alpha]_D^{20}$  = +3.0, (c = 1, Et<sub>2</sub>O).



### 4.2.3 (1S)-1-Ethoxycarbonyl-ethyl-3,4-dimethoxybenzoat (27)

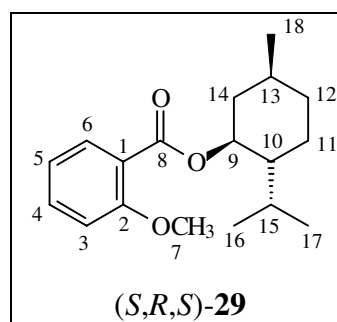
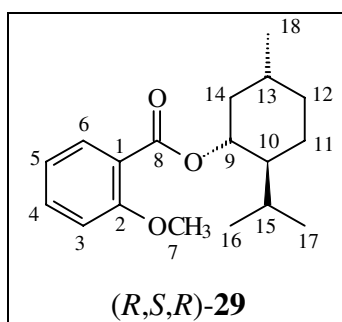


AAV 1, 3.64 g (20 mmol) 3,4-Dimethoxybenzoesäure (**25**), 3 ml (4.85 g, 40 mmol) Thionylchlorid ergeben 4.01 g (20 mmol) 3,4-Dimethoxybenzoesäurechlorid (**26**). 2.27 ml (2.36 g, 20 mmol) (*S*)-2-Hydroxypropansäureethylester (**23**) und 2.4 ml (30 mmol) Pyridin in 20 ml Diethylether, **26** in 50 ml Diethylether. Säulenchromatographische Reinigung nach Adsorption an Kieselgel (Diethylether/Petrolether 1:1, Länge 25 cm, Ø 3.5 cm, SiO<sub>2</sub>). 5.21 g (18.5 mmol, 92 %) (1*S*)-1-Ethoxycarbonyl-ethyl-3,4-dimethoxybenzoat (**27**) als cremefarbener Feststoff, Smp. 67 °C.

IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 3076 cm<sup>-1</sup> (m), 2984 (m), 2968 (m), 2940 (m), 2912 (m), 2840 (m, OCH<sub>3</sub>), 1748 (s, Ester C=O), 1712 (s, Ester C=O), 1600 (s), 1516 (s), 1464 (s), 1420 (s), 1380 (m), 1352 (m), 1272 (s), 1228 (s), 1176 (s), 1136 (s), 1112 (s), 1024 (s), 948 (m), 876 (m). - <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.28 (t, 3H, 14-H, <sup>3</sup>J<sub>14,13</sub> = 7.2 Hz), 1.62 (d, 3H, 11-H, <sup>3</sup>J<sub>11,10</sub> = 7 Hz), 3.92 (s, 3H, 7-H o. 8-H), 3.93 (s, 3H, 8-H o. 7-H), 4.2 (q, 2H, 13-H, <sup>3</sup>J<sub>13,14</sub> = 7.2 Hz), 5.3 (q, 1H, 10-H, <sup>3</sup>J<sub>10,11</sub> = 7 Hz), 6.9 (d, 1H, 5-H, <sup>3</sup>J<sub>5,6</sub> = 8.6 Hz), 7.6 (d, 1H, 2-H, <sup>4</sup>J<sub>2,6</sub> = 1.8 Hz), 7.7 (dd, 1H, 6-H, <sup>3</sup>J<sub>6,5</sub> = 8.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>2,6</sub> = 1.8 Hz). - <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, DEPT):  $\delta$  = 14.7 (CH<sub>3</sub>, C-14), 17.6 (CH<sub>3</sub>, C-11), 56.5 (CH<sub>3</sub>, C-7 o. C-8), 56.6 (CH<sub>3</sub>, C-8 o. C-7), 61.9 (CH<sub>2</sub>, C-13), 69.6 (CH, C-10), 110.8 (CH, C-2 o. C-5 o. C-6), 112.7 (CH, C-2 o. C-5 o. C-6), 122.5 (C<sub>q</sub>, C-1), 124.6 (CH, C-2 o. C-5 o. C-6), 149.2 (C<sub>q</sub>, C-3 o. C-4), 153.8 (C<sub>q</sub>, C-3 o. C-4), 166.3 (C<sub>q</sub>, C-12), 171.5 (C<sub>q</sub>, C-9). - MS (70 eV, 60 °C):  $m/z$  (%) = 283 (5) [M<sup>+</sup>+1], 282 (29) [M<sup>+</sup>], 237 (3), 210 (2), 166 (11), 165 (100) [M<sup>+</sup>-Ethyllactat], 149 (2), 137 (5), 122 (3),

107 (3), 91 (5), 79 (5), 77 (5). - HRMS (C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>): ber. 281.110339; gef. 281.110474. - C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub> (282.29): ber. C 59.57, H 6.43; gef. C 59.15, H 6.41. -  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +22.6$ , (c = 1, Et<sub>2</sub>O).

**4.2.4 (1*R*)-2-Methoxybenzoesäure-(2*S*)-isopropyl-(5*R*)-methylcyclohexylester (*R,S,R*)-(29)<sup>[56]</sup> und (1*S*)-2-Methoxybenzoesäure-(2*R*)-isopropyl-(5*S*)-methylcyclohexylester (*S,R,S*)-(29)**



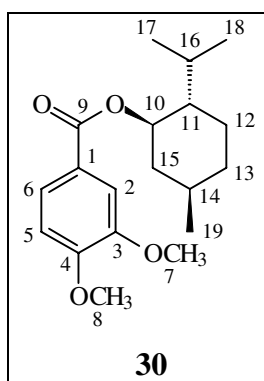
**AAV 1**, 3.04 g (20 mmol) 2-Methoxybenzoesäure (**21**), 2.2 ml (3.64 g, 30 mmol) Thionylchlorid ergeben 3.41 g (20 mmol) 2-Methoxybenzoesäurechlorid (**22**). 3.12 g (20 mmol) (-)-Menthol (-)-(**28**) und 2.4 ml (30 mmol) Pyridin in 20 ml Diethylether, **22** in 15 ml Diethylether. Säulenchromatographische Reinigung (Diethylether/Petrolether 1:2, Länge 30 cm, Ø 3.5 cm, SiO<sub>2</sub>). 5.45 g (18.8 mmol, 94 %) (1*R*)-2-Methoxybenzoesäure-(2*S*)-isopropyl-(5*R*)-methylcyclohexylester (*R,S,R*)-(**29**) als farbloser, in langen Nadeln kristallisierender Feststoff, Smp. 42 °C.

Das Enantiomer (*S,R,S*)-(**29**) wird aus (+)-Menthol (+)-(**28**) und 2-Methoxybenzoesäure (**21**) gewonnen.

IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu} = 3028 \text{ cm}^{-1}$  (w), 2952 (s), 2916 (s), 2864 (m), 1728 (s, Ester C=O), 1596 (s), 1492 (s), 1452 (s), 1384 (m), 1368 (m), 1332 (m), 1280 (s), 1256 (s), 1180 (m), 1164 (m), 1136 (m), 1084 (s, C-O), 1016 (s), 960 (m), 756 (s), 712 (m), 660 (m). - <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.81$  (d, 3H, 18-H, <sup>3</sup>J<sub>18,13</sub> = 7 Hz), 0.91 (d, 3H, 16-H

o. 17-H,  $^3J_{16 \text{ o. } 17,15} = 6.4 \text{ Hz}$ ), 0.92 (d, 3H, 17-H o. 16-H,  $^3J_{17 \text{ o. } 16,15} = 7 \text{ Hz}$ ), 1.10 (m, 3H), 1.52 (m, 2H), 1.71 (m, 2H), 2.12 (m, 2H), 3.88 (s, 3H, 7-H), 4.92 (ddd, 1H, 9-H,  $^3J_{9,\text{äq-}14} = 4.3 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{9,\text{ax-}14} = 10.9 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{9,10} = 10.9 \text{ Hz}$ ), 6.96-7.75 (ABCD-System, 4H, 3-H, 4-H, 5-H, 6-H). -  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , DEPT):  $\delta = 16.1$  ( $\text{CH}_3$ , C-16 o. C-17), 20.8 ( $\text{CH}_3$ , C-17 o. C-16), 21.9 ( $\text{CH}_3$ , C-18), 23.2 ( $\text{CH}_2$ , C-11), 26.0 ( $\text{CH}$ , C-15), 31.4 ( $\text{CH}$ , C-13), 34.2 ( $\text{CH}_2$ , C-12), 40.8 ( $\text{CH}_2$ , C-14), 47.1 ( $\text{CH}$ , C-10), 55.8 ( $\text{CH}_3$ , C-7), 74.5 ( $\text{CH}$ , C-9), 111.9 ( $\text{CH}$ , C-3 o. C-4 o. C-5 o. C-6), 120.0 ( $\text{CH}$ , C-3 o. C-4 o. C-5 o. C-6), 121.0 ( $\text{C}_q$ , C-1), 131.1 ( $\text{CH}$ , C-3 o. C-4 o. C-5 o. C-6), 133.0 ( $\text{CH}$ , C-3 o. C-4 o. C-5 o. C-6), 158.9 ( $\text{C}_q$ , C-2), 165.8 ( $\text{C}_q$ , C-8). - MS (70 eV, 20 °C):  $m/z$  (%) = 291 (4) [ $\text{M}^+ + 1$ ], 290 (11) [ $\text{M}^+$ ], 275 (2) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ], 235 (3), 177 (3), 154 (29), 153 (53), 152 (35), 139 (35), 138 (50), 136 (35), 135 (100) [ $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3\text{CO}^+$ ], 123 (39), 120 (18), 109 (29), 105 (32), 95 (57), 92 (34), 83 (36), 82 (37), 81 (43), 78 (42). - HRMS ( $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_3$ ): ber. 290.188195; gef. 290.188568. -  $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_3$  (290.19): ber. C 74.45, H 9.02; gef. C 74.37, H 9.06. - (*R,S,R*)-(29):  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -48$  (c = 1,  $\text{Et}_2\text{O}$ ); (*S,R,S*)-(29):  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +46.1$ , (c = 1,  $\text{Et}_2\text{O}$ ).

#### 4.2.5 (1*R*)-3,4-Dimethoxybenzoesäure-(2*S*)-isopropyl-(5*R*)-methylcyclohexylester (30)

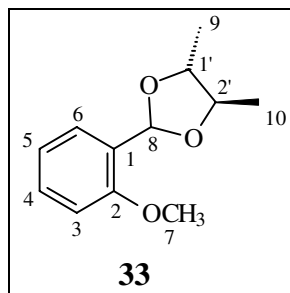


AAV 1, 3.64 g (20 mmol) 3,4-Dimethoxybenzoesäure (25), 3 ml (4.85 g, 40 mmol) Thionylchlorid ergeben 4.01 g (20 mmol) 3,4-Dimethoxybenzoesäurechlorid (26). 3.12 g (20 mmol) (–)-Menthol (28) und 2.4 ml (30 mmol) Pyridin in 20 ml Diethylether, 26 in

35 ml Diethylether. Säulenchromatographische Reinigung (Diethylether/Petrolether 2:3, Länge 25 cm, Ø 3.5 cm, SiO<sub>2</sub>). 6.08 g (19.0 mmol, 95 %) (1*R*)-3,4-Dimethoxybenzoesäure-(2*S*)-isopropyl-(5*R*)-methylcyclohexylester (**30**) als klares, farbloses Öl.

IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 3028 cm<sup>-1</sup> (w), 2960 (s), 2936 (m), 2872 (m), 1700 (s, Ester C=O), 1600 (m), 1512 (s), 1464 (s), 1420 (m), 1344 (m), 1292 (s), 1288 (s), 1228 (m), 1176 (m), 1132 (m), 1112 (m), 1024 (m), 980 (m), 964 (m), 880 (m). - <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.8 (d, 3H, 19-H, <sup>3</sup>*J*<sub>18,13</sub> = 6.8 Hz), 0.91 (d, 3H, 17-H o. 18-H, <sup>3</sup>*J*<sub>17 o. 18,16</sub> = 7 Hz), 0.92 (d, 3H, 17-H o. 18-H, <sup>3</sup>*J*<sub>17 o. 18,16</sub> = 6.5 Hz), 1.1 (m, 3H), 1.55 (m, 2H), 1.74 (m, 2H), 1.95 (m, 1H), 2.12 (m, 1H), 3.94 (s, br, 6H, 7-H, 8-H), 4.92 (ddd, 1H, 10-H, <sup>3</sup>*J*<sub>10,äq-15</sub> = 4.4 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>10,ax-15</sub> = 10.8 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>10,11</sub> = 10.8 Hz), 6.9 (d, 1H, 5-H, <sup>3</sup>*J*<sub>5,6</sub> = 8.5 Hz), 7.6 (d, 1H, 2-H, <sup>4</sup>*J*<sub>2,6</sub> = 1.9 Hz), 7.7 (dd, 1H, 6-H, <sup>3</sup>*J*<sub>6,5</sub> = 8.5 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>2,6</sub> = 1.9 Hz). - <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, DEPT):  $\delta$  = 16.7 (CH<sub>3</sub>, C-17 o. C-18), 20.7 (CH<sub>3</sub>, C-17 o. C-18), 22.1 (CH<sub>3</sub>, C-19), 23.8 (CH<sub>2</sub>, C-12), 26.6 (CH, C-16), 31.5 (CH, C-14), 34.4 (CH<sub>2</sub>, C-13), 41.1 (CH<sub>2</sub>, C-15), 47.3 (CH, C-11), 56.0 (CH<sub>3</sub>, C-7 o. C-8), 56.01 (CH<sub>3</sub>, C-7 o. C-8), 74.6 (CH, C-10), 110.2 (CH, C-2 o. C-5 o. C-6), 112.1 (CH, C-2 o. C-5 o. C-6), 123.44 (C<sub>q</sub>, C-1), 123.46 (CH, C-2 o. C-5 o. C-6), 148.6 (C<sub>q</sub>, C-3 o. C-4), 152.8 (C<sub>q</sub>, C-3 o. C-4), 165.9 (C<sub>q</sub>, C-9). - MS (70 eV, 70 °C): *m/z* (%) = 320 (3) [M<sup>+</sup>], 319 (9) [M<sup>+</sup>-1], 183 (13), 182 (100) [C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H<sup>+</sup>], 165 (27), 138 (13), 123 (13), 109 (5), 95 (31), 81 (27), 71 (28). - HRMS (C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>): ber. 320.198760; gef. 320.198792. - C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub> (320.43): ber. C 71.22, H 8.81; gef. C 71.48, H 9.10. -  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -72.9$ , (c = 1, Et<sub>2</sub>O).

#### 4.2.6 1-[(1'*R*,2'*R*)-1',2'-Dimethylethyldioxy]methyl-2-methoxybenzol (**33**)



7.49 g (55.0 mmol) 2-Methoxybenzaldehyd (**31**), 5 ml (55.0 mmol) (2*R*,3*R*)-Butan-2,3-diol (**32**) und 70 mg (0.4 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure werden in 20 ml Benzol gelöst. Die Lösung wird 6 Tage unter Rückfluß am Wasserabscheider erhitzt. Danach kühlt man das Reaktionsgemisch ab, wäscht zweimal mit je 20 ml 0.1 N Natronlauge, dann mit 50 ml Wasser und trocknet die organische Phase über Kaliumcarbonat. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum bleibt ein rot-braunes Öl zurück. Die säulenchromatographische Reinigung (Diethylether/Petrolether 1:2, Länge 20 cm, Ø 5 cm, SiO<sub>2</sub>) ergibt 8.02 g (38.5 mmol, 70 %) 1-[(1'*R*,2'*R*)-1',2'-Dimethylethyldioxy]methyl-2-methoxybenzol (**33**) als klares, farbloses Öl.

IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 3061 cm<sup>-1</sup> (w), 3000 (m), 2972 (m), 2932 (m), 2884 (m), 2840 (w), 1604 (m), 1492 (m), 1464 (m), 1380 (m), 1284 (m), 1244 (s), 1088 (s, Acetal C-O), 1048 (m, Acetal C-O), 980 (m, Acetal C-O), 940 (w), 908 (w). - <sup>1</sup>H-NMR (200.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.32 (2d, 3H, 9-H o. 10-H, <sup>3</sup>J<sub>9,1'</sub> = 5.4 Hz), 1.38 (2d, 3H, 10-H o. 9-H, <sup>3</sup>J<sub>10,2'</sub> = 5.4 Hz), 3.79 (m, 2H, 1'-H, 2'-H), 3.86 (s, 3H, 7-H), 6.32 (s, 1H, 8-H), 6.86-7.57 (ABCD-System, 4H, 3-H, 4-H, 5-H, 6-H). - <sup>13</sup>C-NMR (50.3 MHz, [D<sub>6</sub>]-Aceton, APT):  $\delta$  = 17.0 (-, C-9 o. C-10), 17.4 (-, C-10 o. C-9), 55.7 (-, C-7), 78.8 (-, C-1' o. C-2'), 80.7 (-, C-2' o. C-1'), 98.2 (-, C-8), 111.5 (-, C-3 o. C-4 o. C-5 o. C-6), 120.9 (-, C-3 o. C-4 o. C-5 o. C-6), 127.95 (-, C-3 o. C-4 o. C-5 o. C-6), 127.96 (+, C-1), 130.8 (-, C-3 o. C-4 o. C-5 o. C-6), 158.6 (+, C-2). - MS (70 eV, 25 °C): *m/z* (%) = 209 (3) [M<sup>+</sup>+1], 208 (62) [M<sup>+</sup>], 193 (4), 177 (17) [M<sup>+</sup>-OCH<sub>3</sub>], 135 (100) [M<sup>+</sup>-Acetal+O], 121 (26), 119 (27), 108 (81), 92 (33), 91 (69), 77 (71). - HRMS (C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>): ber. 208.1099;

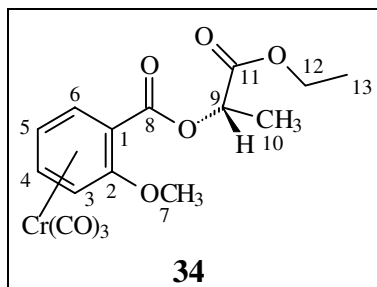
gef. 208.1100. - C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> (320.43): ber. C 69.21, H 7.74; gef. C 69.67, H 7.60. -  $[\alpha]_D^{20} = -12.2$ , (c = 1, Et<sub>2</sub>O).

### **4.3 Darstellung von ( $\eta^6$ -Aren)tricarbonylchrom(0)-Komplexen stereochemisch markierter aromatischer Ligandensysteme mit Hexacarbonylchrom(0)**

#### **4.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung von ( $\eta^6$ -Aren)-tricarbonylchrom(0)-Komplexen mit Hexacarbonylchrom(0) (AAV 2)**

1 Äq. Aren und 1.1 Äq. Hexacarbonylchrom(0) werden mit Dibutylether und THF (Verhältnis 10:1, Sdp. 117-120 °C) vermischt. Die Reaktionslösung wird nun so lange unter Rückfluß erhitzt, bis kein unkomplexiertes Aren mehr vorhanden ist (DC-Kontrolle) oder bis sich die Lösung grün verfärbt. Ist die Lösung bereits grün gefärbt, aber noch viel nicht komplexiertes Aren vorhanden, so werden die Cr-(III)-Verunreinigungen durch eine Säulenfiltration abgetrennt und die Reaktion wird erneut begonnen. Nach dem Abkühlen der Mischung werden die Lösungsmittel abkondensiert und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt.

### 4.3.2 Tricarbonyl[ $\eta^6$ -(1*S*)-1-ethoxycarbonylethyl-2-methoxybenzoat]-chrom(0) (**34**)

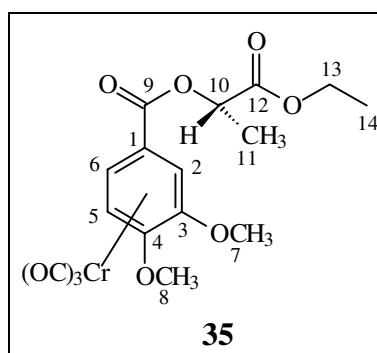


**AAV 2**, 1.0 g (3.9 mmol) (1*S*)-1-Ethoxycarbonylethyl-2-methoxybenzoat (**24**) und 1.0 g (4.5 mmol) Hexacarbonylchrom(0) in 100 ml Dibutylether und 10 ml THF. Die farblose Lösung wird 36 h unter Rückfluß erhitzt, wobei sich eine braune Suspension bildet. Säulenchromatographische Reinigung (Diethylether/Petrolether 1:4 → 1:1, Länge 30 cm, Ø 2.5 cm, SiO<sub>2</sub>). Die diastereomeren Tricarbonyl[ $\eta^6$ -(1*S*)-1-ethoxycarbonylethyl-2-methoxybenzoat]chrom(0)-Komplexe **34** fallen als zähes, orange-rotes Öl in einer Menge von 720 mg [1.86 mmol, 48 %, *de* ≈ 14 % (NMR)] an.

IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 3098 cm<sup>-1</sup> (w), 2960 (w), 2936 (w), 1980 (s, CO), 1912 (s, br, CO), 1728 (m, br, Ester-C=O), 1524 (w), 1464 (m), 1416 (w), 1288 (m), 1228 (m), 1180 (m), 1096 (m), 1012 (m), 624 (m). - <sup>1</sup>H-NMR (200.1 MHz, [D<sub>6</sub>]-Aceton):  $\delta$  = 1.22 (2t, 3H, 13-H, <sup>3</sup>*J*<sub>13,12</sub> = 6.8 Hz), 1.53 (2d, 3H, 10-H, <sup>3</sup>*J*<sub>10,9</sub> = 7 Hz), 3.85 (2s, 3H, 7-H), 4.22 (4q, 2H, 12-H), 5.11-6.44 (ABCD-System, 4H, 3-H, 4-H, 5-H, 6-H), 5.17 (q, 1H, 9-H). Der Signalsatz ist verdoppelt, da Diastereomere vorliegen. - <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, [D<sub>6</sub>]-Aceton, APT):  $\delta$  = 14.3 + 14.4 (–, C-13), 17.1 + 17.2 (–, C-10), 56.85 + 56.86 (–, C-7), 61.7 + 61.8 (+, C-12), 70.3 + 70.4 (–, C 9), 75.4 + 75.6 (–, C-3 o. C-4 o. C-5 o. C-6), 83.2 + 83.5 (+, C-1), 85.6 + 85.7 (–, C-3 o. C-4 o. C-5 o. C-6), 97.9 + 98.0 (–, C-3 o. C-4 o. C-5 o. C-6), 98.9 + 99.1 (–, C-3 o. C-4 o. C-5 o. C-6), 145.6 + 145.8 (+, C-2), 164.0 + 164.1 (+, C-11), 170.8 + 170.9 (+, C-8), 232.8 + 232.9 (+, CO). Der Signalsatz ist verdoppelt, da Diastereomere vorliegen. - MS (70 eV, 160 °C): *m/z* (%) = 389 (2) [M<sup>+</sup>+1], 388 (4) [M<sup>+</sup>], 387 (1) [M<sup>+</sup>–1], 331 (1) [M<sup>+</sup>–2CO–1], 304 (3) [M<sup>+</sup>–3CO], 303

(7)  $[M^+-3CO-1]$ , 252 (24)  $[M^+-3CO-Cr]$ , 207 (8), 160 (35), 136 (50), 135 (100)  $[M^+-Cr-3CO-Ethyllactat]$ , 134 (60), 120 (14), 105 (47), 92 (54), 77 (63).

### 4.3.3 Tricarbonyl $[\eta^6-(1S)-1$ -ethoxycarbonylethyl-3,4-dimethoxybenzoat]chrom(0) (**35**)



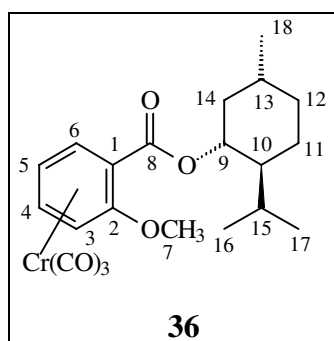
**AAV 2**, 282 mg (1.0 mmol) (1*S*)-1-Ethoxycarbonylethyl-3,4-dimethoxybenzoat (**27**) und 300 mg (1.36 mmol) Hexacarbonylchrom(0) in 75 ml Dibutylether und 8 ml THF. Die farblose Lösung wird 26 h unter Rückfluß erhitzt, wobei sich eine gelbe Suspension bildet. Säulenchromatographische Reinigung (Diethylether/Petrolether 1:3 → 1:1, Länge 40 cm, Ø 2 cm, SiO<sub>2</sub>). Die diastereomeren Tricarbonyl $[\eta^6-(1S)-1$ -ethoxycarbonylethyl-3,4-dimethoxybenzoat]chrom(0)-Komplexe **35** fallen als zähes, oranges Öl in einer Menge von 180 mg [0.43 mmol, 43 %, *de* ≈ 7 % (NMR)] an.

IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 3040 cm<sup>-1</sup> (w), 2984 (w), 2940 (w), 1976 (s, CO), 1904 (s, br, CO), 1724 (m, br, Ester-C=O), 1540 (w), 1512 (w), 1488 (m), 1384 (w), 1312 (w), 1264 (s), 1222 (m), 1196 (m), 1180 (m), 1108 (m), 1016 (w). - <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, [D<sub>6</sub>]-Aceton):  $\delta$  = 1.25 (t, 3H, 14-H, <sup>3</sup>*J*<sub>14,13</sub> = 7.1 Hz), 1.55 (2d, 3H, 11-H, <sup>3</sup>*J*<sub>11,10</sub> = 7 Hz), 3.88 (4s, 6H, 7-H u. 8-H), 4.2 (2q, 2H, 13-H, <sup>3</sup>*J*<sub>13,14</sub> = 7.1 Hz), 5.2 (2q, 1H, 10-H, <sup>3</sup>*J*<sub>10,11</sub> = 7 Hz), 5.8 (2d, 1H, 5-H o. 6-H, <sup>3</sup>*J*<sub>5,6</sub> = 6.6 Hz), 6.15 (2d, 1H, 6-H o. 5-H, <sup>3</sup>*J*<sub>5,6</sub> = 6.6 Hz), 6.24 (s, br, 1H, 2-H). Der Signalsatz ist verdoppelt, da Diastereomere vorliegen. - <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, [D<sub>6</sub>]-Aceton, DEPT):  $\delta$  = 14.29 + 14.30 (CH<sub>3</sub>, C-14), 16.05 + 16.08 (CH<sub>3</sub>, C-11), 56.13 + 56.18 (CH<sub>3</sub>, C-7 o. C-8), 56.98 + 57.03 (CH<sub>3</sub>, C-7 o. C-8),



60.82 + 60.84 (CH<sub>2</sub>, C-13), 69.64 + 69.76 (CH, C-10), 75.63 + 75.89 (CH, C-2 o. C-5 o. C-6), 80.36 + 80.92 (CH, C-2 o. C-5 o. C-6), 83.84 + 83.85 (C<sub>q</sub>, C-1), 90.91 + 91.06 (CH, C-2 o. C-5 o. C-6), 130.21 + 130.40 (C<sub>q</sub>, C-3 o. C-4), 137.18 + 137.24 (C<sub>q</sub>, C-3 o. C-4), 164.26 + 164.31 (C<sub>q</sub>, C-12), 169.53 + 169.54 (C<sub>q</sub>, C-9), 232.07 + 232.09 (C<sub>q</sub>, CO). Der Signalsatz ist verdoppelt, da Diastereomere vorliegen. - MS (70 eV, 90 °C): *m/z* (%) = 418 (1) [M<sup>+</sup>], 334 (3) [M<sup>+</sup>-3CO], 306 (2), 283 (4), 282 (27) [M<sup>+</sup>-3CO-Cr], 278 (4), 237 (3), 219 (4), 166 (9), 165 (100) [M<sup>+</sup>-Cr-3CO-Ethyllactat], 137 (5), 122 (3), 107 (3), 92 (3), 79 (6), 52 (3) [<sup>52</sup>Cr]. - HRMS (C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>CrO<sub>9</sub>): ber. 418.035592; gef. 418.035126.

#### 4.3.4 Tricarbonyl[η<sup>6</sup>-(1*R*)-2-methoxybenzoesäure-(2*S*)-isopropyl-(5*R*)-methylcyclohexylester]chrom(0) (**36**)



**AAV 2**, 650 mg (2.42 mmol) (1*R*)-2-Methoxybenzoesäure-(2*S*)-isopropyl-(5*R*)-methylcyclohexylester (**29**) und 600 mg (2.73 mmol) Hexacarbonylchrom(0) in 60 ml Dibutylether und 6 ml THF. Die farblose Lösung wird 43 h unter Rückfluß erhitzt, wobei sich eine orange Suspension bildet. Säulenchromatographische Reinigung (Diethylether/Petrolether 1:2 → 1:1, Länge 35 cm, Ø 3.5 cm, SiO<sub>2</sub>). Die diastereomeren Tricarbonyl[η<sup>6</sup>-(1*R*)-2-methoxybenzoesäure-(2*S*)-isopropyl-(5*R*)-methylcyclohexylester]-chrom(0)-Komplexe **36** fallen als zähes, oranges Öl in einer Menge von 560 mg [1.32 mmol, 54 %, *de* ≈ 0 % (NMR)] an.

Die Trennung der diastereomeren Komplexe **36** erfolgt säulenchromatographisch nach Adsorption an Kieselgel (Diethylether/Petrolether 1:4 → 1:1, Länge 120 cm, Ø 3.5 cm,

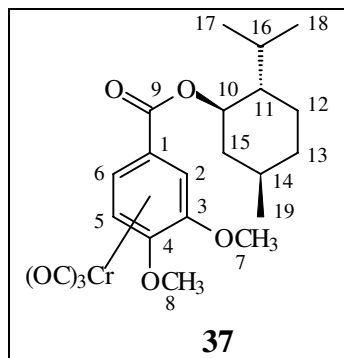
SiO<sub>2</sub>). Die diastereomeren Komplexe **36a** und **36b** fallen als orange, kristalline Feststoffe an.

Fraktion I: Diastereomer **36a**:  $R_f = 0.50$  (Diethylether/Petrolether 2:1), Smp. 140 °C (Zers.). - <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, [D<sub>6</sub>]-Aceton):  $\delta = 0.80$  (d, 3H, 18-H, <sup>3</sup> $J_{18,13} = 7$  Hz), 0.89 (m, 1H), 0.91 (d, 3H, 16-H o. 17-H, <sup>3</sup> $J_{16 \text{ o. } 17,15} = 6.4$  Hz), 0.93 (d, 3H, 17-H o. 16-H, <sup>3</sup> $J_{17 \text{ o. } 16,15} = 7$  Hz), 1.1 (m, 2H), 1.51 (m, 2H), 1.73 (m, 2H), 2.12 (m, 2H), 3.87 (s, 3H, 7-H), 4.85 (m, 1H), 5.21-6.35 (ABCD-System, 4H, 3-H, 4-H, 5-H, 6-H). - <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, [D<sub>6</sub>]-Aceton, DEPT):  $\delta = 15.37$  (CH<sub>3</sub>, C-16 o. C-17), 20.16 (CH<sub>3</sub>, C-16 o. C-17), 21.35 (CH<sub>3</sub>, C-18), 22.74 (CH<sub>2</sub>, C-11), 25.54 (CH, C-15), 31.13 (CH, C-13), 33.90 (CH<sub>2</sub>, C-12), 40.48 (CH<sub>2</sub>, C-14), 47.05 (CH, C-10), 55.77 (CH<sub>3</sub>, C-7), 74.48 (CH, C-9), 74.94 (CH, C-3 o. C-4 o. C-5 o. C-6), 84.66 (C<sub>q</sub>, C-1), 84.67 (CH, C-3 o. C-4 o. C-5 o. C-6), 97.05 (CH, C-3 o. C-4 o. C-5 o. C-6), 98.16 (CH, C-3 o. C-4 o. C-5 o. C-6), 144.69 (C<sub>q</sub>, C-2), 163.65 (C<sub>q</sub>, C-8), 231.98 (C<sub>q</sub>, CO).

Fraktion II: Diastereomer **36b**:  $R_f = 0.48$  (Diethylether/Petrolether 2:1), Smp. 143 °C (Zers.). - <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, [D<sub>6</sub>]-Aceton):  $\delta = 0.80$  (d, 3H, 18-H, <sup>3</sup> $J_{18,13} = 7$  Hz), 0.89 (m, 1H), 0.91 (d, 3H, 16-H o. 17-H, <sup>3</sup> $J_{16 \text{ o. } 17,15} = 6.4$  Hz), 0.93 (d, 3H, 17-H o. 16-H, <sup>3</sup> $J_{17 \text{ o. } 16,15} = 7$  Hz), 1.1 (m, 2H), 1.51 (m, 2H), 1.73 (m, 2H), 2.12 (m, 2H), 3.86 (s, 3H, 7-H), 4.85 (m, 1H), 5.21-6.35 (ABCD-System, 4H, 3-H, 4-H, 5-H, 6-H). - <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, [D<sub>6</sub>]-Aceton):  $\delta = 15.26$  (CH<sub>3</sub>, C-16 o. C-17), 20.20 (CH<sub>3</sub>, C-16 o. C-17), 21.34 (CH<sub>3</sub>, C-18), 22.64 (CH<sub>2</sub>, C-11), 25.69 (CH, C-15), 31.13 (CH, C-13), 33.90 (CH<sub>2</sub>, C-12), 40.39 (CH<sub>2</sub>, C-14), 47.01 (CH, C-10), 55.74 (CH<sub>3</sub>, C-7), 74.41 (CH, C-3 o. C-4 o. C-5 o. C-6), 74.42 (CH, C-9), 84.60 (C<sub>q</sub>, C-1), 84.61 (CH, C-3 o. C-4 o. C-5 o. C-6), 96.94 (CH, C-3 o. C-4 o. C-5 o. C-6), 97.82 (CH, C-3 o. C-4 o. C-5 o. C-6), 144.60 (C<sub>q</sub>, C-2), 163.12 (C<sub>q</sub>, C-8), 231.99 (C<sub>q</sub>, CO).

**36a** und **36b**: IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu} = 3096$  cm<sup>-1</sup> (w), 2956 (m), 2928 (m), 2872 (w), 1980 (s, CO), 1908 (s, br, CO), 1716 (m, br, Ester-C=O), 1524 (w), 1464 (m), 1416 (w), 1292 (m), 1256 (m), 1180 (w), 1120 (m), 1080 (m), 1012 (w). - MS (70 eV, 110 °C):  $m/z$  (%) = 426 (1) [M<sup>+</sup>], 370 (2) [M<sup>+</sup>-CO], 343 (4) [M<sup>+</sup>+1-2CO], 342 (9) [M<sup>+</sup>-2CO], 290 (1) [M<sup>+</sup>-3CO-Cr], 242 (5), 204 (16), 158 (19), 153 (25), 138 (40), 135 (100) [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>CO<sup>+</sup>], 123 (32), 95 (93), 81 (84). - HRMS (C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>CrO<sub>6</sub>): ber. 426.113449; gef. 426.113586. - C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>CrO<sub>6</sub> (426.42): ber. C 59.15, H 6.15; gef. C 58.28, H 6.16.

**4.3.5 Tricarbonyl[ $\eta^6$ -(1*R*)-3,4-dimethoxybenzoesäure-(2*S*)-isopropyl-(5*R*)-methylcyclohexylester]chrom(0) (37)**

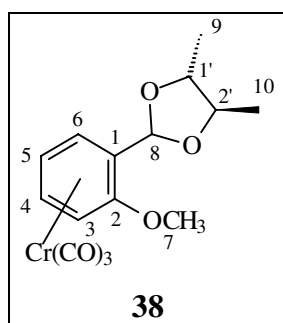


**AAV 2**, 200 mg (0.625 mmol) (1*R*)-3,4-Dimethoxybenzoesäure-(2*S*)-isopropyl-(5*R*)-methylcyclohexylester (**30**) und 220 mg (1.00 mmol) Hexacarbonylchrom(0) in 50 ml Dibutylether und 5 ml THF. Die farblose Lösung wird 18 h unter Rückfluß erhitzt, wobei sich eine orange Suspension bildet. Säulenchromatographische Reinigung (Diethylether/Petrolether 1:2 → 1:1, Länge 20 cm, Ø 2.5 cm, SiO<sub>2</sub>). Die diastereomeren Tricarbonyl[ $\eta^6$ -(1*R*)-3,4-dimethoxybenzoesäure-(2*S*)-isopropyl-(5*R*)-methylcyclohexylester]chrom(0)-Komplexe **37** fallen als zähes, oranges Öl in einer Menge von 130 mg [0.29 mmol, 46 %, *de* ≈ 6 % (NMR)] an.

IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 3096 cm<sup>-1</sup> (w), 2960 (m), 2928 (m), 2872 (w), 1972 (s, CO), 1904 (s, br, CO), 1708 (m, br, Ester-C=O), 1604 (m), 1536 (w), 1512 (w), 1488 (m), 1464 (m), 1384 (m), 1288 (m), 1280 (m), 1236 (m), 1180 (w), 1104 (m), 1020 (m). - <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, [D<sub>6</sub>]-Aceton):  $\delta$  = 0.79 (2d, 3H, 19-H, <sup>3</sup>*J*<sub>13,18</sub> = 6.7 Hz), 0.9 (m, 1H), 0.91 (d, 3H, 17-H o. 18-H, <sup>3</sup>*J*<sub>17 o. 16,18</sub> = 7 Hz), 0.92 (d, 3H, 17-H o. 18-H, <sup>3</sup>*J*<sub>17 o. 16,18</sub> = 6.5 Hz), 1.1 (m, 2H), 1.55 (m, 2H), 1.72 (m, 2H), 1.98 (m, 1H), 2.12 (m, 1H), 3.85 (2s, 3H, 7-H o. 8-H), 3.87 (2s, 3H, 7-H o. 8-H), 4.85 (m, 1H, 10-H), 5.72 (m, 1H, 5-H), 6.08 (m, 1H, 2-H), 6.19 (m, 1H). Der Signalsatz ist verdoppelt, da Diastereomere vorliegen. - <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, DEPT):  $\delta$  = 15.6 (CH<sub>3</sub>, C-17 o. C-18), 20.02 + 20.03 (CH<sub>3</sub>, C-17 o. C-18), 21.3 (CH<sub>3</sub>, C-19), 22.9 (CH<sub>2</sub>, C-12), 25.94 + 25.95 (CH, C-16), 31.11 + 31.14 (CH, C-14), 33.83 + 33.85 (CH<sub>2</sub>, C-13), 40.3 + 40.5 (CH<sub>2</sub>, C-15), 46.9 + 47.2 (CH, C-11), 56.1 + 56.2 (CH<sub>3</sub>, C-7 o. C-8), 56.9 + 57.1 (CH<sub>3</sub>, C-7 o.

C-8), 75.15 + 75.29 (CH, C-10), 75.5 + 76.3 (CH, C-2 o. C-5 o. C-6), 80.4 (C<sub>q</sub>, C-1), 85.1 + 85.4 (CH, C-2 o. C-5 o. C-6), 90.8 + 90.9 (CH, C-2 o. C-5 o. C-6), 130.3 + 130.8 (C<sub>q</sub>, C-3 o. C-4), 137.0 + 137.2 (C<sub>q</sub>, C-3 o. C-4), 164.19 + 164.21 (C<sub>q</sub>, C-9), 232.14 + 232.36 (C<sub>q</sub>, CO). Der Signalsatz ist verdoppelt, da Diastereomere vorliegen. - MS (70 eV, 120 °C): *m/z* (%) = 456 (2) [M<sup>+</sup>], 455 (4) [M<sup>+</sup>-1], 401 (3), 400 (8) [M<sup>+</sup>-2CO], 373 (17), 372 (52) [M<sup>+</sup>-3CO], 324 (5), 319 (4) [M<sup>+</sup>-3CO-Cr-1], 235 (21), 234 (100) [M<sup>+</sup>-3CO-Menthyl], 233 (14), 206 (6), 189 (18), 182 (61), 165 (48), 129 (7), 95 (13), 81 (10), 77 (8), 52 (33) [<sup>52</sup>Cr]. - HRMS (C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>CrO<sub>7</sub>): ber. 456.124013; gef. 456.123077. - C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>CrO<sub>7</sub> (456.45): ber. C 57.89, H 6.18; gef. C 57.88, H 6.38.

#### 4.3.6 Tricarbonyl{η<sup>6</sup>-1-[(1'*R*,2'*R*)-1',2'-dimethylethylendioxy]methyl-2-methoxybenzol}chrom(0) (**38**)<sup>[58]</sup>

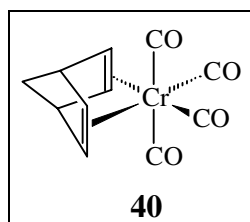


**AAV 2**, 1.04 g (5.0 mmol) 1-[(1'*R*,2'*R*)-1',2'-Dimethylethylendioxy]methyl-2-methoxybenzol (**33**) und 1.2 g (5.5 mmol) Hexacarbonylchrom(0) in 100 ml Dibutylether und 10 ml THF. Die farblose Lösung wird 20 h unter Rückfluß erhitzt, wobei sich eine gelbe Suspension bildet. Säulenchromatographische Reinigung (Diethylether/Petrolether 1:3 → 1:1, Länge 30 cm, Ø 3.5 cm, SiO<sub>2</sub>). Die diastereomeren Tricarbonyl{η<sup>6</sup>-1-[(1'*R*,2'*R*)-1',2'-dimethylethylendioxy]methyl-2-methoxybenzol}chrom(0)-Komplexe **38** fallen als gelbes Öl in einer Menge von 791 mg [0.23 mmol, 46 %, *de* ≈ 11 % (NMR)] an.

IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 3092 cm<sup>-1</sup> (w), 2972 (m), 2932 (m), 2876 (m), 1960 (s, CO), 1876 (s, br, CO), 1604 (m), 1532 (m), 1492 (m), 1464 (m), 1288 (s), 1244 (s), 1084 (s, C-O), 1048 (m, C-O), 1028 (m), 984 (m), 940 (m), 784 (m), 668 (s), 628 (s). - <sup>1</sup>H-NMR

(200.1 MHz, [D<sub>6</sub>]-Aceton):  $\delta$  = 1.26 (2d, 3H, 9-H o. 10-H,  $^3J_{9,1'}$  = 6 Hz), 1.30 (2d, 3H, 10-H o. 9-H,  $^3J_{10,2'}$  = 6 Hz), 3.71 (m, 2H, 1'-H, 2'-H), 3.82 (2s, 3H, 7-H), 5.08-6.12 (m, 5H, 3-H, 4-H, 5-H, 6-H, 8-H). Der Signalsatz ist verdoppelt, da Diastereomere vorliegen. - <sup>13</sup>C-NMR (50.3 MHz, [D<sub>6</sub>]-Aceton, APT):  $\delta$  = 16.5 + 16.8 (–, C-9 o. C-10), 16.8 + 17.0 (–, C-10 o. C-9), 56.4 (–, C-7), 75.4 (–, C-3 o. C-4 o. C-5 o. C-6), 79.0 + 79.6 (–, C-1' o. C-2'), 80.7 + 81.2 (–, C-2' o. C-1'), 85.8 (–, C-3 o. C-4 o. C-5 o. C-6), 95.3 (–, C-3 o. C-4 o. C-5 o. C-6), 96.8 (–, C-3 o. C-4 o. C-5 o. C-6), 97.7 + 97.4 (–, C-8), 98.0 + 98.4 (+, C-1), 143.9 + 144.0 (+, C-2), 234.1 (+, CO). Der Signalsatz ist verdoppelt, da Diastereomere vorliegen. - MS (70 eV, 70 °C):  $m/z$  (%) = 344 (2) [M<sup>+</sup>], 288 (3) [M<sup>+</sup>–2CO], 260 (4) [M<sup>+</sup>–3CO], 208 (27) [M<sup>+</sup>–3CO–Cr], 207 (67), 135 (100) [M<sup>+</sup>–3CO–Cr–Acetal+O], 108 (61), 91 (52), 77 (50).

#### 4.4 Tetracarbonyl( $\eta^4$ -bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien)chrom(0) (**40**)<sup>[59]</sup>



2.1 g (9.55 mmol) Hexacarbonylchrom(0) und 3.5 ml (2.99 g, 32 mmol) Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (**39**) werden mit 50 ml einer bei 140 °C siedenden Petrolether-Fraktion vermischt. Die farblose Lösung wird nun 15 h unter Rückfluß erhitzt, wobei sich eine orange Suspension bildet. Das in den Kühler sublimierende Hexacarbonylchrom(0) wird ständig durch Schwenken der Reaktionsapparatur in die Lösung zurückgeführt. Nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches filtiert man (Diethylether/Petrolether 1:10, Länge 10 cm, Ø 3.5 cm, SiO<sub>2</sub>) und kondensiert die Lösungsmittel und überschüssiges Norbornadien im Vakuum ab. Durch Sublimation bei 80 °C und 0.0013 mbar kann Tetracarbonyl( $\eta^4$ -bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien)chrom(0)

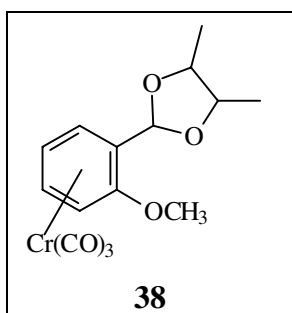
(**40**) weiter aufgereinigt werden. **40** fällt in Form orange-gelber, luftempfindlicher Nadeln (Smp. 92 °C) in einer Ausbeute von 80 % an.

Spektroskopische Daten siehe Literatur.<sup>[59]</sup>

#### 4.4.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung von ( $\eta^6$ -Aren)-tricarbonylchrom(0)-Komplexen mit Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0) **40** (AAV 3)

1 Äq. Aren und 1 Äq. Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0) **40** werden in THF gelöst und so lange zum Sieden erhitzt, bis dünnschichtchromatographisch kein Norbornadien-Komplex mehr nachweisbar ist. Das durch die Anlagerung des Arens an das Chrom-Fragment freiwerdende Norbornadien wird mittels eines kontinuierlichen Argonstromes aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels und des restlichen Norbornadiens im Vakuum wird das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt.

#### 4.4.2 Darstellung von Tricarbonyl[ $\eta^6$ -1-(1',2'-dimethylethylendioxy)methyl-2-methoxybenzol]chrom(0) (**38**) aus Tetracarbonyl-(norbornadien)chrom(0) **40**

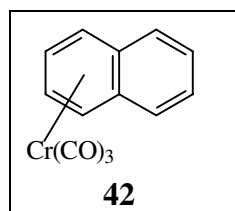


AAV 3, 330 mg (1.29 mmol) Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0) **40** und 268 mg (1.29 mmol) 1-(1',2'-Dimethylethylendioxy)methyl-2-methoxybenzol (**33**) werden in

50 ml THF gelöst und für 72 h zum Sieden erhitzt. Säulenchromatographische Reinigung (Diethylether/Petrolether 1:1, Länge 30 cm, Ø 3.5 cm, SiO<sub>2</sub>). 220 mg (0.64 mmol, 50 %) Tricarbonyl[ $\eta^6$ -1-(-1',2'-dimethylethylendioxy)methyl-2-methoxybenzol]chrom(0) (**38**) als gelbes Öl.

Spektroskopische Daten siehe Kap. 4.3.6.

#### 4.4.3 Darstellung von Tricarbonyl( $\eta^6$ -naphthalin)chrom(0) (**42**)<sup>[46]</sup> aus Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0) **40**

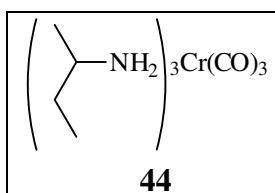


**AAV 3**, 100 mg (0.39 mmol) Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0) **40** und 50 mg (0.39 mmol) Naphthalin (**41**) werden in 50 ml THF gelöst und für 72 h zum Sieden erhitzt. Säulenchromatographische Reinigung (TBME/Petrolether 1:5 → 1:3, Länge 20 cm, Ø 2 cm, SiO<sub>2</sub>). 82 mg (0.31 mmol, 80 %) Tricarbonyl( $\eta^6$ -naphthalin)chrom(0) (**42**) als ziegelroter, kristalliner Feststoff.

Spektroskopische Daten siehe Literatur.<sup>[46]</sup>

## 4.5 Versuche zur Darstellung von Triamintricarbonylchrom(0)-Komplexen

### 4.5.1 *rac*-Tri(2-aminobutan)tricarbonylchrom(0) (**44**)

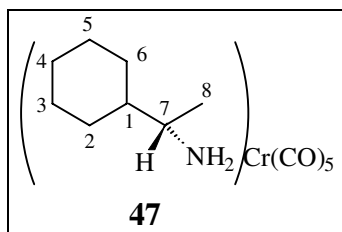


430 mg (1.68 mmol) Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0) **40** werden in 5 ml (3.65 g, 50 mmol) racemischem 2-Aminobutan (**43**) gelöst und 20 h abgedunkelt gerührt. Nach beendeter Reaktion gibt man portionsweise 20 ml Diethylether dazu, wobei ein sehr feiner, gelber Feststoff ausfällt. Der Feststoff wird abfiltriert (P4), mit 5 ml Diethylether gewaschen und auf der Schutzgasfritte im Vakuum getrocknet. Zur Erhöhung der Ausbeute kühlt man das Filtrat für 48 h auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  ab und gewinnt das ausgefallene Produkt wie oben beschrieben. Das licht- und äußerst luftempfindliche Diastereomeregemisch *rac*-Tri(2-aminobutan)tricarbonylchrom(0) (**44**) fällt als gelber, pulveriger Feststoff in einer Ausbeute von 30 mg (0.085 mmol, 5 %) an.

Aufgrund der extremen Luftempfindlichkeit konnte *rac*-**44** nur massenspektroskopisch nachgewiesen werden. MS (70 eV, 220 °C):  $m/z$  (%) = 356 (1) [ $M^{+}+1$ ], 355 (3) [ $M^{+}$ ], 299 (1) [ $M^{+}-2\text{CO}$ ], 282 (3) [ $M^{+}-\text{Amin}$ ], 281 (10) [ $M^{+}-\text{Amin}-1$ ], 267 (3) [ $M^{+}-\text{Amin}-15$ ], 239 (2) [ $M^{+}-\text{Amin}-\text{CO}-15$ ], 209 (10) [ $M^{+}-2\text{Amin}$ ], 208 (10) [ $M^{+}-2\text{Amin}-1$ ], 207 (47) [ $M^{+}-2\text{Amin}-2$ ], 181 (2), 180 (2), 179 (5), 153 (2), 152 (3), 151 (4), 125 (4), 124 (6), 123 (6), 73 (13) [Amin], 72 (38) [Amin-1], 71 (56), 70 (100).



#### 4.5.2 Pentacarbonyl-[(S)-1-cyclohexylethylamin]chrom(0) (**47**)



275 mg (1.07 mmol) Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0) **40** werden in 1.3 ml (1.13 g, 8.89 mmol) (S)-1-Cyclohexylethylamin (**45**) gelöst und 18 h abgedunkelt gerührt. Nach beendeter Reaktion gibt man portionsweise 20 ml Diethylether dazu, wobei ein sehr feiner, gelber Feststoff ausfällt, der wegen seiner Instabilität nicht identifiziert werden konnte. Nach Filtration (P4) und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man aus dem Filtrat ein gelbes Öl, welches säulenchromatographisch (Diethylether/Petrolether 1:1, Länge 30 cm, Ø 2.5 cm, SiO<sub>2</sub>) gereinigt wird. 147 mg (0.46 mmol, 43 %) Pentacarbonyl-[(S)-1-cyclohexylethylamin]chrom(0) (**47**) als gelber, kristalliner Feststoff, Smp. 105 °C (Zers.).

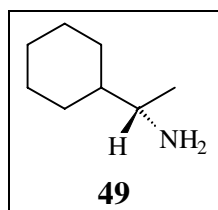
IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3340 \text{ cm}^{-1}$  (m, Amin), 3296 (w, Amin), 2936 (m), 2856 (s), 2064 (m, CO), 1984 (m, CO), 1950 (m, CO), 1924 (s, CO), 1888 (s, CO), 1872 (s, CO), 1584 (m), 1084 (m), 1020 (m), 800 (m), 656 (m). - <sup>1</sup>H-NMR (200.1 MHz, [D<sub>6</sub>]-Aceton):  $\delta = 0.85\text{-}1.82$  (m, 14H, 8-H, 1-H, 2-H, 3-H, 4-H, 5-H, 6-H), 2.38 (m, 1H, 7-H), 2.62-3.04 (br, 2H, Amin). - <sup>13</sup>C-NMR (50.3 MHz, [D<sub>6</sub>]-Aceton, APT):  $\delta = 17.3$  (-, C-8), 26.9 (+, C-2 o. C-3 o. C-4 o. C-5 o. C-6), 27.09 (+, C-2 o. C-3 o. C-4 o. C-5 o. C-6), 27.13 (+, C-2 o. C-3 o. C-4 o. C-5 o. C-6), 27.4 (+, C-2 o. C-3 o. C-4 o. C-5 o. C-6), 45.2 (-, C-1), 61.1 (-, C-7), 215.6 (+, CO<sub>ax</sub>), 215.9 (+, 4CO<sub>äq</sub>). - MS (70 eV, 70 °C):  $m/z$  (%) = 319 (2) [M<sup>+</sup>], 318 (5) [M<sup>+</sup>-1], 291 (3) [M<sup>+</sup>-CO], 263 (2) [M<sup>+</sup>-2CO], 235 (2) [M<sup>+</sup>-3CO], 208 (3), 207 (9) [M<sup>+</sup>-4CO], 180 (13), 179 (64) [M<sup>+</sup>-5CO], 156 (4), 127 (3) [Amin], 126 (7), 120 (8), 106 (100), 95 (20), 79 (38), 77 (30), 52 (46) [<sup>52</sup>Cr]. - C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>CrNO<sub>5</sub> (320.43): ber. C 48.91, H 5.37, N 4.39; gef. C 47.61, H 5.28, N 4.30. -  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -14.8$ , (c = 1, Aceton).

## 4.6 Katalytische Reduktion aromatischer Amine am System Wasserstoff/Rhodium/Aluminiumoxid

### 4.6.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die katalytische Hydrierung aromatischer Amine an Rhodium auf Aluminiumoxid (AAV 4)

Das aromatische Amin wird in Wasser gelöst bzw. suspendiert und mit 0.5 N Salzsäure bis auf  $\text{pH} \approx 1$  angesäuert. Man gibt den heterogenen Katalysator Rhodium auf Aluminiumoxid (5 % Rh) zu und setzt die Apparatur mit Wasserstoff unter Atmosphärendruck. Man läßt nun so lange bei Raumtemperatur rühren, bis die theoretisch berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen worden ist. Der Katalysator wird abfiltriert, das Reaktionsgemisch mit 0.1 N Natronlauge auf  $\text{pH} \approx 12$  versetzt, die Lösung mehrmals mit Diethylether extrahiert und die vereinigten, organischen Phasen über Kaliumcarbonat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels gewinnt man das aromatische Amin, welches nicht weiter gereinigt werden muß.

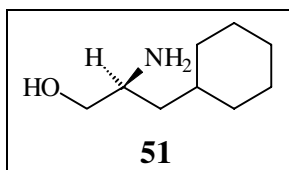
### 4.6.2 (S)-1-Cyclohexylethylamin (**49**)<sup>[148]</sup>



AAV 4, 6.4 ml (6.05 g, 50 mmol) (S)-1-Phenylethylamin (**48**) in 50 ml Wasser, 1.5 g Rhodium auf Aluminiumoxid (5 % Rh). Die Lösung wird 7 Tage bei 20 °C unter Wasserstoffatmosphäre von 1013 mbar gerührt. 6.04 g (47.6 mmol, 95 %) (S)-1-Cyclohexylethylamin (**49**) als farblose, luftempfindliche Flüssigkeit. Reinheit 100 % (GC).

Spektroskopische Daten siehe Literatur.<sup>[148]</sup>

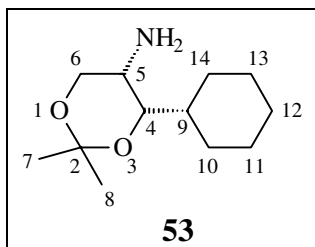
#### 4.6.3 (S)-2-Amino-3-cyclohexyl-1-propanol (**51**)<sup>[149]</sup>



**AAV 4**, 1.5 g (10 mmol) L-Phenylalaninol (**50**) in 25 ml Wasser, 0.5 g Rhodium auf Aluminiumoxid (5 % Rh) Die Lösung wird 3 Tage bei 20 °C unter Wasserstoffatmosphäre von 1013 mbar gerührt. 0.73 g (4.7 mmol, 47 %) (S)-2-Amino-3-cyclohexyl-1-propanol (**51**) als farblose, luftempfindliche Flüssigkeit. Reinheit > 95 % (NMR).

Spektroskopische Daten siehe Literatur.<sup>[149]</sup>

#### 4.6.4 (-)-(4S,5S)-5-Amino-2,2-dimethyl-4-cyclohexyl-1,3-dioxan (**53**)



**AAV 4**, 20.7 g (100 mmol) (+)-(4S,5S)-5-Amino-2,2-dimethyl-4-phenyl-1,3-dioxan (**52**) werden in 100 ml Wasser suspendiert und auf pH  $\approx$  1 angesäuert, wobei das Amin in Lösung geht. Nach Zugabe von 1.0 g Rhodium auf Aluminiumoxid (5 % Rh) wird die Lösung 28 Tage bei Raumtemperatur unter Wasserstoffatmosphäre von 1013 mbar gerührt. 20.32 g (95.4 mmol, 95 %) (-)-(4S,5S)-5-Amino-2,2-dimethyl-4-cyclohexyl-1,3-dioxan (**53**) als weißer, luftempfindliche Feststoff, Smp. 45 °C. Reinheit > 95 % (NMR).

IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 3628 cm<sup>-1</sup> (w, Amin), 2984 (m), 2958 (s), 2852 (m), 1448 (m), 1380 (m), 1244 (m), 1152 (w), 1100 (w), 1080 (w), 1040 (m), 872 (w), 824 (m). - <sup>1</sup>H-NMR

(400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.78-1.50 (m, 5H), 1.37 (s, 3H, 7-H o. 8-H), 1.39 (s, 3H, 7-H o. 8-H), 1.54-2.10 (m, 5H), 2.91-3.92 (m, 5H), 3.16 (s, br, 2H, Amin). - <sup>13</sup>C-NMR (50.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>, APT):  $\delta$  = 26.6 (+, C-11 o. C-12 o. C-13), 26.7 (+, C-11 o. C-12 o. C-13), 27.0 (+, C-11 o. C-12 o. C-13), 28.6 (-, C-7 o. C-8), 28.9 (-, C-7 o. C-8), 29.8 (+, C-10 o. C-14), 29.9 (+, C-10 o. C-14), 42.7 (-, C-9), 63.3 (-, C-5), 63.7 (+, C-6), 83.3 (-, C-4), 94.6 (+, C-2). - MS (70 eV, 20 °C):  $m/z$  (%) = 199 (10), 198 (70) [M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>], 183 (13), 182 (100) [M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>-NH<sub>2</sub>], 168 (4), 131 (3), 130 (35) [M<sup>+</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>], 126 (27), 121 (30), 102 (16), 101 (50), 100 (36), 83 (24) [C<sub>6</sub>H<sub>11</sub><sup>+</sup>]. - MS-FAB:  $m/z$  (%) = 214 (65) [M<sup>+</sup>+1], 213 (13) [M<sup>+</sup>]. - HRMS (C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>NO<sub>2</sub>): ber. 198.149404; gef. 198.149414. - C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>NO<sub>2</sub> (213.32): ber. C 67.57, H 10.87, N 6.57; gef. C 66.19, H 10.90, N 6.70. -  $[\alpha]_D^{20} = -9.2$ , (c = 1, THF).

## 4.7 Chelatdiamintetracarboxylchrom(0)-Komplexe

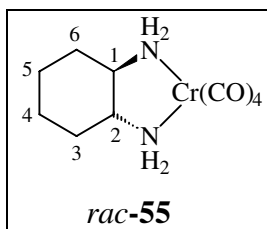
### 4.7.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung von Chelatdiamintetracarboxylchrom(0)-Komplexen aus flüssigen Aminen ohne Lösungsmittel (AAV 5)

Hexacarboxylchrom(0) wird im jeweiligen Amin suspendiert und abgedunkelt auf 120 °C erhitzt, wobei sich das weiße Reaktionsgemisch orange-rot färbt. Durch Schwenken der Apparatur wird das in den Kühler sublimierende Hexacarboxylchrom(0) ständig in den Reaktionskolben zurück befördert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur versetzt man die gelbe Lösung mit Ethanol und filtriert das nicht umgesetzte Hexacarboxylchrom(0) ab (P3). Man spült mehrmals mit Ethanol und fällt das Rohprodukt durch Zugabe von Wasser aus dem Filtrat. Zur vollständigen Kristallisation lagert man das Filtrat 24 h bei 5 °C und filtriert dann die Kristalle über eine P4-Fritte ab. Der Feststoff wird mit Wasser gewaschen und auf der Fritte im Vakuum getrocknet. Mit Aceton läßt sich der Chelatdiamintetracarboxylchrom(0)-Komplex von der Fritte spülen und fällt nach dem Abkondensieren des Lösungsmittels als gelber, pulveriger Feststoff an.

#### 4.7.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung von Chelatdiamintetracarbonylchrom(0)-Komplexen aus Tetracarbonyl-(norbornadien)chrom(0) (AAV 6)

1 Äq. Diamin und 1 Äq. Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0) **40** werden in THF gelöst und so lange abgedunkelt zum Sieden erhitzt, bis dünnschichtchromatographisch kein Norbornadien-Komplex mehr nachweisbar ist. Der Reaktionsfortschritt ist durch einen Farbwechsel von orange-gelb nach gelb zu beobachten. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels im Vakuum werden die Rohprodukte entweder durch Kristallisation, wie unter 4.7.1 beschrieben, aufgearbeitet oder säulenchromatographisch gereinigt.

#### 4.7.3 (*trans*-1,2-Diaminocyclohexan)tetracarbonylchrom(0) *rac*-(**55**)

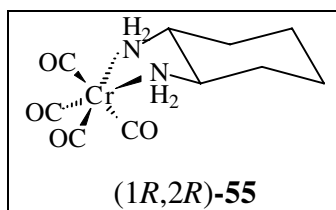


**AAV 5**, 2.4 g (10.9 mmol) Hexacarbonylchrom(0) und 20 ml (163 mmol) eines technischen Isomerengemisches von 1,2-Diaminocyclohexan (**54**) werden 18 h abgedunkelt auf 120 °C erhitzt. Kristallisation (20 ml Ethanol, 100 ml Wasser). 2.73 g (9.81 mmol, 90 %) (*trans*-1,2-Diaminocyclohexan)tetracarbonylchrom(0) *rac*-(**55**) als gelber, pulveriger Feststoff, Smp. 165 °C (Zers.).

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3356  $\text{cm}^{-1}$  (m, Amin), 3300 (m, Amin), 2932 (m), 2860 (w), 2004 (m, CO), 1876 (s, CO), 1848 (s, CO), 1784 (s, CO), 1592 (m), 1024 (m), 700 (w), 672 (m), 644 (m). -  $^1\text{H-NMR}$  (200.1 MHz,  $[\text{D}_6]$ -Aceton):  $\delta$  = 1.10-1.79 (m, 8H, 3(6)-H, 4(5)-H), 2.74-3.09 (br, 4H, Amin), 3.42 (m, 2H, 1(2)-H). -  $^{13}\text{C-NMR}$  (50.3 MHz,  $[\text{D}_6]$ -Aceton, APT):  $\delta$  = 25.5 (+, C-4(5)), 35.8 (+, C-3(6)), 59.4 (-, C-1(2)), 216.9 (+,  $\text{CO}_{\text{ax}}$ ), 228.1 (+,  $\text{CO}_{\text{äq}}$ ). - MS-FAB:  $m/z$  (%) = 278 (11)  $[\text{M}^+]$ , 250 (3)  $[\text{M}^+ - \text{CO}]$ , 222 (4)  $[\text{M}^+ - 2\text{CO}]$ ,

207 (4), 194 (5)  $[M^+-3CO]$ , 167 (5), 166 (6)  $[M^+-4CO]$ , 165 (5), 152 (9), 150 (6)  $[M^+-4CO-NH_2]$ , 149 (9), 136 (68)  $[Cr(CO)_3^+]$ , 108 (19)  $[Cr(CO)_2^+]$ . -  $C_{10}H_{14}CrN_2O_4$  (278.23): ber. C 43.17, H 5.07, N 10.07; gef. C 43.15, H 5.09, N 8.78.

**4.7.4**            **[*trans*-(1*R*,2*R*)-1,2-Diaminocyclohexan]tetracarbonylchrom(0)**  
**(1*R*,2*R*)-(55)**

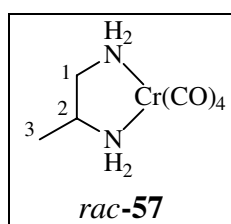


**AAV 6**, 200 mg (1.75 mmol) (1*R*,2*R*)-1,2-Diaminocyclohexan (1*R*,2*R*)-(54) und 446 mg (1.74 mmol) Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0) **40** werden in 30 ml THF gelöst und 30 min zum Sieden erhitzt. Kristallisation (15 ml Ethanol, 50 ml Wasser). 481 mg (1.73 mmol, 99 %) [*trans*-(1*R*,2*R*)-1,2-Diaminocyclohexan]tetracarbonylchrom(0) (1*R*,2*R*)-(55) als gelber, pulveriger Feststoff.

$[\alpha]_D^{20} = +34$ , ( $c = 0.5$ , Aceton).

Weitere spektroskopische Daten siehe Kap. 4.7.3.

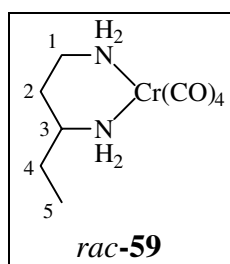
**4.7.5**            **(1,2-Diaminopropan)tetracarbonylchrom(0) *rac*-(57)<sup>[70]</sup>**



**AAV 5**, 1.7 g (7.7 mmol) Hexacarbonylchrom(0) und 15 ml (180 mmol) 1,2-Diaminocyclohexan (**56**) werden 14 h abgedunkelt auf 120 °C erhitzt. Kristallisation (20 ml Ethanol, 50 ml Wasser). 1.81 g (7.6 mmol, 98 %) (1,2-Diaminopropan)tetracarbonylchrom(0) *rac*-(**57**) als gelber, pulveriger Feststoff, Smp. 195 °C (Zers.).

IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3372 \text{ cm}^{-1}$  (m, Amin), 3352 (m, Amin), 3316 (m, Amin), 3296 (m, Amin), 2980 (w), 2940 (w), 2880 (w), 2012 (m, CO), 1916 (s, CO), 1868 (s, CO), 1844 (s, CO), 1772 (s, CO), 1592 (m), 1460 (m), 1136 (m), 1048 (m), 1016 (m), 700 (w), 676 (m), 644 (m). -  $^1\text{H-NMR}$  (200.1 MHz,  $[\text{D}_6]$ -Aceton):  $\delta = 1.22$  (d, 3H, 3-H), 2.58-3.04 (br, 4H, Amin), 3.32 (br, 2H, 1-H), 3.48 (br, 1H, 2-H). -  $^{13}\text{C-NMR}$  (50.3 MHz,  $[\text{D}_6]$ -Aceton, APT):  $\delta = 19.7$  (-, C-3), 50.4 (+, C-1), 52.3 (-, C-2), 216.71 (+,  $\text{CO}_{\text{ax}}$ ), 216.77 (+,  $\text{CO}_{\text{ax}}$ ), 227.78 (+,  $\text{CO}_{\text{äq}}$ ), 227.88 (+,  $\text{CO}_{\text{äq}}$ ). - MS-FAB:  $m/z$  (%) = 238 (15)  $[\text{M}^+]$ , 210 (10)  $[\text{M}^+ - \text{CO}]$ , 154 (22)  $[\text{M}^+ - 3\text{CO}]$ . -  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{CrN}_2\text{O}_4$  (238.16): ber. C 35.30, H 4.23, N 11.76; gef. C 35.52, H 4.48, N 10.38.

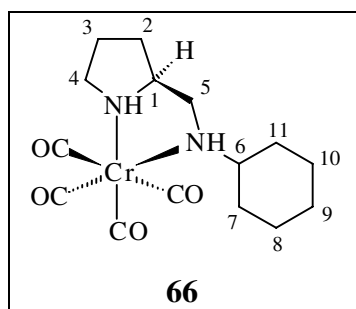
#### 4.7.6 (1,3-Diaminopentan)tetracarbonylchrom(0) *rac*-(**59**)



**AAV 5**, 2.2 g (10.0 mmol) Hexacarbonylchrom(0) und 15 ml (125.0 mmol) 1,3-Diaminopentan (**58**) werden 15 h abgedunkelt auf 120 °C erhitzt. Kristallisation (20 ml Ethanol, 70 ml Wasser). 2.61 g (9.8 mmol, 98 %) (1,3-Diaminopentan)tetracarbonylchrom(0) *rac*-(**59**) als gelber, pulveriger Feststoff, Smp. 213 °C (Zers.).

IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3408 \text{ cm}^{-1}$  (m, Amin), 3344 (m, Amin), 3300 (m, Amin), 3280 (m, Amin), 2936 (m), 2884 (m), 2004 (s, CO), 1908 (s, CO), 1858 (s, CO), 1846 (s, CO), 1792 (s, CO), 1588 (m), 1464 (m), 1152 (m), 1068 (m), 1016 (m), 700 (w), 660 (m), 640 (m), 460 (m). -  $^1\text{H-NMR}$  (200.1 MHz,  $[\text{D}_6]$ -Aceton):  $\delta = 0.91$  (t, 3H, 5-H,  $^3J_{5,4} = 7.8$  Hz), 1.06-1.89 (m, br, 4H, 2-H, 4-H), 2.34-2.78 (br, 4H, Amin), 2.88-3.19 (br, 2H, 1-H), 3.19-3.38 (br, 1H, 3-H). -  $^{13}\text{C-NMR}$  (50.3 MHz,  $[\text{D}_6]$ -Aceton, APT):  $\delta = 10.0$  (-, C-5), 33.6 (+, C-4), 34.4 (+, C-2), 47.4 (+, C-1), 60.2 (-, C-3), 216.0 (+,  $\text{CO}_{\text{ax}}$ ), 216.9 (+,  $\text{CO}_{\text{ax}}$ ), 225.9 (+,  $\text{CO}_{\text{äq}}$ ), 226.3 (+,  $\text{CO}_{\text{äq}}$ ). - MS (70 eV, 130 °C):  $m/z$  (%) = 267 (2)  $[\text{M}^+ + 1]$ , 266 (3)  $[\text{M}^+]$ , 238 (2)  $[\text{M}^+ - \text{CO}]$ , 210 (4)  $[\text{M}^+ - 2\text{CO}]$ , 182 (2)  $[\text{M}^+ - 3\text{CO}]$ , 155 (4), 154 (15)  $[\text{M}^+ - 4\text{CO}]$ , 145 (5), 121 (7), 108 (5), 86 (7), 85 (100)  $[\text{Amin}^+ - \text{NH}_3]$ , 73 (38). -  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{CrN}_2\text{O}_4$  (266.21): ber. C 40.61, H 5.30, N 10.51; gef. C 40.88, H 5.44, N 9.92.

#### 4.7.7 Tetracarbonyl[(*S*)-2-(cyclohexylaminmethyl)pyrrolidin]-chrom(0) (**66**)

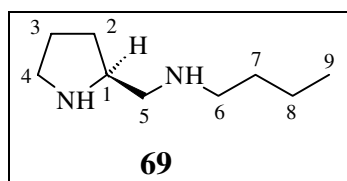


**AAV 6**, 213 mg (1.17 mmol) (*S*)-2-(Cyclohexylaminmethyl)pyrrolidin<sup>[76]</sup> (**65**) und 300 mg (1.17 mmol) Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0) **40** werden in 50 ml THF gelöst und 30 min zum Sieden erhitzt. Säulenchromatographische Reinigung (Diethylether/Petrolether 1:2  $\rightarrow$  1:0, Länge 35 cm,  $\varnothing$  3.5 cm,  $\text{SiO}_2$ ). 350 mg (1.01 mmol, 87 %) Tetracarbonyl[(*S*)-2-(cyclohexylaminmethyl)pyrrolidin]chrom(0) (**66**) als gelber Feststoff, Smp. 138 °C (Zers.).



IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3296 \text{ cm}^{-1}$  (m, Amin), 3272 (w, Amin), 2924 (m), 2852 (m), 2004 (m, CO), 1892 (s, CO), 1848 (s, CO), 1808 (s, CO), 1788 (s, CO), 1452 (m), 1260 (w), 1076 (w), 1016 (w), 940 (w), 804 (w), 696 (w), 656 (m), 636 (w), 456 (w). -  $^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $[\text{D}_6]$ -Aceton):  $\delta = 0.86\text{-}2.10$  (m, 14H, 2-H, 3-H, 7-H, 8-H, 9-H, 10-H, 11-H), 2.31 (m, 1H, 6-H), 2.64-2.88 (m, 3H, 1-H, 4-H), 3.28-3.41 (m, 2H, 5-H), 3.80 (br, 1H, Amin), 4.55 (br, 1H, Amin). -  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $[\text{D}_6]$ -Aceton, DEPT):  $\delta = 24.9$  ( $\text{CH}_2$ , C-9), 25.2 ( $\text{CH}_2$ , C-8 o. C-10), 25.5 ( $\text{CH}_2$ , C-8 o. C-10), 27.1 ( $\text{CH}_2$ , C-7 o. C-11), 27.4 ( $\text{CH}_2$ , C-7 o. C-11), 31.0 ( $\text{CH}_2$ , C-3), 31.2 ( $\text{CH}_2$ , C-2), 53.9 (CH, C-4), 55.5 (CH, C-5), 59.6 (CH, C-6), 62.2 (CH, C-1), 214.4 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{CO}_{\text{ax}}$ ), 216.6 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{CO}_{\text{ax}}$ ), 226.5 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{CO}_{\text{äq}}$ ), 227.6 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{CO}_{\text{äq}}$ ). - MS (70 eV, 220 °C):  $m/z$  (%) = 346 (2)  $[\text{M}^+]$ , 262 (1)  $[\text{M}^+ - 3\text{CO}]$ , 235 (14), 234 (40)  $[\text{M}^+ - 4\text{CO}]$ , 149 (15), 112 (24), 98 (6), 83 (11), 70 (100)  $[\text{C}_4\text{H}_8\text{N}^+]$ . - MS-FAB:  $m/z$  (%) = 346 (35)  $[\text{M}^+]$ , 290 (33)  $[\text{M}^+ - 2\text{CO}]$ , 262 (94)  $[\text{M}^+ - 3\text{CO}]$ , 234 (36)  $[\text{M}^+ - 4\text{CO}]$ . - HRMS ( $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{CrN}_2\text{O}_4$ ): ber. 346.098467, gef. 346.098694. -  $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{CrN}_2\text{O}_4$  (346.34): ber. C 52.02, H 6.40, N 8.09; gef. C 52.60, H 6.71, N 7.46. -  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +10$ , (c = 0.1, Aceton).

#### 4.7.8 (S)-2-(Butylaminmethyl)pyrrolidin (69)

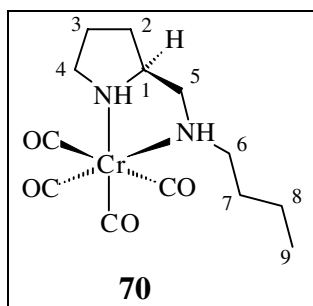


Zu einer Suspension von 1.52 g (40 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 40 ml THF gibt man bei 0 °C über 5 h 2.71 g (14.73 mmol) 5-Oxo-pyrrolidin-(S)-2-carbonsäure-butylamid<sup>[75]</sup> (**68**) in 35 ml THF. Nach beendeter Zugabe erhitzt man das Reaktionsgemisch für 3 h zum Sieden. Nun kühlt man auf 0 °C und hydrolysiert überschüssiges Lithiumaluminiumhydrid mit gesättigter Natriumsulfat-Lösung. Das Reaktionsgemisch wird 12 mal mit je 50 ml Diethylether extrahiert, die vereinigten, organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird durch fraktionierte Destillation im Vakuum gereinigt.

1.65 g ( 10.58 mmol, 72 %) (*S*)-2-(Butylaminmethyl)pyrrolidin (**69**) als klare, licht- und luftempfindliche Flüssigkeit, Sdp. 46 °C (0.05 mbar).

IR (Kap. Film):  $\tilde{\nu} = 3296 \text{ cm}^{-1}$  (br, m, Amin), 2956 (s), 2928 (s), 2868 (s), 2816 (m), 1600 (w), 1556 (m), 1456 (s), 1404 (s), 1372 (s), 1328 (s), 1132 (m), 812 (m). -  $^1\text{H}$ -NMR (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.91$  (t, 3H, 9-H,  $^3J_{8,9} = 7.2$  Hz), 1.32-1.91 (m, 8H, 2-H, 3-H, 7-H, 8-H), 1.55 (br, 2H, Amin), 2.50-2.61 (m, 4H, 4-H, 6-H), 2.86-2.94 (m, 2H, 5-H), 3.2 (m, 1H, 1-H). -  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , APT):  $\delta = 14.6$  (-, C-9), 21.1 (+, C-8), 26.3 (+, C-2 o. C-3 o. C-7), 30.4 (+, C-2 o. C-3 o. C-7), 32.9 (+, C-2 o. C-3 o. C-7), 47.13 (+, C-6), 50.6 (+, C-4), 56.1 (+, C-5), 59.0 (-, C-1). - MS (70 eV, 20 °C):  $m/z$  (%) = 157 (3) [ $\text{M}^+ + 1$ ], 156 (3) [ $\text{M}^+$ ], 113 (8), 88 (9), 87 (9), 86 (89), 85 (15), 84 (15), 71 (40), 70 (100) [ $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}^+$ ]. - HRMS ( $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{N}_2$ ): ber. 156.162649, gef. 156.162354. -  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +124.7$ , ( $c = 0.43$ , Aceton).

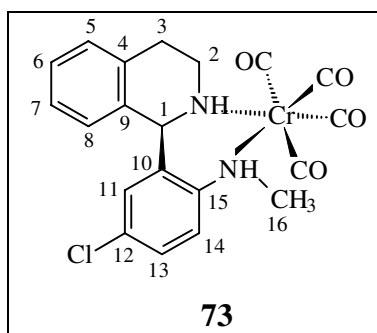
#### 4.7.9 [(*S*)-2-(Butylaminmethyl)pyrrolidin]tetracarbonylchrom(0) (**70**)



**AAV 6**, 0.73 g (4.68 mmol) (*S*)-2-(Butylaminmethyl)pyrrolidin (**69**) und 1.18 g (4.61 mmol) Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0) **40** werden in 50 ml THF gelöst und 60 min zum Sieden erhitzt. Säulenchromatographische Reinigung (Diethylether/Petrol-ether 1:2  $\rightarrow$  1:0, Länge 35 cm,  $\varnothing$  3.5 cm,  $\text{SiO}_2$ ). 1.40 g (4.38 mmol, 95 %) [(*S*)-2-(Butylaminmethyl)pyrrolidin]tetracarbonylchrom(0) (**70**) als gelber Feststoff, Smp. 113 °C (Zers.).

IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3412 \text{ cm}^{-1}$  (m, Amin), 3304 (m, Amin), 2956 (m), 2928 (m), 2872 (m), 2000 (s, CO), 1916 (s, CO), 1868 (s, CO), 1836 (s, CO), 1804 (s, CO), 1772 (s, CO), 1616 (w), 1456 (m), 1376 (w), 1124 (w), 1076 (w), 1032 (w), 916 (w), 656 (m), 636 (m). -  $^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $[\text{D}_6]$ -Aceton):  $\delta = 0.92$  (t, 3H, 9-H,  $^3J_{8,9} = 7.2$  Hz), 1.19-2.10 (m, 9H), 2.62-3.13 (m, 4H), 3.24-3.41 (m, 2H), 3.87 (br, 1H, Amin), 4.48 (br, 1H, Amin). -  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $[\text{D}_6]$ -Aceton, APT):  $\delta = 12.9$  (-, C-9), 19.5 (+, C-8), 26.65 (+, C-2 o. C-3 o. C-7), 26.66 (+, C-2 o. C-3 o. C-7), 30.3 (+, C-2 o. C-3 o. C-7), 54.9 (+, C-6), 55.1 (+, C-4), 56.7 (+, C-5), 60.5 (-, C-1), 214.2 (+,  $\text{CO}_{\text{ax}}$ ), 215.9 (+,  $\text{CO}_{\text{ax}}$ ), 225.9 (+,  $\text{CO}_{\text{äq}}$ ), 227.3 (+,  $\text{CO}_{\text{äq}}$ ). - MS (70 eV, 170 °C):  $m/z$  (%) = 209 (2), 208 (8)  $[\text{M}^+ - 4\text{CO}]$ , 135 (2), 123 (3), 86 (11), 70 (100)  $[\text{C}_4\text{H}_8\text{N}^+]$ , 52 (3)  $[\text{Cr}^+]$ . - HRMS ( $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{CrN}_2$ ): ber. 208.103159, gef. 208.102539 -  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -108$ , (c = 0.5, Aceton).

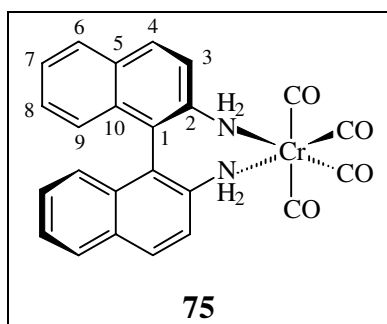
#### 4.7.10 Tetracarbonyl{(R)-1-[5-chlor-2-(methylamino)phenyl]-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin}chrom(0) (73)



**AAV 6**, 348 mg (1.0 mmol) (R)-1-[5-Chlor-2-(methylamino)-phenyl]-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin-Tartrat<sup>[78]</sup> (**72**), 230 mg (0.9 mmol) Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0) **40** und 2 ml (1.45 g, 14.0 mmol) Triethylamin werden in 50 ml THF gelöst und 2 h zum Sieden erhitzt. Säulenchromatographische Reinigung (TBME/Petrolether 1:1 → 1:0, Länge 40 cm, Ø 2.5 cm,  $\text{SiO}_2$ ). 263 mg (0.6 mmol, 67 %) Tetracarbonyl{(R)-1-[5-chlor-2-(methylamino)-phenyl]-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin}chrom(0) (**73**) als oranger, luftempfindlicher Feststoff, Smp. 85 °C (Zers.).

IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3298 \text{ cm}^{-1}$  (w, Amin), 3260 (w, Amin), 3004 (w), 2976 (w), 2928 (w), 2012 (m, CO), 1980 (m, CO), 1896 (s, CO), 1872 (s, CO), 1828 (s, CO), 1488 (m), 1228 (m), 1076 (w), 896 (w). -  $^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $[\text{D}_6]$ -Aceton):  $\delta = 2.45\text{-}3.29$  (m, 9H, 2-H, 3-H, 16-H, Amine), 5.15 (s, br, 1H, 1-H), 6.38-7.42 (m, 7H, 5-H, 6-H, 7-H, 8-H, 11-H, 13-H, 14-H). -  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $[\text{D}_6]$ -Aceton, APT):  $\delta = 27.8$  (+, C-3), 40.0 (-, C-16), 46.8 (+, C-2), 54.2 (-, C-1), 114.9 (-, C-14), 125.8 (-, C-5 o. C-6 o. C-7 o. C-8 o. C-11 o. C-13), 127.0 (+, C-4 o. C-9 o. C-10 o. C-12), 127.5 (-, C-5 o. C-6 o. C-7 o. C-8 o. C-11 o. C-13), 127.7 (-, C-5 o. C-6 o. C-7 o. C-8 o. C-11 o. C-13), 128.9 (-, C-5 o. C-6 o. C-7 o. C-8 o. C-11 o. C-13), 129.3 (-, C-5 o. C-6 o. C-7 o. C-8 o. C-11 o. C-13), 129.9 (-, C-5 o. C-6 o. C-7 o. C-8 o. C-11 o. C-13), 133.26 (+, C-4 o. C-9 o. C-10 o. C-12), 133.28 (+, C-4 o. C-9 o. C-10 o. C-12), 135.0 (+, C-4 o. C-9 o. C-10 o. C-12), 213.0 (+,  $\text{CO}_{\text{ax}}$ ), 213.6 (+,  $\text{CO}_{\text{ax}}$ ), 226.0 (+,  $\text{CO}_{\text{aq}}$ ), 226.7 (+,  $\text{CO}_{\text{aq}}$ ). - MS-FAB:  $m/z$  (%) = 438 (19)  $[\text{M}^+]$ , 410 (11)  $[\text{M}^+ - \text{CO}]$ , 354 (100)  $[\text{M}^+ - 3\text{CO}]$ , 326 (62)  $[\text{M}^+ - 4\text{CO}]$ , 274 (40)  $[\text{M}^+ - 4\text{CO} - ^{52}\text{Cr}]$ . -  $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{ClCrN}_2\text{O}_4$  (436.81): ber. C 54.99, H 3.92, N 6.41; gef. C 55.26, H 4.49, N 6.10. -  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -152.0$ , (c = 0.1, Aceton).

#### 4.7.11 [(R)-2,2'-Diamino-1,1'-binaphthyl]tetracarbonylchrom(0) (75)

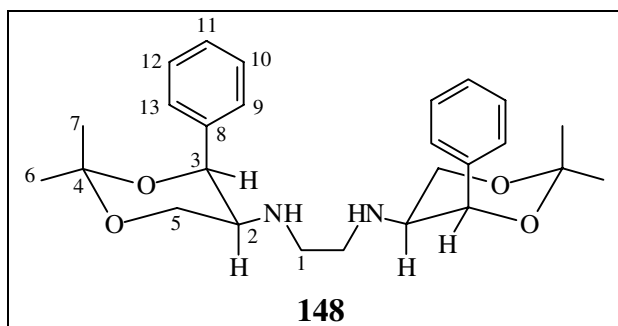


AAV **6**, 750 mg (2.64 mmol) (*R*)-2,2'-Diamino-1,1'-binaphthyl [(*R*)-DABN] (*R*)-(74c) und 650 mg (2.53 mmol) Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0) **40** werden in 50 ml THF gelöst und 2 h zum Sieden erhitzt. Säulenchromatographische Reinigung (TBME/Petrolether 1:5  $\rightarrow$  1:2, Länge 30 cm,  $\varnothing$  3.5 cm,  $\text{SiO}_2$ . 793 mg (1.77 mmol,

70 %) [(*R*)-2,2'-Diamino-1,1'-binaphthyl]tetracarbonylchrom(0) (**75**) [Tetracarbonyl[(*R*)-DABN]chrom(0)] (**75**) als gelber, sehr luftempfindlicher Feststoff, Smp. 83 °C (Zers.).

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3380 cm<sup>-1</sup> (s, br, Amin), 3052 (m), 2960 (m), 2064 (w), 1980 (m, CO), 1932 (s, CO), 1888 (s, CO), 1820 (m, CO), 1620 (s), 1508 (m), 1472 (w), 1432 (w), 1380 (m), 1348 (w), 1096 (m), 1024 (m), 816 (s). - <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, [D<sub>6</sub>]-Benzol):  $\delta$  = 3.07 (s, br, 4H, Amin), 6.67-7.72 (m, 12H, 3-H, 4-H, 6-H, 7-H, 8-H, 9-H). - <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, [D<sub>6</sub>]-Benzol, APT):  $\delta$  = 113.3 (+, C-5) 119.1 (-, C-3), 123.3 (-, C-4 o. C-6 o. C-7 o. C-8 o. C-9), 125.3 (-, C-4 o. C-6 o. C-7 o. C-8 o. C-9), 127.9 (-, C-4 o. C-6 o. C-7 o. C-8 o. C-9), 129.2 (-, C-4 o. C-6 o. C-7 o. C-8 o. C-9), 129.6 (+, C-1 o. C-10), 130.2 (-, C-4 o. C-6 o. C-7 o. C-8 o. C-9), 135.2 (+, C-1 o. C-10), 144.0 (+, C-2), 217.0 (+, CO<sub>ax</sub>), 233.5 (+, CO<sub>äq</sub>). - MS-FAB: *m/z* (%) = 448 (10) [M<sup>+</sup>], 420 (9) [M<sup>+</sup>-CO], 364 (22) [M<sup>+</sup>-3CO], 336 (59) [M<sup>+</sup>-4CO], 284 (100) [M<sup>+</sup>-4CO-Cr]. -  $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$  = +97.4, (c = 1, THF).

#### 4.7.12 *N,N'*-Bis[(4*S*,5*S*)-5-amino-2,2-dimethyl-4-phenyl-1,3-dioxan]-1,2-ethandiamin (**148**)

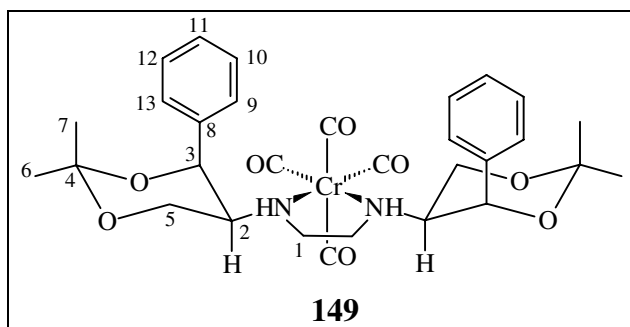


Wegen der Luft- und Lichtempfindlichkeit des Produktes wird unter Lichtausschluß und Argon als Schutzgas gearbeitet. 2.18 g (5.0 mmol) *N,N'*-Bis[(4*S*,5*S*)-5-amino-2,2-dimethyl-4-phenyl-1,3-dioxan]-1,2-ethandiimin (**89**) werden in 25 ml wasserfreiem Methanol gelöst und auf -8 °C gekühlt. Unter Rühren fügt man 0.44 g (12.0 mmol) Natriumborhydrid zu und erwärmt das Reaktionsgemisch für 3 h auf 50 °C. Das

Lösungsmittel wird im Vakuum abkondensiert und der Rückstand anschließend in 50 ml Wasser aufgenommen. Viermalige Extraktion der wäßrigen Phase mit je 50 ml TBME, Trocknen der vereinigten, organischen Phasen über Natriumsulfat und Entfernen des *tert*-Butylmethylethers liefert 2.2 g (5.0 mmol, 100 %) *N,N'*-Bis[(4*S*,5*S*)-5-amino-2,2-dimethyl-4-phenyl-1,3-dioxan]-1,2-ethandiamin (**148**) als farbloses Öl.

IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 3312 cm<sup>-1</sup> (w, Amin), 3064 (w), 2996 (s), 2940 (m), 2868 (m), 1496 (m), 1448 (m), 1380 (s), 1264 (m), 1232 (s), 1196 (s), 1168 (m), 1148 (m), 1072 (s), 1028 (m), 984 (m), 844 (s). - <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.49 (s, 6H, 6-H o. 7-H), 1.51 (s, 6H, 7-H o. 6-H), 1.93 (m, 2H, 1-H), 2.0 (s, br, 2H, Amin), 2.35 (m, 2H, 1-H), 2.52 (m, 2H, 2-H), 3.81 (dd, 2H, 5-H, <sup>3</sup>J<sub>5,2</sub> = 2.0 Hz, <sup>2</sup>J<sub>5,5</sub> = 12.0 Hz), 3.99 (dd, 2H, 5-H, <sup>3</sup>J<sub>5,2</sub> = 2.0 Hz, <sup>2</sup>J<sub>5,5</sub> = 12.0 Hz), 5.04 (d, 2H, 3-H, <sup>3</sup>J<sub>3,2</sub> = 2.0 Hz), 7.22-7.36 (m, 10H, 9-H, 10-H, 11-H, 12-H, 13-H). - <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, DEPT):  $\delta$  = 18.8 (CH<sub>3</sub>, C-6 o. C-7), 29.6 (CH<sub>3</sub>, C-7 o. C-6), 47.5 (CH<sub>2</sub>, C-1), 55.2 (CH, C-2), 63.6 (CH<sub>2</sub>, C-5), 73.4 (CH, C-3), 99.1 (C<sub>q</sub>, C-4), 125.9 (CH, C-11), 127.1 (CH, C-10(12)), 128.0 (CH, C-9(13)), 139.7 (C<sub>q</sub>, C-8). - MS (70 eV, 100 °C): *m/z* (%) = 440 (3) [M<sup>+</sup>], 425 (29) [M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>], 382 (3) [M<sup>+</sup>-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO], 367 (4), 293 (31), 277 (29), 261 (7), 233 (16), 220 (100), 208 (11), 176 (8), 162 (37), 144 (21), 132 (74), 117 (26), 108 (13) [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>OH<sup>+</sup>], 97 (64), 91 (30) [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub><sup>+</sup>], 84 (25), 77 (12) [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>], 69 (33). - HRMS (C<sub>26</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>): ber. 440.267508; gef. 440.263519. -  $[\alpha]_D^{20}$  = +70.8 (c = 0.6, THF).

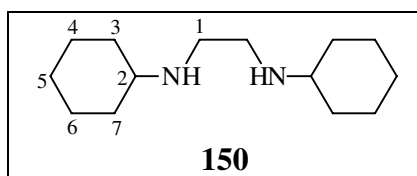
#### 4.7.13 (*N,N'*-Bis[(4*S*,5*S*)-5-amino-2,2-dimethyl-4-phenyl-1,3-dioxan]-1,2-ethandiamin)tetracarbonylchrom(0) (**149**)



**AAV 6**, 200 mg (0.45 mmol) *N,N'*-Bis[(4*S*,5*S*)-5-amino-2,2-dimethyl-4-phenyl-1,3-dioxan]-1,2-ethandiamin (**148**) und 110 mg (0.43 mmol) Tetracarbonyl(norbornadien)-chrom(0) **40** werden in 50 ml THF 45 min zum Sieden erhitzt. Säulen-chromatographische Reinigung (TBME/Petrolether 1:3 → 1:1, Länge 35 cm, Ø 2.5 cm, SiO<sub>2</sub>). 198 mg (0.33 mmol, 76 %) (*N,N'*-Bis[(4*S*,5*S*)-5-amino-2,2-dimethyl-4-phenyl-1,3-dioxan]-1,2-ethandiamin)tetracarbonylchrom(0) (**149**) als gelber, luftempfindlicher Feststoff, Smp. 103 °C (Zers.).

IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3264 \text{ cm}^{-1}$  (m, Amin), 3006 (w), 2992 (m), 2944 (m), 2876 (w), 2004 (s, CO), 1864 (s, CO), 1824 (s, CO), 1496 (w), 1472 (m), 1448 (m), 1244 (m), 1204 (s), 1096 (m), 952 (m), 856 (m), 740 (m), 700 (m). - <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, [D<sub>6</sub>]-Aceton):  $\delta = 1.41$  (s, 6H, 6-H o. 7-H), 1.57 (s, 6H, 7-H o. 6-H), 3.0 (s, br, 2H, Amin), 3.15 (m, 2H, 1-H), 3.28 (m, 2H, 1-H), 3.29 (m, 2H, 2-H), 4.20 (d, 2H, 5-H, <sup>2</sup>*J*<sub>5,5</sub> = 13.4 Hz), 4.46 (dd, 2H, 5-H, <sup>3</sup>*J*<sub>5,2</sub> = 2.1 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>5,5</sub> = 13.4 Hz), 5.49 (d, 2H, 3-H, <sup>3</sup>*J*<sub>3,2</sub> = 2.7 Hz), 7.42-7.50 (m, 10H, 9-H, 10-H, 11-H, 12-H, 13-H). - <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, [D<sub>6</sub>]-Aceton, APT):  $\delta = 17.9$  (–, C-6 o. C-7), 26.3 (–, C-7 o. C-6), 49.7 (+, C-1), 56.6 (–, C-2), 59.1 (+, C-5), 73.2 (–, C-3), 98.9 (+, C-4), 124.9 (–, C-10(12)), 128.0 (–, C-11), 129.2 (–, C-9(13)), 137.7 (+, C-8), 214.5 (+, CO<sub>ax</sub>), 225.6 (+, CO<sub>aq</sub>). - MS (70 eV, 140 °C): *m/z* (%) = 493 (7) [M<sup>+</sup>–4CO+1], 492 (16) [M<sup>+</sup>–4CO], 426 (10), 425 (25), 382 (4), 367 (6), 337 (5), 293 (28), 277 (34), 261 (8), 233 (16), 220 (100), 208 (9), 176 (6), 163 (32), 144 (15), 132 (58), 117 (16), 97 (43), 91 (22) [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub><sup>+</sup>], 84 (20), 77 (10) [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>], 69 (17), 52 (6) [<sup>52</sup>Cr]. - MS-FAB: *m/z* (%) = 492 (94) [M<sup>+</sup>–4CO]. - HRMS (C<sub>26</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Cr): ber. 492.208018; gef. 492.206757. C<sub>30</sub>H<sub>36</sub>CrN<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (604.62): ber. C 59.60, H 6.00, N 4.63; gef. C 57.86, H 6.11, N 4.49. -  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +91.6$ , (c = 0.225, Aceton).

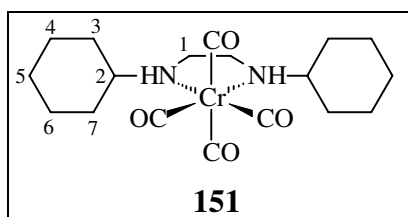
#### 4.7.14 (*N,N'*-Dicyclohexyl)-1,2-ethandiamin (**150**)<sup>[112, 113]</sup>



Zu 6.6 g (30.0 mmol) (*N,N'*-Dicyclohexyl)-1,2-ethandiimin (**84**) in 50 ml wasserfreiem Methanol werden bei  $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$  unter Rühren 2.66 g (70.0 mmol) Natriumborhydrid gegeben 3 h auf  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  erwärmt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abkondensiert und der Rückstand anschließend in 100 ml Wasser aufgenommen. Dreimalige Extraktion der wäßrigen Phase mit je 50 ml TBME, Trocknen der vereinigten, organischen Phasen über Natriumsulfat und Entfernen des *tert*-Butylmethylethers liefert 6.6 g (29.5 mmol, 98 %) (*N,N'*-Dicyclohexyl)-1,2-ethandiamin (**150**) als weißen Feststoff, Smp.  $86\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3388\text{ cm}^{-1}$  (m, Amin), 3276 (s, Amin), 2924 (s), 2852 (s), 2808 (m), 1492 (m), 1452 (s), 1376 (m), 1224 (m), 1144 (m), 1124 (s), 904 (m), 860 (m), 840 (m). -  $^1\text{H}$ -NMR (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.01\text{-}1.92$  (m, 22H, 3-H, 4-H, 5-H, 6-H, 7-H, Amin), 2.39 (m, 2H, 2-H), 2.73 (s, 4H, 1-H). -  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , DEPT):  $\delta = 25.7$  ( $\text{CH}_2$ , C-5), 26.8 ( $\text{CH}_2$ , C-4(6)), 34.3 ( $\text{CH}_2$ , C-3(7)), 47.7 ( $\text{CH}_2$ , C-1), 57.6 (CH, C-2). - MS (70 eV,  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ):  $m/z$  (%) = 225 (4) [ $\text{M}^++1$ ], 224 (20) [ $\text{M}^+$ ], 223 (6), 191 (7), 136 (7), 126 (5), 113 (22), 112 (100), 83 (8), 69 (11). - HRMS ( $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{N}_2$ ): ber. 224.225249; gef. 224.227325.

#### 4.7.15 Tetracarbonyl[*(N,N'*-dicyclohexyl)-1,2-ethandiamin]chrom(0) (**151**)





**AAV 6**, 220 mg (0.98 mmol) (*N,N'*-Dicyclohexyl)-1,2-ethandiamin (**150**) und 250 mg (0.98 mmol) Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0) **40** werden in 50 ml THF 30 min zum Sieden erhitzt. Kristallisation (60 ml Ethanol, 50ml Wasser). 375 mg (0.97 mmol, 99 %) Tetracarbonyl[*(N,N'*-dicyclohexyl)-1,2-ethandiamin]chrom(0) (**151**) als gelber, pulveriger Feststoff, Smp. 143 °C (Zers.).

**151** kann auch durch Reduktion von **85** erhalten werden:

Zu einer Suspension von 30 mg (0.79 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 20 ml THF gibt man bei -78 °C unter Rühren tropfenweise eine Lösung von 100 mg (0.26 mmol) Tetracarbonyl[*(N,N'*-dicyclohexyl)-1,2-ethandiimin]chrom(0) (**85**) in 20 ml THF. Der Reaktionsfortschritt ist am Farbumschlag von violett nach gelb zu beobachten. Nach beendeter Zugabe erwärmt man auf 20 °C und rührt weitere 60 min bei dieser Temperatur. Das Reaktionsgemisch wird auf -78 °C gekühlt und überschüssiges Lithiumaluminiumhydrid mit 2 ml gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung hydrolysiert. Man erwärmt auf 20 °C gibt 50 ml Diethylether zu, trennt die Phasen und extrahiert die wäßrige Phase mit Diethylether bis zur Farblosigkeit des Extraktes. Anschließend werden die vereinigten, organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (TBME/Petrolether 1:3 → 1:1, Länge 30 cm, Ø 2.5 cm, SiO<sub>2</sub>) gereinigt. Ausbeute 64 mg (0.64 mmol, 63 %).

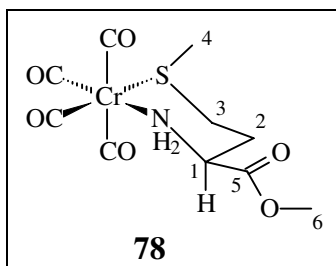
IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3280 cm<sup>-1</sup> (m, Amin), 2932 (s), 2860 (m), 2004 (s, CO), 1876 (s, CO), 1844 (s, CO), 1784 (s, CO), 1452 (m), 1264 (m), 1092 (m), 1060 (m), 960 (m), 696 (m), 656 (m). - <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.09-2.90 (m, 26H, 1-H, 2-H, 3-H, 4-H, 5-H, 6-H, 7-H), 3.96 (s, br, 2H, Amin). - <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, APT):  $\delta$  = 25.2 (+, C-5), 25.5 (+, C-4 o. C-6), 25.6 (+, C-4 o. C-6), 30.8 (+, C-3 o. C-7), 31.6 (+, C-3 o. C-7), 47.9 (+, C-1), 62.6 (-, C-2), 215.9 (+, CO<sub>ax</sub>), 227.1 (+, CO<sub>äq</sub>). - MS-FAB: *m/z* (%) = 388 (10) [M<sup>+</sup>], 304 (56) [M<sup>+</sup>-3CO], 276 (44) [M<sup>+</sup>-4CO], 225 (60) [M<sup>+</sup>-4CO-Cr+1]. C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>CrN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (388.43): ber. C 55.66, H 7.27, N 7.21; gef. C 53.67, H 7.57, N 6.99.

#### **4.8 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Komplexierung aromatischer Ligandensysteme ausgehend von Chelatdiamintetracarboxylchrom(0)-Komplexen (AAV 7)**

1 Äq. Chelatdiamintetracarboxylchrom(0)-Komplex und 2 Äq. Aren werden in dem jeweiligen Lösungsmittel gelöst bzw. suspendiert und abgedunkelt gerührt. Nun wird das Reaktionsgemisch tropfenweise mit 8 Äq. Bortrifluorid-Diethyletherat versetzt und so lange auf die jeweils angegebene Temperatur erhitzt, bis sich dünnschichtchromatographisch kein Edukt-Komplex mehr nachweisen läßt (12-24 h). Der Reaktionsfortschritt kann in der Hitze auch am Farbumschlag von orange-rot nach gelb verfolgt werden. Man kühlt das Reaktionsgemisch auf 0 °C ab und hydrolysiert das überschüssige Bortrifluorid-Diethyletherat mit Wasser. Die beiden Phasen werden im Scheidetrichter getrennt, die wäßrige Phase noch zweimal mit Diethylether extrahiert und die vereinigten, organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Zum Abtrennen der wäßrigen Phase wird bei Verwendung von THF als Lösungsmittel Diethylether zugesetzt. Nach Abkondensieren der Lösungsmittel werden die Rohprodukte säulenchromatographisch an SiO<sub>2</sub> gereinigt.

Verwendete Chelatdiamintetracarboxylchrom(0)-Komplexe, Arene, Lösungsmittel, Temperaturen, Ausbeuten und Diastereomenüberschüsse können Tabelle 2 (vgl. Kap. 2.6) entnommen werden. Die Diastereomenüberschüsse wurden NMR-spektroskopisch ermittelt. Spektroskopische Daten der synthetisierten Arenkomplexe vgl. Kap. 4.3.

#### 4.9 Tetracarbonyl[L-methioninmethylester]chrom(0) (78)



700 mg (3.18 mmol) Hexacarbonylchrom(0) und 450 mg (2.25 mmol) L-Methioninmethylesterhydrochlorid (**77**) werden in 50 ml THF suspendiert. Nach Zugabe von 1.9 ml (13.5 mmol) Triethylamin erhitzt man das Reaktionsgemisch abgedunkelt für 40 h zum Sieden, wobei sich die Suspension von weiß über gelb nach orange färbt. Das Rohprodukt wird an Kieselgel adsorbiert und säulenchromatographisch (Diethylether/Petrolether 1:2 → 1:0, Länge 30 cm, Ø 3.5 cm, SiO<sub>2</sub>) gereinigt. 361 mg (1.10 mmol, 49 %) Tetracarbonyl[L-methioninmethylester]chrom(0) (**78**) als oranger, kristalliner Feststoff, Smp. 141 °C (Zers.).

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3348 cm<sup>-1</sup> (m, Amin), 3288 (m, Amin), 2956 (w), 2920 (w), 2068 (w), 2008 (s, CO), 1872 (s, CO), 1832 (s, CO), 1724 (s, Ester), 1652 (m), 1608 (m), 1256 (m), 1229 (m), 1084 (m), 1032 (m), 584 (m), 456 (m). - <sup>1</sup>H-NMR (200.1 MHz, [D<sub>6</sub>]-Aceton):  $\delta$  = 2.44 (s, 3H, 4-H), 2.66-2.85 (m, 4H, 2-H, 3-H), 3.12-3.46 (m, 3H, 1-H, Amin), 3.64 (s, 3H, 6-H). - <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, [D<sub>6</sub>]-Aceton, DEPT):  $\delta$  = 22.4 (CH<sub>3</sub>, C-4), 27.7 (CH<sub>2</sub>, C-3), 36.3 (CH<sub>2</sub>, C-2), 51.5 (CH<sub>3</sub>, C-6), 59.2 (CH, C-1), 173.0 (C<sub>q</sub>, C-5), 215.3 (C<sub>q</sub>, CO<sub>ax</sub>), 215.9 (C<sub>q</sub>, CO<sub>ax</sub>), 224.6 (C<sub>q</sub>, CO<sub>äq</sub>), 225.1 (C<sub>q</sub>, CO<sub>äq</sub>). - MS (70 eV, 160 °C):  $m/z$  (%) = 327 (1) [M<sup>+</sup>], 326 (4) [M<sup>+</sup>-1], 298 (2) [M<sup>+</sup>-1-CO], 243 (5) [M<sup>+</sup>-3CO], 221 (16), 220 (33), 215 (21) [M<sup>+</sup>-4CO], 192 (11), 164 (13) [Cr(CO<sub>4</sub>)<sup>+</sup>], 163 (38) [M<sup>+</sup>-Cr-4CO], 146 (20), 132 (10) [M<sup>+</sup>-Cr-4CO-OCH<sub>3</sub>], 131 (36), 115 (41), 108 (37) [Cr(CO<sub>2</sub>)<sup>+</sup>], 103 (55) [M<sup>+</sup>-Cr-4CO-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-H], 80 (51) [CrCO<sup>+</sup>], 61 (100) [CH<sub>3</sub>SCH<sub>2</sub><sup>+</sup>], 52 (57) [<sup>52</sup>Cr<sup>+</sup>]. - MS-FAB:  $m/z$  (%) = 327 (24) [M<sup>+</sup>], 311 (13) [M<sup>+</sup>-NH<sub>2</sub>], 299 (14) [M<sup>+</sup>-CO], 271 (2) [M<sup>+</sup>-2CO], 243 (41) [M<sup>+</sup>-3CO], 215 (14) [M<sup>+</sup>-4CO]. -

HRMS (C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>CrNO<sub>6</sub>S): ber. 326.986869; gef. 326.986542. - C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>CrNO<sub>6</sub>S (326.99):  
ber. C 36.70, H 4.00; gef. C 36.44, H 4.05. -  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -5.4$  (c = 0.5, Aceton).

#### **4.10 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Komplexierung aromatischer Ligandensysteme ausgehend von Tetracarbonyl[L-methioninmethylester]chrom(0) (78) (AAV 8)**

1 Äq. Tetracarbonyl[L-methioninmethylester]chrom(0) (**78**) und 2 Äq. Aren werden in dem jeweiligen Lösungsmittel gelöst bzw. suspendiert und abgedunkelt gerührt. Nun wird das Reaktionsgemisch tropfenweise mit 6 Äq. Bortrifluorid-Diethyletherat versetzt und so lange auf die jeweils angegebene Temperatur erhitzt, bis sich dünnschichtchromatographisch kein Edukt-Komplex mehr nachweisen läßt (10-20 h). Man kühlt das Reaktionsgemisch auf 0 °C ab und hydrolysiert das überschüssige Bortrifluorid-Diethyletherat mit Wasser. Die beiden Phasen werden im Scheidetrichter getrennt, die wäßrige Phase noch zweimal mit Diethylether extrahiert und die vereinigten, organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Zum Abtrennen der wäßrigen Phase muß bei Verwendung von THF als Lösungsmittel Diethylether zugesetzt werden. Nach Abkondensieren der Lösungsmittel werden die Rohprodukte säulenchromatographisch an SiO<sub>2</sub> gereinigt.

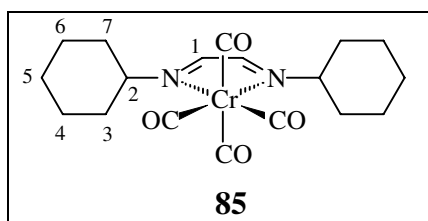
Verwendete Arene, Lösungsmittel, Temperaturen, Ausbeuten und Diastereomenüberschüsse können Tabelle 4 (vgl. Kap. 2.7.1) entnommen werden. Die Diastereomenüberschüsse wurden NMR-spektroskopisch ermittelt. Spektroskopische Daten der synthetisierten Arenkomplexe vgl. Kap. 4.3.

#### 4.11 (1,4-Diaza-1,3-butadien)tetracarbonylchrom(0)-Komplexe

##### 4.11.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung von (1,4-Diaza-1,3-butadien)tetracarbonylchrom(0)-Komplexen aus Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0) (AAV 9)

1 Äq. 1,4-Diaza-1,3-butadien und 1 Äq. Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0) **40** werden in THF gelöst, wobei bereits bei Raumtemperatur umgehend ein Farbwechsel von orange-gelb nach tief-violett zu beobachten ist. Die Lösung wird so lange gerührt oder zum Sieden erhitzt, bis dünnschichtchromatographisch kein Norbornadien-Komplex mehr nachweisbar ist. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels im Vakuum werden die Rohprodukte säulenchromatographisch gereinigt. (1,4-Diaza-1,3-butadien)tetracarbonylchrom(0)-Komplexe sind intensiv gefärbte, metallisch glänzende, kristalline Feststoffe. In koordinierenden Lösungsmitteln wie THF oder Diethylether sind sie tief-violett gefärbt, in nicht koordinierenden Solvenzien blau.

##### 4.11.2 Tetracarbonyl(*N,N'*-dicyclohexyl-1,2-ethandiimin)chrom(0) (**85**)<sup>[90]</sup>



AAV 9, 220 mg (1.0 mmol) *N,N'*-Dicyclohexyl-1,2-ethandiimin<sup>[88]</sup> (**84**) und 256 mg (1.0 mmol) Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0) **40** werden in 50 ml THF gelöst und 30 min zum Sieden erhitzt. Säulenchromatographische Reinigung (Diethylether /Petrolether 1:2 → 1:1, Länge 30 cm, Ø 2.5 cm, SiO<sub>2</sub>). 383 mg (1.0 mmol, 100 %) Tetracarbonyl(*N,N'*-dicyclohexyl-1,2-ethandiimin)chrom(0) (**85**) [(Dicyclohexyl-DAB)-

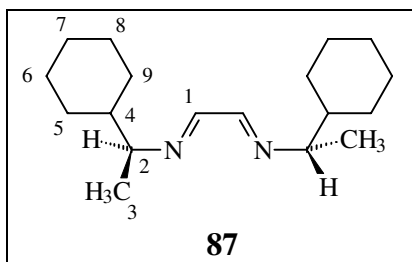
tetracarbonylchrom(0)] (**85**) als kurzzeitig luftstabiler, metallisch bronze-grün schimmernder Feststoff, Smp. 181 °C (Zers.).

**85** kann auch direkt aus Hexacarbonylchrom(0) erhalten werden:

500 mg (2.27 mmol) Hexacarbonylchrom(0) und 400 mg (1.82 mmol) *N,N'*-Dicyclohexyl-1,2-ethandiimin (**84**) werden in einem Gemisch aus 50 ml Bu<sub>2</sub>O und 5 ml THF bei Raumtemperatur suspendiert. Man erhitzt für 15 h zum Sieden (117-120 °C), wobei sich die Suspension tiefviolett färbt. Das Rohprodukt wird an Kieselgel adsorbiert und säulenchromatographisch (Diethylether/Petrolether, 1:4 → 1:1, Länge 30 cm, Ø 3.5 cm, SiO<sub>2</sub>) gereinigt. **85** fällt in einer Ausbeute von 490 mg (1.28 mmol, 70 %) an.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2932 cm<sup>-1</sup> (m), 2856 (m), 2008 (s, CO), 1940 (s, CO), 1888 (s, CO), 1732 (s, CO), 1508 (m), 1444 (w), 1292 (w), 680 (m), 648 (m), 620 (m), 536 (m), 452 (m). - <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, [D<sub>6</sub>]-Aceton):  $\delta$  = 1.20-2.02 (m, 20H, 3(7)-H, 4(6)-H, 5-H), 4.01 (m, 2H, 2-H), 8.44 (s, 2H, 1-H). - <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, [D<sub>6</sub>]-Aceton, DEPT):  $\delta$  = 25.04 (CH<sub>2</sub>, C-5), 25.05 (CH<sub>2</sub>, C-4(6)), 34.0 (CH<sub>2</sub>, C-3(7)), 73.4 (CH, C-2), 158.4 (CH, C-1), 212.4 (C<sub>q</sub>, CO<sub>ax</sub>), 230.4 (C<sub>q</sub>, CO<sub>äq</sub>). - MS (70 eV, 110 °C): *m/z* (%) = 386 (3), 385 (7) [M<sup>+</sup>+1], 328 (1) [M<sup>+</sup>-2CO], 299 (2) [M<sup>+</sup>-1-3CO], 273 (28) [M<sup>+</sup>+1-4CO], 272 (100) [M<sup>+</sup>-4CO], 270 (18), 268 (13), 215 (5), 214 (6), 202 (3), 189 (4) [M<sup>+</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>-4CO], 188 (6), 177 (10), 162 (5), 161 (4), 137 (5), 136 (5) [Cr(CO)<sub>3</sub><sup>+</sup>], 131 (5), 123 (4), 110 (5), 109 (4), 96 (5), 95 (12), 83 (11) [C<sub>6</sub>H<sub>11</sub><sup>+</sup>], 82 (15), 80 (12) [CrCO<sup>+</sup>], 79 (13). - MS-FAB: *m/z* (%) = 384 (56) [M<sup>+</sup>], 329 (22) [M<sup>+</sup>-2CO+1], 300 (33) [M<sup>+</sup>-3CO], 272 (83) [M<sup>+</sup>-4CO]. - HRMS (C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>CrN<sub>2</sub>): ber. 272.134459; gef. 272.134491. - C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>CrN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (384.39): ber. C 56.24, H 6.23, N 7.29; gef. C 56.13, H 6.25, N 7.30.

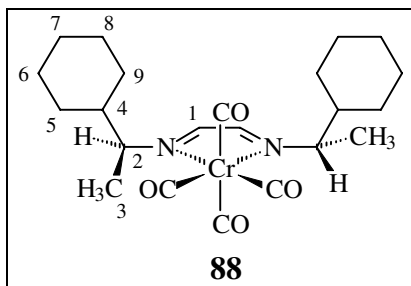
### 4.11.3 *N,N'*-Di[(*S*)-1-cyclohexylethyl]-1,2-ethandiimin (**87**)



Zu 2.92 ml (2.54 g, 20.0 mmol) (*S*)-1-Cyclohexylethylamin (**49**) in 10 ml Methanol werden bei 0 °C unter Rühren tropfenweise 1.62 ml (10.0 mmol) 30 %ige, wäßrige Glyoxallösung gegeben und nach beendeter Zugabe auf Raumtemperatur erwärmt. Man rührt noch weitere 3 h bei dieser Temperatur, wobei sich eine cremefarbene Suspension bildet. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert, dreimal mit je 10 ml kaltem Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Durch Einengen und Kühlen der Mutterlauge läßt sich die Ausbeute auf insgesamt 1.85 g (6.7 mmol, 67 %) erhöhen. *N,N'*-Di[(*S*)-1-cyclohexylethyl]-1,2-ethandiimin (**87**) fällt als weißer, pulveriger Feststoff an. Smp. 104 °C.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2976 cm<sup>-1</sup> (m), 2920 (s), 2848 (s), 1620 (s, Imin), 1436 (m), 1368 (w), 1348 (w), 1264 (w), 1124 (w), 1076 (w), 948 (m), 892 (w), 492 (m). - <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.83-1.75 (m, 22H, 4-H, 5-H, 6-H, 7-H, 8-H, 9-H), 1.16 (d, 6H, 3-H, <sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = 6.6 Hz), 2.97 (dq, 2H, 2-H, <sup>3</sup>J<sub>3,2</sub> = 6.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>4,2</sub> = 6.6 Hz), 7.85 (s, 2H, 1-H). - <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, DEPT):  $\delta$  = 20.2 (CH<sub>3</sub>, C-3), 26.8 (CH<sub>2</sub>, C-7), 27.0 (CH<sub>2</sub>, C-6 o. C-8), 27.1 (CH<sub>2</sub>, C-6 o. C-8), 30.3 (CH<sub>2</sub>, C-5 o. C-9), 30.5 (CH<sub>2</sub>, C-5 o. C-9), 44.1 (CH, C-4), 72.3 (CH, C-2), 160.9 (CH, C-1). - MS (70 eV, 60 °C): *m/z* (%) = 279 (2), 277 (3) [M<sup>+</sup>+1], 276 (11) [M<sup>+</sup>], 262 (3), 193 (100) [M<sup>+</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>], 179 (2), 165 (3), 152 (1), 151 (3), 150 (3), 137 (5), 123 (6), 111 (9) [C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>-CH<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>], 110 (2), 109 (5), 95 (5), 83 (34) [C<sub>6</sub>H<sub>11</sub><sup>+</sup>], 69 (22). - HRMS (C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>): ber. 276.256549; gef. 276.256439. - C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub> (276.26): ber. C 78.20, H 11.67, N 10.13; gef. C 78.09, H 11.62, N 9.92. -  $[\alpha]_D^{20}$  = +29.2 (c = 1, THF).

**4.11.4 Tetracarbonyl(*N,N'*-di[(*S*)-1-cyclohexylethyl]-1,2-ethandiimin)-chrom(0) (88)**



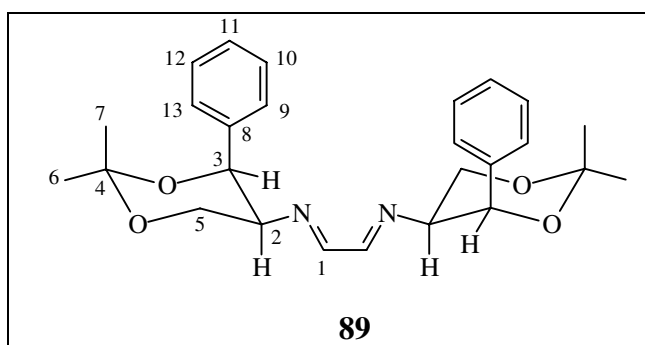
**AAV 9**, 162 mg (0.586 mmol) *N,N'*-Di[(*S*)-1-cyclohexylethyl]-1,2-ethandiimin (**87**) und 150 mg (0.586 mmol) Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0) **40** werden in 25 ml THF 30 min zum Sieden erhitzt. Säulenchromatographische Reinigung (Diethylether/Petrol-ether 1:3 → 1:1, Länge 35 cm, Ø 2.5 cm, SiO<sub>2</sub>). 257 mg (0.584 mmol, 100 %) Tetracarbonyl(*N,N'*-di[(*S*)-1-cyclohexylethyl]-1,2-ethandiimin)chrom(0) (**88**) als kurzzeitig luftstabiler, metallisch-violett schimmernder Feststoff, Smp. 173 °C (Zers.).

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2976 cm<sup>-1</sup> (m), 2936 (s), 2852 (s), 2008 (s, CO), 1916 (s, CO), 1888 (s, CO), 1828 (s, CO), 1512 (m), 1488 (m), 1448 (m), 1367 (w), 1264 (m), 1100 (m), 1036 (m), 804 (m), 684 (m), 648 (m), 620 (m). - <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, [D<sub>6</sub>]-Aceton):  $\delta$  = 0.83-2.11 (m, 22H, 4-H, 5-(9)H, 6(8)-H, 7-H), 1.51 (d, 6H, 3-H, <sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = 6.4 Hz), 3.78 (dq, 2H, 4-H, <sup>3</sup>J<sub>3,2</sub> = 6.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>4,2</sub> = 8.8 Hz), 8.36 (s, 2H, 2-H). - <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, [D<sub>6</sub>]-Aceton, DEPT):  $\delta$  = 19.2 (CH<sub>3</sub>, C-3), 25.3 (CH<sub>2</sub>, C-7), 25.8 (CH<sub>2</sub>, C-6 o. C-8), 25.9 (CH<sub>2</sub>, C-6 o. C-8), 28.5 (CH<sub>2</sub>, C-5 o. C-9), 30.5 (CH<sub>2</sub>, C-5 o. C-9), 42.2 (CH, C-4), 75.4 (CH, C-2), 159.2 (CH, C-1), 212.4 (C<sub>q</sub>, CO<sub>ax</sub>), 229.9 (C<sub>q</sub>, CO<sub>äq</sub>). - MS (70 eV, 90 °C): *m/z* (%) = 441 (3) [M<sup>+</sup>+1], 440 (5) [M<sup>+</sup>], 356 (2) [M<sup>+</sup>-3CO], 329 (9), 328 (36) [M<sup>+</sup>-4CO], 327 (100) [M<sup>+</sup>-1-4CO], 326 (5), 325 (13), 323 (8), 321 (8), 276 (4) [M<sup>+</sup>-Cr-4CO], 261 (4) [M<sup>+</sup>-Cr-4CO-CH<sub>3</sub>], 246 (6), 244 (6) [M<sup>+</sup>-4CO-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>], 242 (7), 195 (8), 194 (10), 193 (66) [M<sup>+</sup>-Cr-4CO-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>], 164 (13), 161 (10), 111 (8) [C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>CH<sup>+</sup>CH<sub>3</sub>], 109 (7), 97 (7), 96 (6) [C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>CH<sup>+</sup>CH<sub>3</sub>], 95 (7), 86 (7), 83 (28) [C<sub>6</sub>H<sub>11</sub><sup>+</sup>], 69 (45), 55(38). - HRMS (C<sub>22</sub>H<sub>32</sub>CrN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>): ber. 440.176718; gef. 440.176208. - C<sub>22</sub>H<sub>32</sub>CrN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (440.18): ber. C 59.99, H 7.32, N 6.36; gef. C 59.75, H 7.37, N 6.60. -



Aufgrund der großen Extinktion der Verbindung ist selbst in geringen Konzentrationen kein Drehwert meßbar.

#### 4.11.5 *N,N'*-Bis[(4*S*,5*S*)-5-amino-2,2-dimethyl-4-phenyl-1,3-dioxan]-1,2-ethandiimin (**89**)

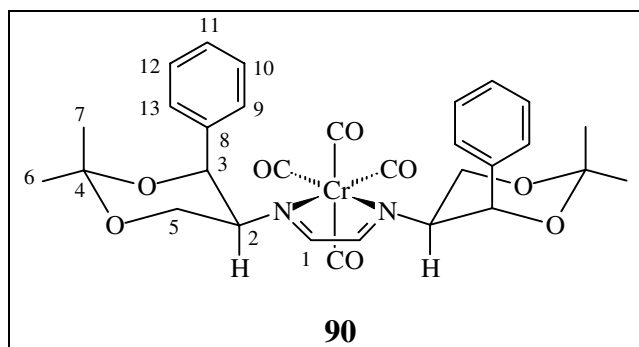


Zu 20.7 g (100.0 mmol) (+)-(4*S*,5*S*)-5-Amino-2,2-dimethyl-4-phenyl-1,3-dioxan (**52**) in 50 ml Methanol werden bei 0 °C unter Rühren tropfenweise 10.67 ml (50.0 mmol) 30 %ige, wäßrige Glyoxallösung gegeben und nach beendeter Zugabe auf Raumtemperatur erwärmt. Man rührt noch weitere 2 h bei dieser Temperatur, wobei sich eine cremefarbene Suspension bildet. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert, dreimal mit je 25 ml kaltem Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Durch mehrmaliges Einengen und Kühlen der Mutterlauge läßt sich die Ausbeute auf insgesamt 21.45 g (49.4 mmol, 99 %) erhöhen. *N,N'*-Bis[(4*S*,5*S*)-5-amino-2,2-dimethyl-4-phenyl-1,3-dioxan]-1,2-ethandiimin (**89**) fällt als weißer, pulveriger Feststoff an. Smp. 208 °C (Zers.).

IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 3064 cm<sup>-1</sup> (w), 2996 (s), 2944 (m), 2872 (m), 1624 (m, Imin), 1496 (w), 1452 (m), 1380 (s), 1268 (s), 1236 (s), 1196 (s), 1168 (s), 1124 (s), 1088 (s), 1056 (m, C-O), 1028 (m, C-O), 980 (m), 956 (m), 888 (m), 848 (s), 568 (m), 528 (m). - <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.58 (s, 6H, 6-H o. 7-H), 1.60 (s, 6H, 7-H o. 6-H), 3.31 (ddd, 2H, 2-H, <sup>3</sup>J<sub>2,5</sub> = 2.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>2,5</sub> = 2.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = 2.4 Hz), 3.78 (dd, 2H, 5-H, <sup>3</sup>J<sub>5,2</sub> = 2.1 Hz, <sup>2</sup>J<sub>5,5</sub> = 12.1 Hz), 4.34 (dd, 2H, 5-H, <sup>3</sup>J<sub>5,2</sub> = 2.8 Hz, <sup>2</sup>J<sub>5,5</sub> = 12.1 Hz), 5.23 (d, 2H, 3-H, <sup>3</sup>J<sub>3,2</sub> = 2.4 Hz), 7.08-7.22 (m, 10H, 9-H, 10-H, 11-H, 12-H, 13-H), 7.45 (s, 2H, 1-

H). -  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , DEPT):  $\delta$  = 19.9 ( $\text{CH}_3$ , C-6 o. C-7), 29.8 ( $\text{CH}_3$ , C-7 o. C-6), 65.7 ( $\text{CH}_2$ , C-5), 68.3 ( $\text{CH}$ , C-2), 74.2 ( $\text{CH}$ , C-3), 100.2 ( $\text{C}_q$ , C-4), 126.8 ( $\text{CH}$ , C-10(12)), 127.9 ( $\text{CH}$ , C-11), 128.6 ( $\text{CH}$ , C-9(13)), 138.8 ( $\text{C}_q$ , C-8), 164.0 ( $\text{CH}$ , C-1). - MS (70 eV, 150 °C):  $m/z$  (%) = 438 (1) [ $\text{M}^{+2}$ ], 437 (4) [ $\text{M}^{+1}$ ], 436 (11) [ $\text{M}^{+}$ ], 421 (6) [ $\text{M}^{+}-\text{CH}_3$ ], 378 (2) [ $\text{M}^{+}-(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ], 348 (4) [ $\text{M}^{+}-(\text{CH}_3)_2\text{COOCH}_2$ ], 301 (19), 300 (96) [ $\text{M}^{+}-(\text{CH}_3)_2\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_6$ ], 299 (6), 273 (21), 272 (98) [ $\text{M}^{+}-(\text{CH}_3)_2\text{COOCH}_2-\text{C}_6\text{H}_6$ ], 183 (8), 136 (14), 134 (8), 133 (31), 130 (9), 115 (8), 109 (18), 108 (100) [ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}^{+}$ ], 107 (77), 105 (43), 103 (17), 95 (7), 91 (19) [ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^{+}$ ], 82 (19), 81 (15), 77 (25) [ $\text{C}_6\text{H}_5^{+}$ ]. - HRMS ( $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_4$ ): ber. 436.236208; gef. 436.234406. -  $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_4$  (436.55): ber. C 71.54, H 7.39, N 6.42; gef. C 71.45, H 7.34, N 6.37. -  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +112.6$  ( $c = 1$ , Aceton).

#### 4.11.6 **(*N,N'*-Bis[(4*S*,5*S*)-5-amino-2,2-dimethyl-4-phenyl-1,3-dioxan]-1,2-ethandiimin)tetracarbonylchrom(0) (90)**



AAV 9, 903 mg (2.07 mmol) *N,N'*-Bis[(4*S*,5*S*)-5-amino-2,2-dimethyl-4-phenyl-1,3-dioxan]-1,2-ethandiimin (**89**) und 530 mg (2.07 mmol) Tetracarbonyl(norbornadien)-chrom(0) **40** werden in 50 ml THF gelöst und 3 h bei 20 °C gerührt. Säulenchromatographische Reinigung (Diethylether/Petrolether 1:5 → 1:3, Länge 30 cm, Ø 5 cm,  $\text{SiO}_2$ ). 1.24 g (2.07 mmol, 100 %) (*N,N'*-Bis[(4*S*,5*S*)-5-amino-2,2-dimethyl-4-phenyl-1,3-dioxan]-1,2-ethandiimin)tetracarbonylchrom(0) (**90**) als kurzzeitig luftstabiler, metallisch-violett glänzender Feststoff, Smp. 165 °C (Zers.).

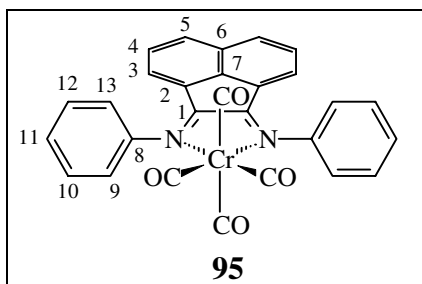
IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3060 \text{ cm}^{-1}$  (w), 3012 (w), 2992 (m), 2960 (m), 2940 (m), 2868 (m), 2008 (s, CO), 1916 (s, CO), 1840 (s, CO), 1631 (m, Imin), 1488 (m), 1448 (m), 1384 (m), 1328 (m), 1272 (m), 1240 (m), 1200 (m), 1168 (m), 1128 (m), 1080 (m), 1032 (m), 836 (m), 744 (m), 700 (m), 680 (m), 640 (m), 620 (m). -  $^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $[\text{D}_6]$ -Aceton):  $\delta = 1.36$  (s, 6H, 6-H o. 7-H), 1.47 (s, 6H, 7-H o. 6-H), 3.68 (m, 2H, 2-H), 4.53 (m, 4H, 5-H), 5.47 (s, 2H, 3-H), 7.04-7.23 (m, 10H, 9-H, 10-H, 11-H, 12-H, 13-H), 8.67 (s, 2H, 1-H). -  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $[\text{D}_6]$ -Aceton, APT):  $\delta = 17.8$  (-, C-6 o. C-7), 28.7 (-, C-7 o. C-6), 63.5 (+, C-5), 65.0 (-, C-2), 72.0 (-, C-3), 99.6 (+, C-4), 125.1 (-, C-10(12)), 127.1 (-, C-11), 128.0 (-, C-9(13)), 137.8 (+, C-8). 162.8 (-, C-1), 211.4 (+,  $\text{CO}_{\text{ax}}$ ), 229.7 (+,  $\text{CO}_{\text{äq}}$ ). - MS (70 eV, 200 °C):  $m/z$  (%) = 490 (11), 489 (37), 488 (77)  $[\text{M}^+ - 4\text{CO}]$ , 438 (10), 400 (53)  $[\text{M}^+ - 4\text{CO} - (\text{CH}_3)_2\text{COOCH}_2]$ , 382 (34), 342 (22), 325 (31), 312 (100), 236 (87), 156 (30), 133 (47), 117 (70), 105 (73), 91 (65)  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^+]$ , 77 (80)  $[\text{C}_6\text{H}_5^+]$ . - HRMS ( $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{CrN}_2\text{O}_4$ ): ber. 488.176718; gef. 488.175018. -  $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{CrN}_2\text{O}_8$  (600.59): ber. C 60.00, H 5.37, N 4.66; gef. C 56.42, H 5.93, N 3.59. - Aufgrund der großen Extinktion der Verbindung ist selbst in geringen Konzentrationen kein Drehwert meßbar.

## 4.12 [Bis(arylamino)acenaphthen]tetracarbonylchrom(0)-Komplexe

### 4.12.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung von [Bis(arylamino)acenaphthen]tetracarbonylchrom(0)-Komplexen (AAV 10)

1 Äq. [Bis(arylamino)acenaphthen]zinkdichlorid-Komplex<sup>[93]</sup> und 1 Äq. Tetracarbonyl-(norbornadien)chrom(0) **40** werden in THF gelöst, wobei bereits bei Raumtemperatur umgehend ein Farbwechsel von orange-gelb nach dunkelgrün zu beobachten ist. Die Lösung wird so lange gerührt, bis dünnschichtchromatographisch kein Norbornadien-Komplex mehr nachweisbar ist. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels im Vakuum werden die Rohprodukte an Kieselgel adsorbiert und säulenchromatographisch gereinigt. (1,4-Diaza-1,3-butadien)tetracarbonylchrom(0)-Komplexe sind dunkelgrün gefärbte, kristalline Feststoffe.

#### 4.12.2 Tetracarbonyl[bis(phenylamin)acenaphthen]chrom(0) (**95**)



**AAV 10**, 547 mg (1.17 mmol) [Bis(phenylamin)acenaphthen]zinkdichlorid-Komplex<sup>[93]</sup> **92** und 300 mg (1.17 mmol) Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0) **40** werden in 100 ml THF gelöst und 1 h bei 20 °C gerührt. Säulenchromatographische Reinigung (Diethylether/Petrolether 1:4 → 1:1, Länge 30 cm, Ø 3.5 cm, SiO<sub>2</sub>). 320 mg (0.65 mmol, 55 %) Tetracarbonyl[bis(phenylamin)acenaphthen]chrom(0) (**95**) als dunkelgrüner, kristalliner Feststoff, Smp. 144 °C (Zers.).

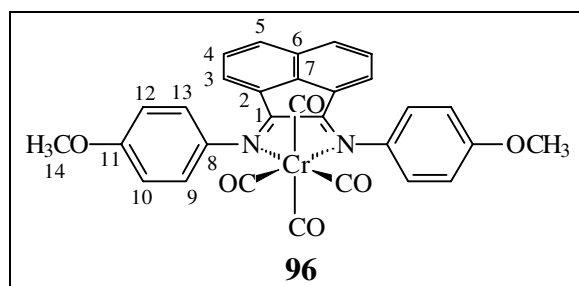
IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 3064 cm<sup>-1</sup> (w), 2004 (s, CO), 1924 (s, CO), 1864 (s, CO), 1696 (w), 1652 (w), 1588 (m), 1524 (m), 1484 (m), 1416 (m), 1296 (m), 1096 (m), 848 (m), 828 (m), 696 (m), 676 (m), 663 (m). - <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, [D<sub>6</sub>]-Aceton):  $\delta$  = 6.77 (m, 2H), 7.50-7.72 (m, 12H), 8.03-8.07 (m, 2H). - <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, [D<sub>6</sub>]-Aceton, APT):  $\delta$  = 122.2 (-, C-9(13)), 124.5 (-, C-3 o. C-4 o. C-5 o. C-11), 128.3 (+, C-2 o. C-6 o. C-7), 128.7 (-, C-3 o. C-4 o. C-5 o. C-11), 129.7 (-, C-3 o. C-4 o. C-5 o. C-11), 131.07 (-, C-3 o. C-4 o. C-5 o. C-11), 131.1 (-, C-10(12)), 133.1 (+, C-2 o. C-6 o. C-7), 143.6 (+, C-2 o. C-6 o. C-7), 153.6 (+, C-8), 169.8 (+, C-1), 213.9 (+, CO<sub>ax</sub>), 230.8 (+, CO<sub>äq</sub>). - MS-FAB:  $m/z$  (%) = 496 (22) [M<sup>+</sup>], 440 (10) [M<sup>+</sup>-2CO], 412 (100) [M<sup>+</sup>-3CO], 384 (64) [M<sup>+</sup>-4CO], 331 (38) [M<sup>+</sup>-4CO-Cr-1]. - C<sub>28</sub>H<sub>16</sub>CrN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (496.44): ber. C 67.74, H 3.25, N 5.64; gef. C 65.56, H 3.47, N 5.20.

Kristallstrukturanalyse von **95**:

C<sub>28</sub>H<sub>16</sub>CrN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Kristallgröße 0.13 × 0.13 × 0.13 mm,  $a = 7.749(1)$ ,  $b = 16.706(4)$ ,  $c = 18.791(3)$  Å,  $\alpha = 90$ ,  $\beta = 90.33$ ,  $\gamma = 90$  °,  $V = 2432.5(8)$  Å<sup>3</sup>,  $d_{\text{ber.}} = 1.356$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 5.1$  cm<sup>-1</sup>, F(000) = 1016 e, Z = 4, Kristallsystem monoklin, Raumgruppe P21/c (Nr. 14),

Stoe IPDS (Imaging Plate) Diffraktometer,  $\text{MoK}\alpha$ ,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ,  $T = 300 \text{ K}$ ,  $2\theta_{\text{min}} = 4.3^\circ$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 48.3^\circ$ ,  $\Delta\Phi = 1.5^\circ$ , 17424 gemessene Reflexe ( $\pm 8$ ,  $\pm 19$ ,  $\pm 21$ ), 3614 unabhängige und 759 beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma$ ], Vollständigkeit der Daten 94.3 %,  $R(I) = 0.245$ , Absorptionskorrektur: keine, Extinktionskorrektur: keine, Verfeinerungsprogramm: SHELXL-93,  $N_{\text{ref}} = 3614$ ,  $N_{\text{par}} = 316$ ,  $R = 0.0245$ ,  $R_w = 0.0610$  [ $w = 1/\sigma^2(F_0^2)$ ],  $S = 0.35$ , min./max. Restelektronendichte  $-0.13/0.11 \text{ e\AA}^{-3}$ .

#### 4.12.3 Tetracarbonyl[bis(*p*-methoxyphenylamin)acenaphthen]chrom(0) (96)

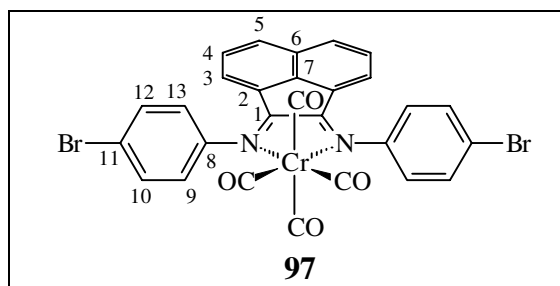


**AAV 10**, 220 mg (0.41 mmol) [Bis(*p*-methoxyphenylamin)acenaphthen]zinkdichlorid-Komplex<sup>[93]</sup> **93** und 105 mg (0.41 mmol) Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0) **40** werden in 30 ml THF gelöst und 1 h bei 20 °C gerührt. Säulenchromatographische Reinigung (TBME/Petrolether 1:2 → 2:1, Länge 30 cm, Ø 2.5 cm, SiO<sub>2</sub>). 132 mg (0.24 mmol, 58 %) Tetracarbonyl[bis(*p*-methoxyphenylamin)acenaphthen]chrom(0) (**96**) als dunkelgrüner, kristalliner Feststoff, Smp. 143 °C (Zers.).

IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1994 \text{ cm}^{-1}$  (s, CO), 1894 (s, CO), 1852 (s, CO), 1605 (m), 1504 (w), 1416 (s), 1295 (m), 1245 (m), 1167 (w), 1033 (m), 828 (m), 777 (w), 675 (m), 622 (m). - <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, [D<sub>6</sub>]-Aceton):  $\delta = 3.91$  (s, 6H, 14-H), 6.88 (m, 2H), 7.18 (m, 4H), 7.42 (m, 4H), 7.51 (m, 2H), 8.05 (m, 2H). - <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, [D<sub>6</sub>]-Aceton, APT):  $\delta = 54.9$  (–, C-14), 114.6 (–, C-10(12)), 121.9 (–, C-9(13)), 122.8 (–, C-3 o. C-4 o. C-5), 126.7 (+, C-2 o. C-6 o. C-7), 128.0 (–, C-3 o. C-4 o. C-5), 129.3 (–, C-3 o. C-4 o. C-5), 131.4 (+, C-2 o. C-6 o. C-7), 141.8 (+, C-2 o. C-6 o. C-7), 145.1 (+, C-8),

158.7 (+, C-11), 168.1 (+, C-1), 214.1 (+, CO<sub>ax</sub>), 228.5 (+, CO<sub>äq</sub>). - MS-FAB:  $m/z$  (%) = 444 (4) [M<sup>+</sup>-4CO], 429 (11) [M<sup>+</sup>-4CO-CH<sub>3</sub>]. - C<sub>30</sub>H<sub>20</sub>CrN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (556.49): ber. C 64.75, H 3.62, N 5.03; gef. C 64.48, H 3.77, N 4.65.

#### 4.12.4 [Bis(*p*-bromphenylamin)acenaphthen]tetracarbonylchrom(0) (96)



**AAV 10**, 626 mg (1.0 mmol) [Bis(*p*-bromphenylamin)acenaphthen]zinkdichlorid-Komplex<sup>[93]</sup> **94** und 256 mg (1.0 mmol) Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0) **40** werden in 80 ml THF gelöst und 2 h bei 20 °C gerührt. Säulenchromatographische Reinigung (TBME/Petrolether 1:3 → 2:1, Länge 35 cm, Ø 3.5 cm, SiO<sub>2</sub>). 596 mg (0.91 mmol, 91 %) [Bis(*p*-bromphenylamin)acenaphthen]tetracarbonylchrom(0) (**97**) als metallisch glänzender, grüner, kristalliner Feststoff, Smp. 146 °C (Zers.).

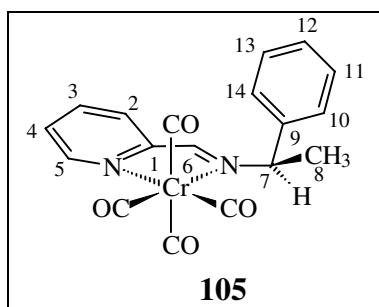
IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2000 cm<sup>-1</sup> (s, CO), 1900 (s, CO), 1860 (s, CO), 1636 (w), 1600 (m), 1524 (m), 1480 (s), 1416 (m), 1300 (m), 1008 (m), 956 (m), 824 (m), 712 (m), 672 (m). - <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, [D<sub>6</sub>]-Aceton):  $\delta$  = 6.83-6.92 (m, 2H), 7.20-7.72 (m, 8H), 7.86-8.11 (m, 4H). - <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, [D<sub>6</sub>]-Aceton, APT):  $\delta$  = 119.8 (+, C-11), 122.9 (-, C-3 o. C-4 o. C-5), 126.5 (+, C-2 o. C-6 o. C-7), 128.2 (-, C-3 o. C-4 o. C-5), 129.6 (-, C-3 o. C-4 o. C-5), 131.1 (-, C-9(13) o. C-10(12)), 131.4 (+, C-2 o. C-6 o. C-7), 132.8 (-, C-9(13) o. C-10(12)), 141.9 (+, C-2 o. C-6 o. C-7), 150.9 (+, C-8), 168.4 (+, C-1), 213.6 (+, CO<sub>ax</sub>), 230.9 (+, CO<sub>äq</sub>). - MS-FAB:  $m/z$  (%) = 654 (25) [M<sup>+</sup>], 570 (40) [M<sup>+</sup>-3CO], 542 (15) [M<sup>+</sup>-4CO], 490 (32) [M<sup>+</sup>-4CO-Cr]. - C<sub>28</sub>H<sub>14</sub>BrCrN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (654.23): ber. C 51.40, H 2.16, N 4.28; gef. C 51.35, H 2.46, N 4.20.

## 4.13 Tetracarbonyl[*N*-(2-pyridinylmethyl)imin]chrom(0)-Komplexe

### 4.13.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung von Tetracarbonyl[*N*-(2-pyridinylmethyl)imin]chrom(0) Komplexen (AAV 11)

1 Äq. *N*-(2-Pyridinylmethyl)imin<sup>[92]</sup> und 1 Äq. Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0) **40** werden in THF gelöst, wobei bereits bei Raumtemperatur umgehend ein Farbwechsel von orange-gelb nach violett zu beobachten ist. Die Lösung wird so lange gerührt oder zum Sieden erhitzt bis dünnschichtchromatographisch kein Norbornadien-Komplex mehr nachweisbar ist. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels im Vakuum werden die Rohprodukte säulenchromatographisch gereinigt. Tetracarbonyl[*N*-(2-pyridinylmethyl)imin]chrom(0)-Komplexe sind intensiv violett gefärbte, kristalline Feststoffe.

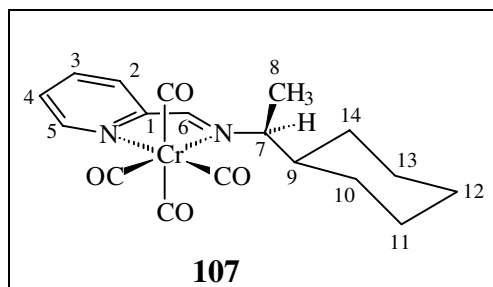
### 4.13.2 Tetracarbonyl[*N*-(2-pyridinylmethyl)-(*R*)-1-phenylethylimin]chrom(0) (**105**)



AAV 11, 336 mg (1.6 mmol) *N*-(2-Pyridinylmethyl)-(R)-1-phenylethylimin<sup>[92]</sup> (**104**) und 410 mg (1.6 mmol) Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0) **40** werden in 50 ml THF gelöst und 2 h bei 20 °C gerührt. Säulenchromatographische Reinigung (TBME/Petrol-ether 1:2 → 1:0, Länge 40 cm, Ø 2.5 cm, SiO<sub>2</sub>). 600 mg (1.6 mmol, 100 %) Tetracarbonyl[*N*-(2-pyridinylmethyl)-(R)-1-phenylethylimin]chrom(0) (**105**) als tiefvioletter, kristalliner Feststoff, Smp. 128 °C (Zers.).

IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3084 \text{ cm}^{-1}$  (w), 3060 (w), 3028 (w), 2976 (w), 2936 (w), 2868 (w), 2004 (s, CO), 1880 (s, CO), 1876 (s, CO), 1828 (s, CO), 1656 (w, Imin), 1608 (m), 1552 (m), 1468 (m), 1452 (m), 1372 (m), 1300 (m), 1248 (m), 1156 (m), 1096 (m), 1016 (w), 936 (w), 788 (w), 768 (m), 748 (m), 688 (m), 648 (m), 632 (m), 544 (m), 464 (m), 444 (m). -  $^1\text{H-NMR}$  (200.1 MHz,  $[\text{D}_6]$ -Aceton):  $\delta = 1.95$  (d, 3H, 8-H,  $^3J_{8,7} = 6.8$  Hz), 6.53 (q, 1H, 7-H,  $^3J_{8,7} = 6.8$  Hz), 7.28-7.52 (m, 5H, 10-H, 11-H, 12-H, 13-H, 14-H), 7.61 (m, 1H, 4-H), 8.09 (m, 2H, 2-H, 3-H), 8.96 (s, 1H, 6-H), 9.19 (d, 1H, 5-H,  $^3J_{4,5} = 5.4$  Hz). -  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $[\text{D}_6]$ -Aceton, APT):  $\delta = 20.6$  (-, C-8), 70.9 (-, C-7), 125.9 (-, C-4), 127.6 (-, C-10(14)), 127.74 (-, C-2 o. C-12), 127.78 (-, C-2 o. C-12), 128.3 (-, C-11(13)), 137.1 (-, C-3), 140.7 (+, C-9), 152.9 (-, C-5), 155.1 (+, C-1). 161.8 (-, C-6), 212.4 (+,  $\text{CO}_{\text{ax}}$ ), 212.7 (+,  $\text{CO}_{\text{ax}}$ ), 227.9 (+,  $\text{CO}_{\text{äq}}$ ), 229.6 (+,  $\text{CO}_{\text{äq}}$ ). - MS (70 eV, 130 °C):  $m/z$  (%) = 375 (4), 374 (15)  $[\text{M}^+]$ , 346 (1)  $[\text{M}^+-\text{CO}]$ , 318 (2)  $[\text{M}^+-2\text{CO}]$ , 291 (4), 290 (16)  $[\text{M}^+-3\text{CO}]$ , 263 (16), 262 (57)  $[\text{M}^+-4\text{CO}]$ , 210 (3)  $[\text{M}^+-4\text{CO}-\text{Cr}]$ , 195 (21)  $[\text{M}^+-4\text{CO}-\text{Cr}-\text{CH}_3]$ , 159 (20), 158 (100)  $[\text{C}_5\text{H}_4\text{NCHNHCr}^+]$ , 131 (19), 130 (26), 105 (23), 77 (8). - HRMS ( $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{CrN}_2\text{O}_4$ ): ber. 374.035867; gef. 374.036157. -  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{CrN}_2\text{O}_4$  (374.31): ber. C 57.76, H 3.77, N 7.48; gef. C 57.25, H 3.78, N 7.29. - Aufgrund der großen Extinktion der Verbindung ist selbst in geringen Konzentrationen kein Drehwert meßbar.

#### 4.13.3 Tetracarbonyl[*N*-(2-pyridinylmethyl)-(S)-1-cyclohexylethylimin]chrom(0) (107)



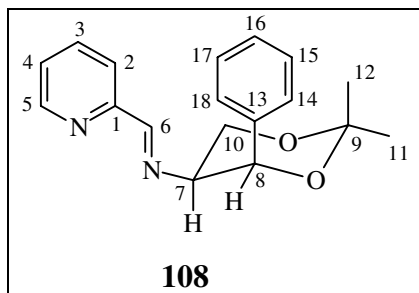
AAV 11, 228 mg (1.06 mmol) *N*-(2-Pyridinylmethyl)-(S)-1-cyclohexylethylimin<sup>[92]</sup> (106) und 270 mg (1.06 mmol) Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0) 40 werden in



50 ml THF gelöst und 1 h zum Sieden erhitzt. Säulenchromatographische Reinigung (Diethylether/Petrolether 1:1 → 1:0, Länge 40 cm, Ø 2.5 cm, SiO<sub>2</sub>). 400 mg (1.05 mmol, 99 %) Tetracarbonyl[*N*-(2-pyridinylmethyl)-(S)-1-cyclohexylethylimin]-chrom(0) (**107**) als rot-violetter, kristalliner Feststoff, Smp. 114 °C (Zers.).

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2936 cm<sup>-1</sup> (m), 2856 (m), 2012 (s, CO), 1904 (s, CO), 1880 (s, CO), 1824 (s, CO), 1472 (m), 1452 (w), 1100 (m), 1024 (m), 800 (m), 764 (m), 748 (w), 688 (w), 644 (m), 628 (m). - <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, [D<sub>6</sub>]-Aceton):  $\delta$  = 0.85-2.15 (m, 11H), 1.55 (d, 3H, 8-H, <sup>3</sup>J<sub>7,8</sub> = 6.44 Hz), 3.12 (dq, 1H, 7-H, <sup>3</sup>J<sub>8,7</sub> = 6.44 Hz, <sup>3</sup>J<sub>7,9</sub> = 6.62 Hz), 7.61 (m, 1H, 4-H), 8.03 (m, 1H, 2-H), 8.08 (m, 1H, 3-H), 8.72 (s, 1H, 6-H), 9.21 (m, 1H, 5-H). - <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, [D<sub>6</sub>]-Aceton, DEPT):  $\delta$  = 19.0 (CH<sub>3</sub>, C-8), 25.2 (CH<sub>2</sub>, C-12), 25.8 (CH<sub>2</sub>, C-11 o. C-13), 25.9 (CH<sub>2</sub>, C-13 o. C-11), 28.4 (CH<sub>2</sub>, C-10 o. C-14), 30.6 (CH<sub>2</sub>, C-14 o. C-10), 41.8 (CH, C-9), 75.0 (CH, C-7), 125.9 (CH, C-4), 127.4 (CH, C-2), 137.2 (CH, C-3), 152.8 (CH, C-5), 154.6 (C<sub>q</sub>, C-1), 161.7 (CH, C-6), 212.69 (C<sub>q</sub>, CO<sub>ax</sub>), 212.71 (C<sub>q</sub>, CO<sub>ax</sub>), 228.3 (C<sub>q</sub>, CO<sub>äq</sub>), 229.1 (C<sub>q</sub>, CO<sub>äq</sub>). - MS (70 eV, 140 °C): *m/z* (%) = 381 (1) [M<sup>+</sup>+1], 380 (3) [M<sup>+</sup>], 296 (2) [M<sup>+</sup>-3CO], 295 (6) [M<sup>+</sup>-1-3CO], 269 (8), 268 (28) [M<sup>+</sup>-4CO], 201 (4) [M<sup>+</sup>-4CO-Cr-CH<sub>3</sub>], 187 (6), 186 (30), 158 (4), 157 (5), 134 (12), 133 (100) [M<sup>+</sup>-4CO-Cr-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>], 130 (24), 119 (14), 93 (12), 92 (51), 80 (6) [CrCO<sup>+</sup>], 65 (15), 55 (18). - HRMS (C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>CrN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>): ber. 380.082817; gef. 380.088623. - C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>CrN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (380.36): ber. C 56.84, H 5.30, N 7.37; gef. C 56.37, H 5.32, N 7.01. - Aufgrund der großen Extinktion der Verbindung ist selbst in geringen Konzentrationen kein Drehwert meßbar.

**4.13.4** *N*-(2-Pyridinylmethyl)-(4*S*,5*S*)-5-amino-2,2-dimethyl-4-phenyl-1,3-dioxan (**108**)

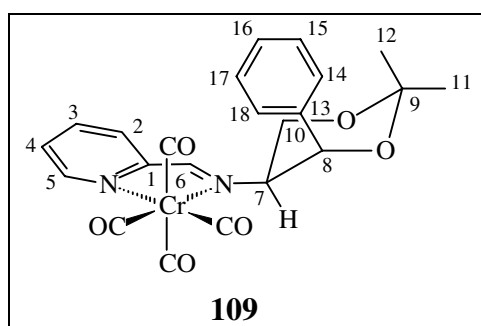


10.35 g (50.0 mmol) (+)-(4*S*,5*S*)-5-Amino-2,2-dimethyl-4-phenyl-1,3-dioxan (**52**) und 5.35 g (4.75 ml, 50.0 mmol) Pyridin-2-aldehyd (**103**) werden in 50 ml Benzol gelöst und über 10 g Natriumsulfat für 15 h bei 50 °C gerührt. Nach beendeter Reaktion wird das Natriumsulfat abfiltriert und dreimal mit je 25 ml Diethylether gewaschen. Die vereinigten Lösungsmittel werden abkondensiert und das Produkt im Vakuum bei 50 °C getrocknet. *N*-(2-Pyridinylmethyl)-(4*S*,5*S*)-5-amino-2,2-dimethyl-4-phenyl-1,3-dioxan (**108**) muß nicht weiter gereinigt werden und fällt als cremefarbener Feststoff in einer Ausbeute von 14.8 g (50.0 mmol, 100 %) an. Smp. 152 °C.

IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 3064 cm<sup>-1</sup> (w), 2996 (s), 2872 (m), 1648 (m, Imin), 1588 (m), 1468 (m), 1452 (m), 1380 (s), 1268 (m), 1236 (s), 1196 (s), 1168 (s), 1124 (s), 1096 (s), 1056 (s), 1028 (m), 960 (m), 848 (m). - <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.65 (s, 3H, 11-H o. 12-H), 1.66 (s, 3H, 11-H o. 12-H), 3.55 (ddd, 1H, 7-H, <sup>3</sup>J<sub>10,7</sub> = 2.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>10,7</sub> = 3.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>8,7</sub> = 2.63 Hz), 3.97 (dd, 1H, 10-H, <sup>2</sup>J<sub>10,10</sub> = 12 Hz, <sup>3</sup>J<sub>10,7</sub> = 2.2 Hz), 4.47 (dd, 1H, 10-H, <sup>2</sup>J<sub>10,10</sub> = 12 Hz, <sup>3</sup>J<sub>10,7</sub> = 3.0 Hz), 5.33 (d, 1H, 8-H, <sup>3</sup>J<sub>8,7</sub> = 2.63 Hz), 7.08-7.35 (m, 6H, 4-H, 14-H, 15-H, 16-H, 17-H, 18-H), 7.69 (m, 1H, 3-H), 7.98 (m, 1H, 2-H), 8.50 (s, br, 1H, 6-H), 8.52 (m, 1H, 5-H). - <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, APT):  $\delta$  = 19.5 (-, C-11 o. C-12), 29.1 (-, C-11 o. C-12), 64.9 (+, C-10), 67.2 (-, C-7), 74.1 (-, C-8), 99.5 (+, C-9), 121.3 (-, C-4), 124.6 (-, C-2), 126.7 (-, C-15(17)), 127.3 (-, C-16), 127.9 (-, C-14(18)), 136.3 (-, C-3), 138.9 (+, C-13), 149.0 (-, C-5), 154.5 (+, C-1), 163.0 (-, C-6). - MS (70 eV, 70 °C): *m/z* (%) = 281 (1) [M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>], 190 (10), 133 (10), 132 (100), 131 (40), 105 (6), 92 (8), 79 (10). - MS-FAB: *m/z* (%) = 297 (56) [M<sup>+</sup>+1], 281 (18)

[M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>]. - HRMS (C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>): ber. 281.129003; gef. 281.129364. - C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (296.36): ber. C 72.95, H 6.80, N 9.45; gef. C 72.90, H 6.66, N 9.41. -  $[\alpha]_D^{20} = +284.4$ , (c = 1, THF).

#### 4.13.5 Tetracarbonyl[*N*-(2-pyridinylmethyl)-(4*S*,5*S*)-5-amino-2,2-dimethyl-4-phenyl-1,3-dioxan]chrom(0) (**109**)

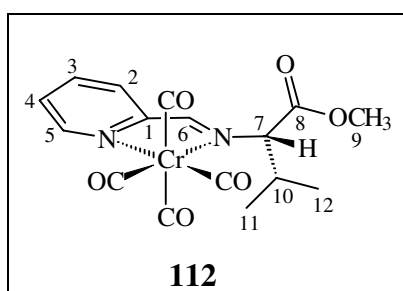


**AAV 11**, 450 mg (1.52 mmol) *N*-(2-Pyridinylmethyl)-(4*S*,5*S*)-5-amino-2,2-dimethyl-4-phenyl-1,3-dioxan (**108**) und 270 mg (1.52 mmol) Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0) **40** werden in 70 ml THF gelöst und 2 h bei 20 °C gerührt. Säulenchromatographische Reinigung (TBME/Petrolether 1:2 → 1:0, Länge 40 cm, Ø 3 cm, SiO<sub>2</sub>). 697 mg (1.52 mmol, 100 %) Tetracarbonyl[*N*-(2-pyridinylmethyl)-(4*S*,5*S*)-5-amino-2,2-dimethyl-4-phenyl-1,3-dioxan]chrom(0) (**109**) als metallisch violett glänzender, kristalliner Feststoff, Smp. 136 °C (Zers.).

IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3076 \text{ cm}^{-1}$  (w), 3018 (w), 2988 (w), 2940 (w), 2872 (m), 2004 (s, CO), 1900 (s, CO), 1880 (s, CO), 1828 (s, CO), 1604 (w), 1468 (m), 1448 (m), 1380 (m), 1240 (m), 1200 (m), 1084 (m), 960 (w), 840 (w), 768 (m), 740 (m), 688 (m), 644 (m), 628 (m). - <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, [D<sub>6</sub>]-Aceton):  $\delta = 1.63$  (s, 3H, 11-H o. 12-H), 1.73 (s, 3H, 11-H o. 12-H), 4.22 (m, 1H, 7-H), 4.86 (m, 2H, 10-H), 5.80 (s, br, 1H, 8-H), 7.13-7.54 (m, 6H, 4-H, 14-H, 15-H, 16-H, 17-H, 18-H), 7.94 (m, 1H, 3-H), 8.02 (m, 1H, 2-H), 9.03 (m, 1H, 5-H), 9.22 (s, br, 1H, 6-H). - <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, [D<sub>6</sub>]-Aceton, APT):  $\delta = 18.0$  (-, C-11 o. C-12), 26.3 (-, C-11 o. C-12), 63.1 (+, C-10), 64.9 (-, C-7),

72.2 (–, C-8), 99.9 (+, C-9), 125.1 (–, C-14(18)), 125.8 (–, C-4), 127.1 (–, C-2 o. C-16), 127.6 (–, C-2 o. C-16), 128.2 (–, C-15(17)), 137.0 (+, C-13), 138.1 (–, C-3), 152.6 (–, C-5), 154.9 (+, C-1), 165.4 (–, C-6), 211.4 (+, CO<sub>ax</sub>), 213.2 (+, CO<sub>ax</sub>), 227.7 (+, CO<sub>äq</sub>), 229.3 (+, CO<sub>äq</sub>). - MS (70 eV, 90 °C):  $m/z$  (%) = 460 (4) [M<sup>+</sup>], 350 (9), 349 (21) [M<sup>+</sup>–4CO+1], 290 (6), 260 (31), 207 (8), 184 (9), 155 (12), 132 (27), 99 (38), 85 (49), 74 (100). - HRMS (C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>CrN<sub>2</sub>O<sub>6</sub>): ber. 460.072646; gef. 460.070038. - C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>CrN<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (460.40): ber. C 57.39, H 4.38, N 6.08; gef. C 58.01, H 4.89, N 5.56. - Aufgrund der großen Extinktion der Verbindung ist selbst in geringen Konzentrationen kein Drehwert meßbar.

#### 4.13.6 Tetracarbonyl[*N*-(2-pyridinylmethyl)-L-valinmethylester]chrom(0) (**112**)

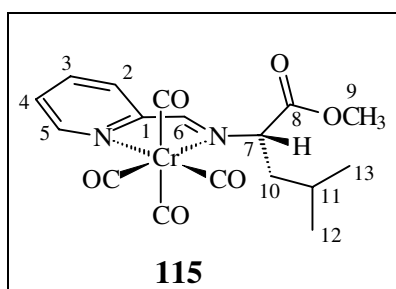


**AAV 11**, 86 mg (0.39 mmol) *N*-(2-Pyridinylmethyl)-L-valinmethylester (**111**) und 100 mg (0.39 mmol) Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0) **40** werden in 50 ml THF gelöst und 2 h zum Sieden erhitzt. Säulenchromatographische Reinigung (Diethylether/Petrolether 1:3 → 1:1, Länge 40 cm, Ø 2 cm, SiO<sub>2</sub>). 77 mg (0.20 mmol, 51 %) Tetracarbonyl[*N*-(2-pyridinylmethyl)-L-valinmethylester]chrom(0) (**112**) als violetter Feststoff, Smp. 112 °C (Zers.).

IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 2986 cm<sup>-1</sup> (w), 2008 (s, CO), 1912 (s, CO), 1840 (s, CO), 1732 (m, Ester), 1604 (m), 1464 (w), 1096 (w), 1012 (w), 804 (w), 624 (m). - <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, [D<sub>6</sub>]-Aceton):  $\delta$  = 1.02 (d, 3H, 11-H o. 12-H, <sup>3</sup>J<sub>10,11</sub> = 6.6 Hz), 1.12 (d, 3H, 11-H o. 12-H, <sup>3</sup>J<sub>10,12</sub> = 6.6 Hz), 2.76 (m, 1H, 10-H), 3.80 (s, 3H, 9-H), 4.57 (d, 1H, 7-H, <sup>3</sup>J<sub>10,7</sub>

= 9.3 Hz), 7.64 (m, 1H, 4-H), 8.15 (m, 2H, 2-H, 3-H), 8.94 (s, 1H, 6-H), 9.22 (m, 1H, 5-H). -  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz,  $[\text{D}_6]$ -Aceton, APT):  $\delta$  = 18.7 (–, C-11 o. C-12), 18.8 (–, C-11 o. C-12), 30.7 (–, C-10), 51.8 (–, C-9), 81.0 (–, C-7), 126.5 (–, C-4), 128.5 (–, C-2), 137.3 (–, C-3), 153.1 (–, C-5), 154.6 (+, C-1), 165.6 (–, C-6), 169.6 (+, C-8), 212.3 (+,  $\text{CO}_{\text{ax}}$ ), 212.5 (+,  $\text{CO}_{\text{ax}}$ ), 226.7 (+,  $\text{CO}_{\text{äq}}$ ), 229.6 (+,  $\text{CO}_{\text{äq}}$ ). - MS (70 eV, 140 °C):  $m/z$  (%) = 384 (3)  $[\text{M}^+]$ , 355 (3)  $[\text{M}^+-\text{CO}]$ , 324 (4), 300 (10)  $[\text{M}^+-3\text{CO}]$ , 272 (62)  $[\text{M}^+-4\text{CO}]$ , 229 (100)  $[\text{M}^+-4\text{CO}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2]$ , 199 (29), 161 (48), 144 (17), 130 (51)  $[\text{C}_5\text{H}_4\text{N}^+\text{Cr}^+]$ , 119 (30), 92 (47), 52 (43)  $[\text{Cr}^+]$ . - HRMS ( $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{CrN}_2\text{O}_6$ ): ber. 384.041346; gef. 384.040649. - Aufgrund der großen Extinktion der Verbindung ist selbst in geringen Konzentrationen kein Drehwert meßbar.

#### 4.13.7 Tetracarbonyl[*N*-(2-pyridinylmetylen)-*L*-leucinmethylester]-chrom(0) (115)

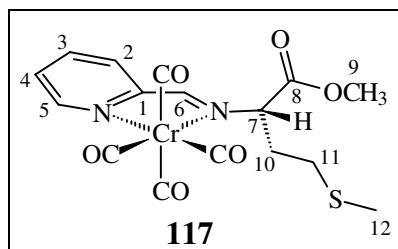


AAV 11, 146 mg (0.63 mmol) *N*-(2-Pyridinylmetylen)-*L*-leucinmethylester (114) und 160 mg (0.63 mmol) Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0) 40 werden in 50 ml THF gelöst und 2 h bei 20 °C gerührt. Säulenchromatographische Reinigung (TBME/Petrolether 1:3 → 1:0, Länge 35 cm, Ø 2.5 cm,  $\text{SiO}_2$ ). 190 mg (0.48 mmol, 76 %) Tetracarbonyl[*N*-(2-pyridinylmetylen)-*L*-leucinmethylester]chrom(0) (115) als violetter Feststoff, Smp. 131 °C (Zers.).

IR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  = 2960  $\text{cm}^{-1}$  (m), 2008 (s, CO), 1912 (s, CO), 1840 (s, CO), 1740 (m, Ester), 1652 (w), 1628 (w), 1604 (w), 1540 (w), 1464 (w), 1436 (w), 1248 (w), 1072 (w), 1012 (w). -  $^1\text{H}$ -NMR (400.1 MHz,  $[\text{D}_6]$ -Aceton):  $\delta$  = 0.94 (d, 3H, 12-H o. 13-H,

$^3J_{11,12} = 6.5$  Hz), 1.00 (d, 3H, 12-H o. 13-H,  $^3J_{11,13} = 6.6$  Hz), 2.05 (m, 1H, 11-H), 2.38 (m, 2H, 10-H), 3.80 (s, 3H, 9-H), 4.98 (m, 1H, 7-H), 7.65 (m, 1H, 4-H), 8.10 (m, 2H, 2-H, 3-H), 8.93 (s, 1H, 6-H), 9.21 (m, 1H, 5-H). -  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $[\text{D}_6]$ -Aceton, APT):  $\delta = 22.0$  (-, C-12 o. C-13), 22.3 (-, C-12 o. C-13), 26.9 (-, C-11), 40.7 (+, C-10), 51.8 (-, C-9), 72.7 (-, C-7), 126.4 (-, C-4), 128.4 (-, C-2), 137.3 (-, C-3), 153.1 (-, C-5), 154.5 (+, C-1), 165.8 (-, C-6), 169.7 (+, C-8), 212.3 (+,  $\text{CO}_{\text{ax}}$ ), 212.7 (+,  $\text{CO}_{\text{ax}}$ ), 226.9 (+,  $\text{CO}_{\text{äq}}$ ), 229.4 (+,  $\text{CO}_{\text{äq}}$ ). - MS (70 eV, 150 °C):  $m/z$  (%) = 398 (4)  $[\text{M}^+]$ , 314 (6)  $[\text{M}^+-3\text{CO}]$ , 286 (100)  $[\text{M}^+-4\text{CO}]$ , 229 (31)  $[\text{M}^+-4\text{CO}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2]$ , 215 (16), 188 (28), 175 (68), 161 (24) 130 (50)  $[\text{C}_5\text{H}_4\text{NCr}^+]$ , 119 (18), 92 (29), 52 (25)  $[\text{}^{52}\text{Cr}^+]$ . - HRMS ( $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{CrN}_2\text{O}_6$ ): ber. 398.053886; gef. 398.055328. - Aufgrund der großen Extinktion der Verbindung ist selbst in geringen Konzentrationen kein Drehwert meßbar.

#### 4.13.8 Tetracarbonyl[*N*-(2-pyridinylmetylen)-*L*-methioninmethylester]chrom(0) (**117**)



**AAV 11**, 158 mg (0.63 mmol) *N*-(2-Pyridinylmetylen)-*L*-methioninmethylester (**116**) und 160 mg (0.63 mmol) Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0) **40** werden in 50 ml THF gelöst und 1 h zum Sieden erhitzt. Säulenchromatographische Reinigung (Diethylether/Petrolether 1:2  $\rightarrow$  1:0, Länge 40 cm,  $\varnothing$  3 cm,  $\text{SiO}_2$ ). 140 mg (0.36 mmol, 58 %) Tetracarbonyl[*N*-(2-pyridinylmetylen)-*L*-methioninmethylester]chrom(0) (**117**) als violetter, kristalliner Feststoff, Smp. 126 °C (Zers.).

IR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\tilde{\nu} = 2960$   $\text{cm}^{-1}$  (m), 2924 (m), 2008 (s, CO), 1912 (s, CO), 1840 (s, CO), 1736 (m, Ester), 1604 (w), 1468 (m), 1436 (m), 1224 (s), 1096 (m), 1012 (m). -  $^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $[\text{D}_6]$ -Aceton):  $\delta = 2.08$  (t, 2H, 11-H,  $^3J_{11,10} = 5.4$  Hz), 2.11 (s, 3H,

12-H), 2.65 (m, 2H, 10-H), 3.80 (s, 3H, 9-H), 5.00 (m, 1H, 7-H), 7.67 (m, 1H, 4-H), 8.15 (m, 2H, 2-H, 3-H), 8.89 (s, 1H, 6-H), 9.25 (m, 1H, 5-H). -  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz,  $[\text{D}_6]$ -Aceton, DEPT):  $\delta$  = 13.8 ( $\text{CH}_3$ , C-12), 29.6 ( $\text{CH}_2$ , C-10 o. C-11), 30.7 ( $\text{CH}_2$ , C-10 o. C-11), 51.8 ( $\text{CH}_3$ , C-9), 73.3 (CH, C-7), 126.5 (CH, C-4), 128.5 (CH, C-2), 137.3 (CH, C-3), 153.0 (CH, C-5), 154.2 ( $\text{C}_q$ , C-1), 166.7 (CH, C-6), 169.0 ( $\text{C}_q$ , C-8), 212.0 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{CO}_{ax}$ ), 212.7 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{CO}_{ax}$ ), 226.5 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{CO}_{\ddot{a}q}$ ), 229.2 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{CO}_{\ddot{a}q}$ ). - MS (70 eV, 180 °C):  $m/z$  (%) = 388 (10)  $[\text{M}^+ - \text{CO}]$ , 356 (9), 355 (11), 329 (15), 328 (33), 304 (23)  $[\text{M}^+ - 4\text{CO}]$ , 289 (23), 276 (19), 229 (34), 193 (46), 149 (34), 130 (23)  $[\text{C}_5\text{H}_4\text{NCr}^+]$ , 119 (31), 108 (34), 91 (85), 55 (100), 52 (84)  $[\text{C}_5\text{H}_4\text{NCr}^+]$ . - HRMS ( $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{CrN}_2\text{O}_6\text{S}$ ): ber. 388.018503; gef. 388.017822. -  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{CrN}_2\text{O}_6\text{S}$  (416.36): ber. C 46.15, H 3.87, N 6.73; gef. C 44.35, H 4.52, N 6.00. - Aufgrund der großen Extinktion der Verbindung ist selbst in geringen Konzentrationen kein Drehwert meßbar.

#### Kristallstrukturanalyse von **117**:

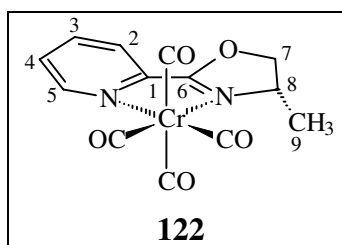
$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{CrN}_2\text{O}_6\text{S}$ , Kristallgröße  $0.10 \times 0.18 \times 0.33$  mm,  $a = 14.714(3)$ ,  $b = 12.736(2)$ ,  $c = 21.471(3)$  Å,  $\alpha = 90$ ,  $\beta = 106.15(2)$ ,  $\gamma = 90$  °,  $V = 3864.8(12)$  Å<sup>3</sup>,  $d_{\text{ber.}} = 1.431$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 7.3$  cm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 1712$  e,  $Z = 8$ , Kristallsystem monoklin, Raumgruppe  $P21/n$  (Nr. 14), Stoe IPDS (Imaging Plate) Diffraktometer,  $\text{MoK}\alpha$ ,  $\lambda = 0.71073$  Å,  $T = 300$  K,  $2\theta_{\text{min}} = 3.0$  °,  $2\theta_{\text{max}} = 41.8$  °,  $\Delta\Phi = 1.5$  °, 18450 gemessene Reflexe ( $\pm 14$ ,  $\pm 12$ ,  $\pm 21$ ), 4005 unabhängige und 1708 beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma$ ], Vollständigkeit der Daten 98.5 %,  $R(I) = 0.078$ , Absorptionskorrektur: keine, Extinktionskorrektur: keine, Verfeinerungsprogramm: SHELXL-93,  $N_{\text{ref}} = 4005$ ,  $N_{\text{par}} = 467$ ,  $R = 0.0396$ ,  $R_w = 0.0491$  [ $w = 1/\sigma^2(F_0^2)$ ],  $S = 0.77$ , min./max. Restelektronendichte  $-0.31/0.31$  eÅ<sup>-3</sup>.

## 4.14 Tetracarbonyl(2-pyridinyloxazolin)chrom(0)-Komplexe

### 4.14.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung von Tetracarbonyl(2-pyridinyloxazolin)chrom(0)-Komplexen (AAV 12)

1 Äq. 2-Pyridinyloxazolin<sup>[97]</sup> und 1 Äq. Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0) **40** werden in THF gelöst, wobei bereits bei Raumtemperatur umgehend ein Farbwechsel von orange-gelb nach rot-violett zu beobachten ist. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt bis dünnschichtchromatographisch kein Norbornadien-Komplex mehr nachweisbar ist. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels im Vakuum werden die Rohprodukte säulenchromatographisch gereinigt. Tetracarbonyl(2-pyridinyloxazolin)chrom(0)-Komplexe sind intensiv rot gefärbte, kristalline Feststoffe.

### 4.14.2 Tetracarbonyl[(*S*)-4-methyl-2-(2-pyridinyl)-2-oxazolin]chrom(0) (**122**)



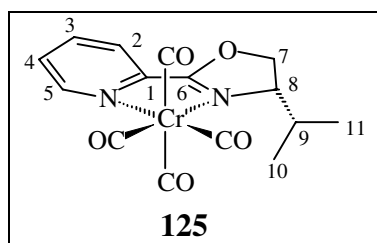
AAV 12, 253 mg (1.56 mmol) (*S*)-4-Methyl-2-(2-pyridinyl)-2-oxazolin<sup>[97]</sup> (**121**) und 400 mg (1.56 mmol) Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0) **40** werden in 50 ml THF gelöst und 30 min zum Sieden erhitzt. Säulenchromatographische Reinigung (Diethylether/Petrolether 2:1 → 1:0, Länge 35 cm, Ø 3 cm, SiO<sub>2</sub>). 460 mg (1.41 mmol, 90 %) Tetracarbonyl[(*S*)-4-methyl-2-(2-pyridinyl)-2-oxazolin]chrom(0) (**122**) als blutroter, kristalliner Feststoff, Smp. 169 °C (Zers.).

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2980 cm<sup>-1</sup> (w), 2928 (w), 2008 (s, CO), 1868 (s, CO), 1816 (s, CO), 1644 (w), 1592 (m), 1488 (m), 1404 (m), 1268 (w), 1156 (m), 1088 (w), 944 (w), 792



(w), 752 (m), 644 (m). -  $^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $[\text{D}_6]$ -Aceton):  $\delta = 1.61$  (d, 3H, 9-H,  $^3J_{9,8} = 5.3$  Hz), 4.53 (m, 2H, 7-H, 8-H), 5.08 (m, 1H, 7-H), 7.70 (m, 1H, 4-H), 7.91 (m, 1H, 2-H), 8.12 (m, 1H, 3-H), 9.17 (m, 1H, 5-H). -  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $[\text{D}_6]$ -Aceton, APT):  $\delta = 20.1$  (-, C-19), 62.6 (-, C-8), 77.6 (+, C-7), 124.2 (-, C-4), 126.9 (-, C-2), 137.7 (-, C-3), 145.4 (+, C-1), 154.2 (-, C-5), 162.4 (+, C-6), 212.72 (+,  $\text{CO}_{\text{ax}}$ ), 212.74 (+,  $\text{CO}_{\text{ax}}$ ), 227.5 (+,  $\text{CO}_{\text{äq}}$ ), 229.6 (+,  $\text{CO}_{\text{äq}}$ ). - MS (70 eV, 140 °C):  $m/z$  (%) = 327 (2), 326 (5)  $[\text{M}^+]$ , 298 (4)  $[\text{M}^+-\text{CO}]$ , 270 (4)  $[\text{M}^+-2\text{CO}]$ , 242 (10)  $[\text{M}^+-3\text{CO}]$ , 216 (5), 215 (21), 214 (100)  $[\text{M}^+-4\text{CO}]$ , 212 (6), 184 (15), 172 (18), 162 (17)  $[\text{M}^+-4\text{CO}-\text{Cr}]$ , 147 (27), 130 (31)  $[\text{C}_5\text{H}_4\text{N}\text{Cr}^+]$ , 119 (10), 105 (16), 80 (33), 52 (16)  $[\text{Cr}^+]$ . - HRMS ( $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{CrN}_2\text{O}_5$ ): ber. 325.999481; gef. 325.999542. -  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{CrN}_2\text{O}_5$  (326.23): ber. C 47.86, H 3.09, N 8.59; gef. C 47.93, H 3.08, N 8.67. - Aufgrund der großen Extinktion der Verbindung ist selbst in geringen Konzentrationen kein Drehwert meßbar.

#### 4.14.3 Tetracarbonyl[(*S*)-4-isopropyl-2-(2-pyridinyl)-2-oxazolin]-chrom(0) (**125**)

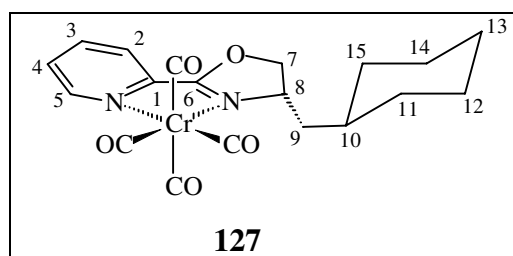


**AAV 12**, 890 mg (4.69 mmol) (*S*)-4-Isopropyl-2-(2-pyridinyl)-2-oxazolin<sup>[97]</sup> (**124**) und 1.2 g (4.69 mmol) Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0) **40** werden in 50 ml THF gelöst und 30 min zum Sieden erhitzt. Säulenchromatographische Reinigung (Diethylether/Petrolether 2:1  $\rightarrow$  1:0, Länge 40 cm,  $\varnothing$  3.5 cm,  $\text{SiO}_2$ ). 1.31 g (3.71 mmol, 79 %) Tetracarbonyl[(*S*)-4-isopropyl-2-(2-pyridinyl)-2-oxazolin]chrom(0) (**125**) als bordeauxroter, kristalliner Feststoff, Smp. 140 °C (Zers.).

IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2964$   $\text{cm}^{-1}$  (m), 2928 (w), 2872 (w), 2004 (s, CO), 1868 (s, CO), 1820 (s, CO), 1644 (m), 1592 (m), 1488 (m), 1404 (s), 1332 (w), 1256 (m), 1148 (m), 1088 (m),

944 (m), 796 (m), 752 (m), 692 (m), 644 (m). -  $^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $[\text{D}_6]$ -Aceton):  $\delta = 0.88$  (d, 3H, 11-H o. 10-H,  $^3J_{9,10 \text{ o. } 9,11} = 7.0$  Hz), 1.07 (d, 3H, 10-H o. 11-H,  $^3J_{9,10 \text{ o. } 9,10} = 7.0$  Hz), 2.62 (m, 1H, 9-H), 4.49 (m, 1H, 7-H), 4.88 (m, 2H, 8-H, 7-H), 7.70 (dd, 1H, 4-H,  $^3J_{4,5} = 5.4$  Hz,  $^3J_{3,4} = 6.1$  Hz), 7.93 (d, 1H, 2-H,  $^3J_{2,3} = 7.7$  Hz), 8.13 (dd, 1H, 3-H,  $^3J_{2,3} = 7.7$  Hz,  $^3J_{3,4} = 6.1$  Hz), 9.17 (d, 1H, 5-H,  $^3J_{4,5} = 5.4$  Hz). -  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $[\text{D}_6]$ -Aceton, APT):  $\delta = 13.3$  (-, C-11 o. C-10), 18.2 (-, C-10 o. C-11), 29.6 (+, C-9), 71.23 (-, C-8), 71.24 (+, C-7), 124.3 (-, C-4), 127.0 (-, C-2), 137.8 (-, C-3), 145.0 (+, C-1), 154.2 (-, C-5), 162.5 (+, C-6), 212.5 (+,  $\text{CO}_{\text{ax}}$ ), 212.8 (+,  $\text{CO}_{\text{ax}}$ ), 227.3 (+,  $\text{CO}_{\text{äq}}$ ), 229.3 (+,  $\text{CO}_{\text{äq}}$ ). - MS (70 eV, 130 °C):  $m/z$  (%) = 355 (3), 354 (5)  $[\text{M}^+]$ , 326 (4)  $[\text{M}^+-\text{CO}]$ , 298 (4)  $[\text{M}^+-2\text{CO}]$ , 271 (5), 270 (12)  $[\text{M}^+-3\text{CO}]$ , 244 (7), 243 (25), 242 (100)  $[\text{M}^+-4\text{CO}]$ , 241 (4), 240 (8), 227 (5)  $[\text{M}^+-4\text{CO}-\text{CH}_3]$ , 212 (5)  $[\text{M}^+-4\text{CO}-2\text{CH}_3]$ , 199 (10), 173 (10), 172 (23), 156 (12), 148 (12), 147 (64), 146 (14)  $[\text{M}^+-4\text{CO}-\text{Cr}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2]$ , 145 (7), 131 (15), 130 (50)  $[\text{C}_5\text{H}_4\text{N}^+\text{Cr}^+]$ , 119 (23), 105 (14), 92 (40), 78 (29)  $[\text{C}_5\text{H}_4\text{N}^+]$ . - HRMS ( $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{CrN}_2\text{O}_5$ ): ber. 354.030781; gef. 354.030151. -  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{CrN}_2\text{O}_5$  (354.28): ber. C 50.85, H 3.98, N 7.91; gef. C 50.54, H 4.00, N 7.66. - Aufgrund der großen Extinktion der Verbindung ist selbst in geringen Konzentrationen kein Drehwert meßbar.

#### 4.14.4 Tetracarbonyl[(*S*)-4-cyclohexylmethyl-2-(2-pyridinyl)-2-oxazolin]chrom(0) (127)

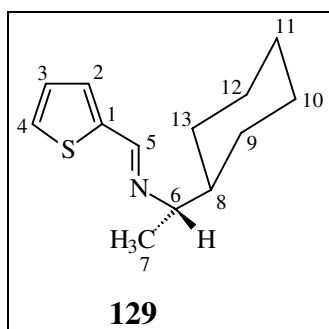


AAV **12**, 48 mg (4.69 mmol) (*S*)-4-Cyclohexylmethyl-2-(2-pyridinyl)-2-oxazolin<sup>[97]</sup> (**126**) und 50 mg (4.69 mmol) Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0) **40** werden in 25 ml THF gelöst und 30 min zum Sieden erhitzt. Säulenchromatographische Reinigung nach Adsorption an Kieselgel (TBME/Petrolether 3:1  $\rightarrow$  1:1, Länge 35 cm,  $\varnothing$  2 cm,  $\text{SiO}_2$ ).

10 mg (0.03 mmol, 12 %) Tetracarbonyl[(*S*)-4-cyclohexylmethyl-2-(2-pyridinyl)-2-oxazolin]chrom(0) (**127**) als roter, kristalliner Feststoff, Smp. 147 °C (Zers.).

IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 2004 cm<sup>-1</sup> (m), 2924 (s), 2852 (m), 2008 (s, CO), 1900 (s, CO), 1832 (s, CO), 1644 (m), 1596 (m), 1400 (s), 1096 (s). - <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, [D<sub>6</sub>]-Aceton):  $\delta$  = 0.86-2.31 (m, 13H, 9-H, 10-H, 11-H, 12-H, 13-H, 14-H, 15-H), 4.54 (m, 1H, 7-H), 4.67 (m, 1H, 7-H), 5.10 (m, 1H, 8-H), 7.70 (dd, 1H, 4-H, <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 5.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 6.3 Hz), 7.92 (d, 1H, 2-H, <sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = 7.5 Hz), 8.14 (dd, 1H, 3-H, <sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = 7.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 6.3 Hz), 9.17 (d, 1H, 5-H, <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 5.3 Hz). - MS (70 eV, 220 °C): *m/z* (%) = 355 (6), 324 (9) [M<sup>+</sup>-3CO], 297 (21), 296 (71) [M<sup>+</sup>-4CO], 292 (19), 244 (11) [M<sup>+</sup>-4CO-Cr], 243 (7), 214 (12), 172 (19), 147 (98), 138 (61), 130 (67) [C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N<sup>+</sup>Cr], 124 (98), 105 (56), 92 (86), 78 (100) [C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N<sup>+</sup>], 52 (47) [<sup>52</sup>Cr<sup>+</sup>]. - HRMS (C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>CrN<sub>2</sub>O<sub>5</sub>): ber. 408.077732; gef. 408.076904. - Aufgrund der großen Extinktion der Verbindung ist selbst in geringen Konzentrationen kein Drehwert meßbar.

#### 4.15 *N*-(2-Thienylmetylen)-(*S*)-1-cyclohexylethylamin (**129**)



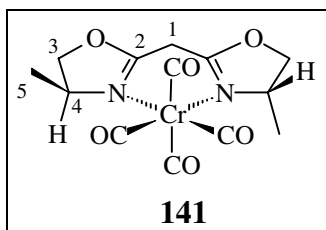
4.57 g (5.3 ml, 36.0 mmol) (*S*)-1-Cyclohexylethylamin (*S*)-(**49**) und 4.0 g (3.34 ml, 35.7 mmol) 2-Thiophenylaldehyd (**128**) werden in 50 ml Benzol gelöst und über 10 g Natriumsulfat für 18 h bei 20 °C gerührt. Nach beendeter Reaktion wird das Natriumsulfat abfiltriert und dreimal mit je 25 ml Diethylether gewaschen. Die Lösungsmittel werden abkondensiert und das Produkt im Vakuum bei 50 °C getrocknet. *N*-(2-Thienylmetylen)-(*S*)-1-cyclohexylethylamin (**129**) muß nicht weiter gereinigt

werden und fällt als klare, farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 7.6 g (34.4 mmol, 96 %) an. Sdp. 152 °C (0.05 mbar).

IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 2968 cm<sup>-1</sup> (m), 2928 (s), 2852 (m), 1632 (s, Imin), 1448 (m), 1432 (m), 1376 (w), 1228 (w), 1124 (w), 1044 (m), 952 (w), 892 (w), 856 (m), 832 (w). - <sup>1</sup>H-NMR (200.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.75-1.86 (m, 11H, 8-H, 9-H, 10-H, 11-H, 12-H, 13-H), 1.20 (s, 3H, 7-H, <sup>3</sup>J<sub>6,7</sub> = 6.4 Hz), 2.96 (dq, 1H, 6-H, <sup>3</sup>J<sub>6,7</sub> = 6.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>6,8</sub> = 6.6 Hz), 7.04 (dd, 1H, 3-H, <sup>3</sup>J<sub>4,3</sub> = 3.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = 5.0 Hz), 7.27 (dd, 1H, 4-H, <sup>3</sup>J<sub>4,3</sub> = 3.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>2,4</sub> = 1.0 Hz), 7.36 (ddd, 1H, 2-H, <sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = 5.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>2,4</sub> = 1.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>2,5</sub> = 1.0 Hz), 8.30 (d, 1H, 5-H, <sup>4</sup>J<sub>2,5</sub> = 1.0 Hz). - <sup>13</sup>C-NMR (50.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>, APT):  $\delta$  = 20.5 (-, C-7), 26.9 (+, C-11), 27.0 (+, C-10 o. C-12), 27.2 (+, C-10 o. C-12), 30.5 (+, C-9 o. C-13), 30.7 (+, C-9 o. C-13), 44.3 (-, C-8), 72.4 (-, C-6), 127.8 (-, C-2 o. C-3 o. C-4), 128.9 (-, C-2 o. C-3 o. C-4), 130.3 (-, C-2 o. C-3 o. C-4), 143.5 (+, C-1), 152.4 (-, C-5). - MS (70 eV, 20 °C): *m/z* (%) = 222 (3), 221 (13) [M<sup>+</sup>], 206 (6) [M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>], 178 (5), 139 (42), 138 (100) [M<sup>+</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>], 111 (10), 97 (8), 96 (6). - HRMS (C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>NS): ber. 221.123822; gef. 221.123627. - C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>NS (221.36): ber. C 70.59, H 8.60, N 6.33; gef. C 70.50, H 8.71, N 6.27. -  $[\alpha]_D^{20}$  = +135.2, (c = 1, THF).

## 4.16 Tetracarbonyl(bisoxazolin)chrom(0)-Komplexe

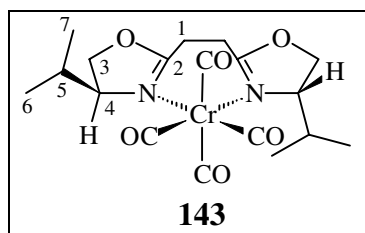
### 4.16.1 Tetracarbonyl{bis-[2-((4S)-methyl-1,3-oxazolinyl)]methan}-chrom(0) (141)



300 mg (1.36 mmol) Hexacarbonylchrom(0) und 182 mg (1.0 mmol) Bis-[2-((4*S*)-methyl-1,3-oxazolinyl)]methan<sup>[107]</sup> (**140**) werden in einem Gemisch aus 100 ml Dibutylether und 10 ml THF bei Raumtemperatur suspendiert. Man erhitzt zum Sieden (117-120 °C), wobei sich die Reaktionsmischung orange-braun färbt und kontrolliert dünnschichtchromatographisch unter Schutzgasatmosphäre den Reaktionsfortschritt. Die Reaktion wird beendet, wenn sich mehr Produkt zu zersetzten scheint, als neu gebildet wird (ca. 2.5 h). Die Lösungsmittel werden im Vakuum abkondensiert und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Diethylether, Länge 30 cm, Ø 3 cm, SiO<sub>2</sub>, *R<sub>f</sub>* = 0.55) gereinigt. 20 mg (0.06 mmol, 6 %) Tetracarbonyl{bis-[2-((4*S*)-methyl-1,3-oxazolinyl)]methan}chrom(0) (**141**) als gelber, sehr luft- und lichtempfindlicher Feststoff, Smp. 43 °C (Zers.).

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2964 cm<sup>-1</sup> (m), 2920 (m), 2868 (m), 2848 (m), 2004 (m), 1888 (s, CO), 1860 (s, CO), 1804 (s, CO), 1672 (m), 1608 (s), 1536 (s), 1476 (m), 1236 (m), 1108 (m), 1036 (m). - NMR (200.1 MHz, [D<sub>6</sub>]-Aceton):  $\delta$  = 1.48 (d, 6H, 5-H, <sup>3</sup>*J*<sub>4,5</sub> = 6.6 Hz), 3.55 (s, 2H, 1-H), 4.13-4.33 (m, 4H, 4-H, 3-H), 4.57 (dd, 2H, 3-H, <sup>3</sup>*J*<sub>3,4</sub> = 8.4 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>3,3</sub> = 8.3 Hz). - MS (70 eV, 170 °C): *m/z* (%) = 318 (1) [M<sup>+</sup>-CO], 290 (4) [M<sup>+</sup>-2CO], 289 (3), 262 (3) [M<sup>+</sup>-3CO], 260 (5), 248 (49), 234 (60) [M<sup>+</sup>-4CO], 233 (55), 203 (12), 176 (50), 175 (55), 149 (22), 110 (56), 108 (33) [Cr(CO)<sub>2</sub><sup>+</sup>], 80 (90) [CrCO<sup>+</sup>], 52 (100) [<sup>52</sup>Cr<sup>+</sup>].

#### 4.16.2 Tetracarbonyl{bis-[2-((4*S*)-isopropyl-1,3-oxazolinyl)]-1,2-ethan}chrom(0) (**143**)



280 mg (1.11 mmol) Bis-[2-((4*S*)-isopropyl-1,3-oxazoliny)]-1,2-ethan<sup>[107]</sup> (**142**) und 260 mg (1.02 mmol) Tetracarbonylnorbornadienchrom(0) **40** werden in 50 ml THF gelöst. Man erhitzt zum Sieden und kontrolliert dünnschichtchromatographisch unter Schutzgasatmosphäre den Reaktionsfortschritt. Die Reaktion wird beendet, wenn sich mehr Produkt zu zersetzten scheint, als neu gebildet wird (ca. 2 h). Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel im Vakuum abkondensiert und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Diethylether/Petrolether 1:1 → 1:0, Länge 30 cm, Ø 2.5 cm, SiO<sub>2</sub>) gereinigt. 28 mg (0.07 mmol, 7 %) Tetracarbonyl{bis-[2-((4*S*)-isopropyl-1,3-oxazoliny)]-1,2-ethan}chrom(0) (**143**) als gelbes, sehr luft- und lichtempfindliches Öl.

NMR (200.1 MHz, [D<sub>6</sub>]-Aceton): δ = 0.73 (d, 6H, 6-H o. 7-H, <sup>3</sup>J<sub>6,5</sub> = 6.6 Hz), 0.87 (d, 6H, 6-H o. 7-H, <sup>3</sup>J<sub>6,5</sub> = 6.6 Hz), 1.61 (m, 2H, 5-H) 2.53 (s, 4H, 1-H), 3.75-4.98 (m, 2H, 4-H), 4.35 (m, 4H, 3-H). - MS (70 eV, 170 °C): *m/z* (%) = 360 (2) [M<sup>+</sup>-2CO], 332 (4) [M<sup>+</sup>-3CO], 304 (15) [M<sup>+</sup>-4CO], 265 (7), 252 (2) [M<sup>+</sup>-4CO-Cr], 237 (15), 218 (5), 210 (15), 209 (100) [M<sup>+</sup>-4CO-Cr-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 179 (7), 144 (10), 123 (90), 108 (5) [Cr(CO)<sub>2</sub><sup>+</sup>], 96 (14), 80 (7) [CrCO<sup>+</sup>], 52 (21) [<sup>52</sup>Cr<sup>+</sup>]. - HRMS (C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cr): ber. 304.124288; gef. 304.124146.

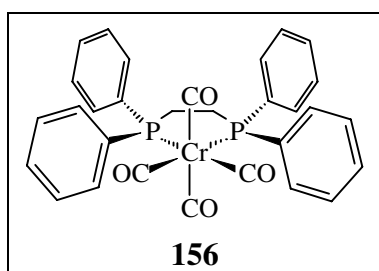
#### 4.17 Chelatphosphantetracarbonylchrom(0)-Komplexe

##### 4.17.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung von Chelatphosphantetracarbonylchrom(0)-Komplexen (AAV 13)

1 Äq. Diphosphan und 1 Äq. Tetracarbonylnorbornadienchrom(0) **40** werden in THF gelöst. Die Lösung wird so lange gerührt oder auf die jeweils angegebenen Temperatur erhitzt, bis dünnschichtchromatographisch kein Norbornadien-Komplex mehr nachweisbar ist. Der Reaktionsfortschritt kann auch durch den Farbwechsel des Reaktionsgemisches von orange-gelb nach blaß-gelb bzw. farblos beobachtet werden. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels im Vakuum werden die Rohprodukte säulen-

chromatographisch gereinigt. Chelatphosphantetracarbonylchrom(0)-Komplexe sind blaßgelbe, kristalline Feststoffe.

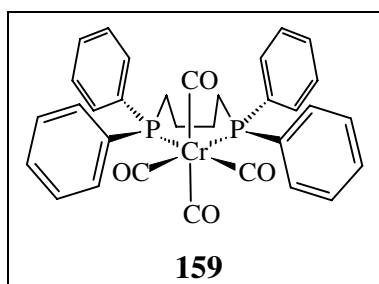
#### 4.17.2 Tetracarbonyl[1,2-bis-(diphenylphosphino)ethan]chrom(0) (**156**)<sup>[150]</sup>



**AAV 13**, 466 mg (1.17 mmol) 1,2-Bis-(diphenylphosphino)ethan (DPPE) (**155**) und 300 mg (1.17 mmol) Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0) **40** werden in 100 ml THF gelöst und 30 min auf 50 °C erhitzt. Säulenchromatographische Reinigung (TBME/Petrolether 1:10 → 1:2, Länge 30 cm, Ø 3 cm, SiO<sub>2</sub>). 651 mg (1.16 mmol, 99 %) Tetracarbonyl[1,2-bis-(diphenylphosphino)ethan]chrom(0) (**156**) als blaßgelber, kristalliner Feststoff, Smp. 211 °C.

Spektroskopische Daten siehe Literatur.<sup>[150]</sup>

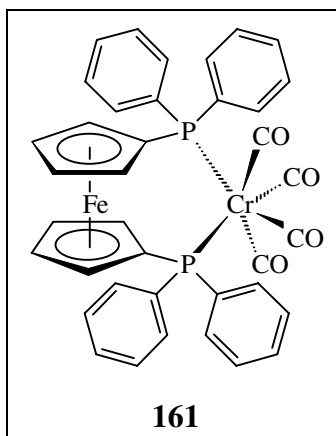
#### 4.17.3 Tetracarbonyl[1,2-bis-(diphenylphosphino)butan]chrom(0) (**159**)<sup>[120]</sup>



**AAV 13**, 895 mg (2.10 mmol) 1,2-Bis-(diphenylphosphino)butan (DPPB) (**158**) und 533 mg (2.08 mmol) Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0) **40** werden in 100 ml THF gelöst und 60 min zum Sieden erhitzt. Säulenchromatographische Reinigung (TBME/Petrolether 1:10 → 1:5, Länge 35 cm, Ø 3.5 cm, SiO<sub>2</sub>). 1.187 g (2.01 mmol, 97 %) Tetracarbonyl[1,2-bis-(diphenylphosphino)butan]chrom(0) (**159**) als blaßgelber, kristalliner Feststoff, Smp. 156 °C (Zers.).

Spektroskopische Daten siehe Literatur.<sup>[120]</sup>

#### 4.17.4 Tetracarbonyl[1,1'-bis-(diphenylphosphino)ferrocen]chrom(0) (**161**)<sup>[124, 125]</sup>



**AAV 13**, 330 mg (0.60 mmol) 1,1'-Bis-(diphenylphosphino)ferrocen (DPPF)<sup>[121]</sup> (**160**) und 150 mg (0.59 mmol) Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0) **40** werden in 50 ml THF gelöst und 24 h zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abkondensiert und das bereits nahezu saubere Rohprodukt säulenchromatographisch (Diethylether, Länge 30 cm, Ø 2.5 cm, SiO<sub>2</sub>) gereinigt. 415 mg (0.58 mmol, 97 %) Tetracarbonyl[1,1'-bis-(diphenylphosphino)ferrocen]chrom(0) (**161**) als goldener, kristalliner Feststoff, Smp. > 210 °C.

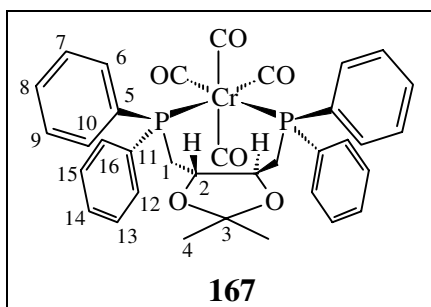
Spektroskopische Daten siehe Literatur.<sup>[124, 125]</sup>



Kristallstrukturanalyse von **161**:

$C_{38}H_{28}CrFeO_4P_2$ , Kristallgröße  $0.56 \times 0.09 \times 0.12$  mm,  $a = 9.340(1)$ ,  $b = 34.695(3)$ ,  $c = 20.306(2)$  Å,  $\alpha = 90$ ,  $\beta = 92.46(1)$ ,  $\gamma = 90$  °,  $V = 6574.1(11)$  Å<sup>3</sup>,  $d_{\text{ber.}} = 1.452$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 9.1$  cm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 2944$  e,  $Z = 8$ , Kristallsystem monoklin, Raumgruppe  $P21/n$  (Nr. 14), Stoe IPDS (Imaging Plate) Diffraktometer,  $Mo_{K\alpha}$ ,  $\lambda = 0.71073$  Å,  $T = 300$  K,  $2\theta_{\text{min}} = 4.0$  °,  $2\theta_{\text{max}} = 48.3$  °,  $\Delta\Phi = 0.8$  °, 33072 gemessene Reflexe ( $-10:9, \pm 39, -22:23$ ), 10281 unabhängige und 3548 beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma$ ], Vollständigkeit der Daten 98.9 %,  $R(I) = 0.130$ , Absorptionskorrektur: keine, Extinktionskorrektur: keine, Verfeinerungsprogramm: SHELXL-93,  $N_{\text{ref}} = 10281$ ,  $N_{\text{par}} = 829$ ,  $R = 0.0316$ ,  $R_w = 0.0607$  [ $w = 1/\sigma^2(F_0^2)$ ],  $S = 0.50$ , min./max. Restelektronendichte  $-0.30/0.27$  eÅ<sup>-3</sup>.

#### 4.17.5 Tetracarbonyl[(4*S*-*trans*)-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4,5-diyl)-bis(methylen)]diphenylphosphin]chrom(0) (**167**)

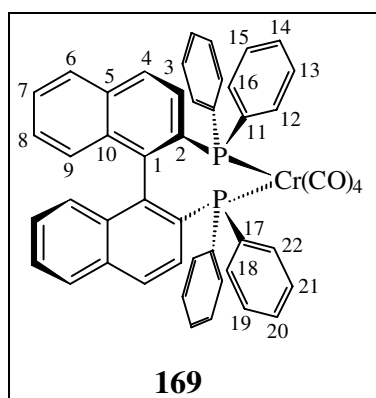


**AAV 13**, 230 mg (0.46 mmol) (4*S*-*trans*)-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4,5-diyl)bis(methylen)]diphenylphosphin<sup>[130]</sup> [(*S,S*)-DIOP] (**166**) und 120 mg (0.47 mmol) Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0) **40** werden in 50 ml THF gelöst und 30 min zum Sieden erhitzt. Säulenchromatographische Reinigung (TBME/Petrolether 1:15 → 1:5, Länge 30 cm, Ø 2.5 cm, SiO<sub>2</sub>). 303 mg (0.46 mmol, 99 %) Tetracarbonyl[(4*S*-*trans*)-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4,5-diyl)bis(methylen)]diphenylphosphin]chrom(0) (**167**) als blaßgelber, kristalliner Feststoff, Smp. 163 °C (Zers.).

IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3056$  cm<sup>-1</sup> (w), 2984 (w), 2932 (w), 2880 (w), 2004 (s, CO), 1920 (s, CO), 1884 (s, CO), 1484 (w), 1432 (m), 1372 (w), 1244 (m), 1160 (m), 1092 (m), 1052

(m), 884 (m), 816 (m), 740 (m), 692 (m), 672 (m), 644 (s), 512 (m). -  $^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $[\text{D}_6]$ -Aceton):  $\delta = 1.18$  (s, 6H, 4-H), 2.60-3.15 (m, 4H, 1-H), 3.62-3.73 (m, 2H, 2-H), 7.43-7.58 (m, 16H), 7.67-7.78 (m, 4H). -  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $[\text{D}_6]$ -Aceton, APT):  $\delta = 27.6$  (-, C-4, s), 35.5 (+, C-1, t,  $^1J_{\text{C,P}} = 10$  Hz), 78.9 (-, C-2, t,  $^2J_{\text{C,P}} = 8$  Hz), 109.2 (+, C-3, s), 129.6 (-, C-7(9) o. C-13(15), t,  $^3J_{\text{C,P}} = 4$  Hz), 129.6 (-, C-7(9) o. C-13(15), t,  $^3J_{\text{C,P}} = 4$  Hz), 130.0 (-, C-8 o. C-14, s), 131.0 (-, C-6(10) o. C-12(16), t,  $^2J_{\text{C,P}} = 4$  Hz), 131.3 (-, C-8 o. C-14, s), 134.5 (-, C-6(10) o. C-12(16), t,  $^2J_{\text{C,P}} = 6$  Hz), 136.4 (+, C-5 o. C-11, t,  $^1J_{\text{C,P}} = 16$  Hz), 142.3 (+, C-5 o. C-11, t,  $^1J_{\text{C,P}} = 21$  Hz), 223.1 (+,  $\text{CO}_{\text{ax}}$ , t,  $^2J_{\text{C,P}} = 13$  Hz), 226.2 (+,  $\text{CO}_{\text{äq}}$ , t,  $^2J_{\text{C,P}} = 9$  Hz). -  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.9 MHz,  $[\text{D}_6]$ -Aceton):  $\delta = 42.0$  (s). - MS (70 eV, 180 °C):  $m/z$  (%) = 663 (2)  $[\text{M}^++1]$ , 662 (3)  $[\text{M}^+]$ , 578 (2)  $[\text{M}^+-3\text{CO}]$ , 550 (10)  $[\text{M}^+-4\text{CO}]$ , 549 (52), 498 (1)  $[\text{M}^+-4\text{CO}-\text{Cr}]$ , 274 (2), 155 (7), 135 (7), 122 (46), 121 (100), 99 (23), 91 (8), 77 (23), 73 (28), 59 (57), 52 (2)  $[\text{}^{52}\text{Cr}^+]$ . - MS-FAB:  $m/z$  (%) = 662 (20)  $[\text{M}^+]$ , 550 (100)  $[\text{M}^+-4\text{CO}]$ . - HRMS ( $\text{C}_{35}\text{H}_{32}\text{CrO}_6\text{P}_2$ ): ber. 662.107926; gef. 662.107422. -  $\text{C}_{35}\text{H}_{32}\text{CrO}_6\text{P}_2$  (496.44): ber. C 63.45, H 4.87; C 63.28, H 4.88. -  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -170.1$  (c = 1, THF).

#### 4.17.6 Tetracarbonyl[(*R*)-2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl]-chrom(0) (**169**)



AAV **13**, 414 mg (0.665 mmol) (*R*)-2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl<sup>[131]</sup> [(*R*)-BINAP] (**168**) und 170 mg (0.664 mmol) Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0) **40** werden in 70 ml THF gelöst und 30 min zum Sieden erhitzt. Säulenchromatographische

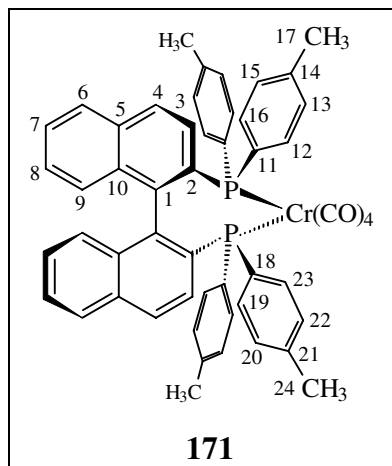
Reinigung (TBME/Petrolether 1:10 → 1:5, Länge 30 cm, Ø 3 cm, SiO<sub>2</sub>). 518 mg (0.659 mmol, 99 %) Tetracarbonyl[(*R*)-2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl]-chrom(0) (**169**) als blaßgelber, kristalliner Feststoff, Smp. 181 °C (Zers.).

IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3052 \text{ cm}^{-1}$  (w), 2000 (s, CO), 1912 (s, CO), 1880 (s, CO), 1584 (w), 1500 (w), 1480 (w), 1432 (m), 1304 (w), 1088 (w), 816 (w), 744 (m), 696 (m), 676 (m), 648 (m), 524 (m). - <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, [D<sub>6</sub>]-Benzol):  $\delta = 6.36\text{-}7.94$  (m, 32H). - <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, [D<sub>6</sub>]-Benzol, APT):  $\delta = 125.9$  (-, s), 126.4 (-, s), 127.2 (-, t,  $J_{\text{C,P}} = 4.6$  Hz), 127.9 (-, m), 128.1 (-, t,  $J_{\text{C,P}} = 5.0$  Hz), 128.2-128.5 (-, m), 129.7 (-, s), 131.8 (+, s), 132.0 (+, t,  $J_{\text{C,P}} = 1.0$  Hz), 132.2 (+, s), 133.7 (+, s), 133.8 (-, t,  $J_{\text{C,P}} = 6.2$  Hz), 134.6 (-, t,  $J_{\text{C,P}} = 5.4$  Hz), 138.5 (+, t,  $J_{\text{C,P}} = 7.0$  Hz), 223.8 (+, CO<sub>ax</sub>, t,  $^2J_{\text{C,P}} = 13.1$  Hz), 227.1 (+, CO<sub>äq</sub>, t,  $^2J_{\text{C,P}} = 8.2$  Hz). - <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (161.9 MHz, [D<sub>6</sub>]-Benzol):  $\delta = 57.3$  (s). - MS (70 eV, 240 °C):  $m/z$  (%) = 731 (1) [M<sup>+</sup>-2CO], 676 (16), 675 (25) [M<sup>+</sup>-4CO], 438 (36), 437 (100) [M<sup>+</sup>-4CO-Cr-PPh<sub>2</sub>], 412 (5), 357 (4), 326 (4), 281 (9), 183 (6), 52 (6) [<sup>52</sup>Cr<sup>+</sup>]. - HRMS (C<sub>44</sub>H<sub>32</sub>CrP<sub>2</sub>): ber. 674.138438; gef. 674.138489. - C<sub>48</sub>H<sub>32</sub>CrO<sub>4</sub>P<sub>2</sub> (786.72): ber. C 73.28, H 4.10; C 73.18, H 4.20. -  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +35.2$  (c = 0.5, THF).

#### Kristallstrukturanalyse von **169**:

C<sub>48</sub>H<sub>32</sub>CrP<sub>2</sub>O<sub>4</sub> × C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>O, Kristallgröße 0.41 × 0.18 × 0.13 mm,  $a = 12.240(1)$ ,  $b = 14.531(1)$ ,  $c = 27.154(2)$  Å,  $\alpha = 90$ ,  $\beta = 90$ ,  $\gamma = 90$  °,  $V = 4829.6(6)$  Å<sup>3</sup>,  $d_{\text{ber.}} = 1.261$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 3.5$  cm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 1920$  e,  $Z = 4$ , Kristallsystem orthorhombisch, Raumgruppe  $P21/21/21$  (Nr. 19), Stoe IPDS (Imaging Plate) Diffraktometer, Mo<sub>Kα</sub>,  $\lambda = 0.71073$  Å,  $T = 300$  K,  $2\theta_{\text{min}} = 4.1$  °,  $2\theta_{\text{max}} = 48.2$  °,  $\Delta\Phi = 0.9$  °, 26676 gemessene Reflexe (±13, ±16, -30:13), 7595 unabhängige und 3110 beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma$ ], Vollständigkeit der Daten 100 %,  $R(I) = 0.121$ , Absorptionskorrektur: keine, Extinktionskorrektur: keine, Verfeinerungsprogramm: SHELXL-93,  $N_{\text{ref}} = 7595$ ,  $N_{\text{par}} = 568$ ,  $R = 0.0344$ ,  $R_w = 0.0654$  [ $w = 1/\sigma^2(F_0^2)$ ],  $S = 0.54$ , min./max. Restelektronendichte -0.19/0.19 eÅ<sup>-3</sup>.

**4.17.7 Tetracarbonyl[(*R*)-2,2'-bis(di-*p*-tolylphosphino)-1,1'-binaphthyl]chrom(0) (171)**



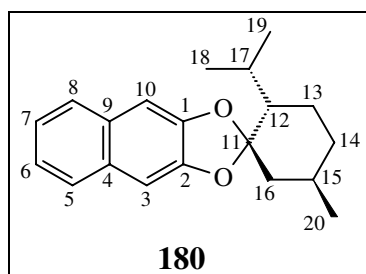
**AAV 13**, 280 mg (0.412 mmol) (*R*)-2,2'-Bis(di-*p*-tolylphosphino)-1,1'-binaphthyl [(*R*)-Tol-BINAP] (**170**) und 106 mg (0.412 mmol) Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0) **40** werden in 50 ml THF gelöst und 30 min zum Sieden erhitzt. Säulenchromatographische Reinigung (TBME/Petrolether 1:8 → 1:3, Länge 30 cm, Ø 3 cm, SiO<sub>2</sub>). 343 mg (0.407 mmol, 99 %) Tetracarbonyl[(*R*)-2,2'-bis(di-*p*-tolylphosphino)-1,1'-binaphthyl]-chrom(0) (**171**) als blaßgelber, kristalliner Feststoff, Smp. 186 °C (Zers.).

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3048 cm<sup>-1</sup> (w), 3020 (w), 2960 (w), 2920 (w), 2864 (w), 2000 (s, CO), 1908 (s, CO), 1880 (s, CO), 1596 (w), 1496 (m), 1448 (w), 1396 (w), 1304 (w), 1188 (w), 1088 (m), 1016 (w), 868 (w), 804 (m), 744 (m), 676 (m), 652 (s), 580 (m), 520 (m). - <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, [D<sub>8</sub>]-THF):  $\delta$  = 1.92 (s, br, 6H, 17-H o. 24-H), 2.32 (s, br, 6H, 17-H o. 24-H), 6.39 (m, 4H), 6.80 (m, 2H), 7.03 (m, 2H), 7.13 (m, 8H), 7.26 (m, 2H), 7.58 (m, 10H). - <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, [D<sub>6</sub>]-Benzol, APT):  $\delta$  = 20.8 (–, s, C-17 o. C-25), 20.9 (–, s, C-17 o. C-24), 125.7 (–, s), 126.1 (–, s), 127.9 (+, s), 128.1 (–, t,  $J_{C,P}$  = 5.0 Hz), 128.4 (+, s), 128.7 (–, s), 129.4 (–, t,  $J_{C,P}$  = 4.5 Hz), 133.7 (+, s), 133.8 (–, t,  $J_{C,P}$  = 5.2 Hz), 134.7 (–, t,  $J_{C,P}$  = 6.0 Hz), 138.4 (+, s), 138.5 (+, s), 139.7 (+, s), 224.1 (+, CO<sub>ax</sub>, s), 227.3 (+, CO<sub>äq</sub>, s). - <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (161.9 MHz, [D<sub>6</sub>]-Benzol):  $\delta$  = 54.3 (s). - MS-FAB:  $m/z$  (%) = 844 (8) [M<sup>+</sup>], 816 (10) [M<sup>+</sup>–CO], 787 (20) [M<sup>+</sup>–2CO],

786 (50)  $[M^+-2CO-1]$ , 759 (75)  $[M^+-3CO]$ , 730 (100)  $[M^+-4CO-1]$ . -  $C_{52}H_{40}CrO_4P_2$   
(843.83): ber. C 74.14, H 4.78; C 72.20, H 5.24. -  $[\alpha]_D^{20} = -42.6$  (c = 0.15, THF).

#### 4.18 Chirale Derivate des Tricarbonyl( $\eta^6$ -naphthalin)chrom(0)

##### 4.18.1 1-(Naphthylen-2',3'-dioxy)-(2*S*)-isopropyl-(5*R*)-methylohexan (**180**)

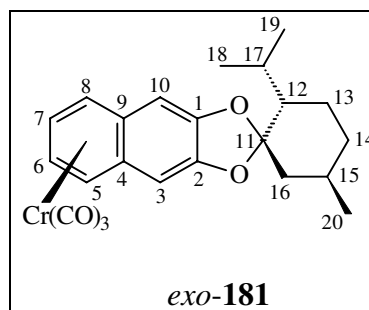
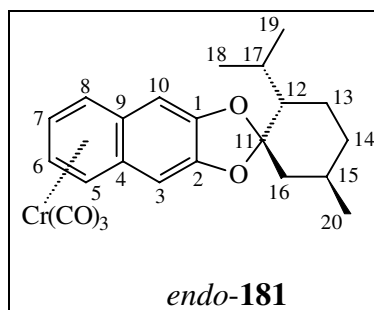


3.86 g (4.32 ml, 25.0 mmol) (–) Menthon (**179**), 4.50 g (28.1 mmol) 2,3-Dihydroxynaphthalin (**178**) und 10 mg (0.06 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure werden in 50 ml Benzol suspendiert. Das Reaktionsgemisch wird 24 h unter Rückfluß am Wasserabscheider erhitzt, wobei eine klare Lösung entsteht. Danach kühlt man das Reaktionsgemisch auf 20 °C ab, wäscht zweimal mit je 25 ml 0.1 N Natronlauge, dann mit 50 ml Wasser und trocknet die organische Phase über Magnesiumsulfat. Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels sowie eventuell nicht umgesetzten **179** im Vakuum bleibt ein weißer, kristalliner Feststoff zurück, welcher nicht weiter gereinigt werden muß. 1-(Naphthylen-2',3'-dioxy)-(2*S*)-isopropyl-(5*R*)-methylohexan (**180**) fällt in einer Ausbeute von 7.38 g (24.9 mmol, 99 %) an. Smp. 129 °C.

IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3060$  cm<sup>-1</sup> (w), 3000 (w), 2956 (m), 2868 (m), 1612 (w), 1468 (s), 1384 (w), 1372 (w), 1304 (m), 1248 (s), 1160 (m), 1112 (m), 1076 (m), 1052 (w), 1000 (w), 976 (w), 892 (m), 868 (m), 852 (s), 744 (m), 484 (m). - <sup>1</sup>H-NMR (200.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.81$  (d, 3H, 20-H, <sup>3</sup>*J*<sub>15,20</sub> = 6.8 Hz), 0.92 (d, 3H, 18-H o. 19-H, <sup>3</sup>*J*<sub>18 o. 17,19</sub> = 6.9 Hz),

0.93 (d, 3H, 18-H o. 19-H,  $^3J_{18 \text{ o. } 17,19} = 6.3 \text{ Hz}$ ), 0.95-2.20 (m, 9H, 12-H, 13-H, 14-H, 15-H, 16-H, 17-H), 7.01 (s, br, 2H, 3-H, 10-H), 7.67 (m, 2H, 5-H, 8-H), 7.22 (m, 2H, 6-H, 7-H). -  $^{13}\text{C-NMR}$  (50.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , APT):  $\delta = 18.6$  (-, C-20), 21.8 (-, C-18 o. C-19), 23.2 (-, C-18 o. C-19), 23.24 (+, C-14), 24.8 (-, C-15), 30.0 (-, C-17), 34.2 (+, C-13), 45.5 (+, C-16), 49.5 (-, C-12), 103.0 (-, C-3 o. C-10), 103.3 (-, C-3 o. C-10), 121.2 (+, C-11), 123.8 (-, C-5 o. C-8), 123.9 (-, C-5 o. C-8), 126.7 (-, br, C-6, C-7), 130.3 (+, C-4 o. C-9), 130.4 (+, C-4 o. C-9), 148.2 (+, C-1 o. C-2), 148.4 (+, C-1 o. C-2) - MS (70 eV, 50 °C):  $m/z$  (%) = 297 (100) [ $\text{M}^+ + 1$ ], 296 (2) [ $\text{M}^+$ ], 282 (18) [ $\text{M}^+ - 1 - \text{CH}_3$ ], 253 (13) [ $\text{M}^+ - \text{CH}(\text{CH}_3)$ ], 239 (9), 211 (60), 197 (8), 185 (37), 171 (10), 161 (28), 137 (19), 95 (18), 81 (21). - HRMS ( $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2$ ): ber. 296.177630; gef. 296.177673. -  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2$  (296.40): ber. C 81.08, H 8.11; C 80.45, H 8.08. -  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -17.9$  (c = 1, THF).

#### 4.18.2 Tricarbonyl[(5-10)- $\eta^6$ -1-(naphthylen-2',3'-dioxy)-(2*S*)-isopropyl-(5*R*)-methylcyclohexan]chrom(0) (**181**)



2.40 g (8.11 mmol) 1-(Naphthylen-2',3'-dioxy)-(2*S*)-isopropyl-(5*R*)-methylcyclohexan (**180**) und 2.0 g (9.09 mmol) Hexacarbonylchrom(0) werden mit 100 ml Dibutylether und 2 ml THF vermischt. Die Suspension wird 26 h unter Rückfluß zum Sieden (136-138 °C) erhitzt, wobei sich eine rote Lösung bildet. Nach Abkondensieren der Lösungsmittel im Vakuum bleibt ein oranger Feststoff zurück, welcher säulenchromatographisch (TBME/Petrolether 1:4  $\rightarrow$  1:1, Länge 40 cm,  $\varnothing$  3.5 cm,  $\text{SiO}_2$ ) gereinigt wird. Die diastereomeren Tricarbonyl[(5-10)- $\eta^6$ -1-(naphthylen-2',3'-dioxy)-(2*S*)-isopropyl-(5*R*)-

methylcyclohexan]chrom(0)-Komplexe **181** fallen als ziegelroter, kristalliner Feststoff in einer Menge von 2.13 g [4.93 mmol, 61 %, *de* ≈ 0 % (NMR)] an.

Die Trennung der diastereomeren Komplexe **181** erfolgt säulenchromatographisch nach Adsorption an Kieselgel (TBME/Petrolether 1:25 → 1:10, Länge 120 cm, Ø 3.5 cm, SiO<sub>2</sub>).

Fraktion I: *exo*-Tricarbonyl[(5-10)-η<sup>6</sup>-1-(naphthylen-2',3'-dioxy)-(2*S*)-isopropyl-(5*R*)-methylcyclohexan]chrom(0) *exo*-(**181**). - *R<sub>f</sub>* = 0.12 (TBME/Petrolether 8:1). - Smp. 109 °C (Zers.). - <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, [D<sub>6</sub>]-Aceton): δ = 0.79 (d, 3H, 20-H, <sup>3</sup>*J*<sub>15,20</sub> = 6.9 Hz), 0.91 (d, 3H, 18-H o. 19-H, <sup>3</sup>*J*<sub>17 o. 18,19</sub> = 6.9 Hz), 0.95 (d, 3H, 18-H o. 19-H, <sup>3</sup>*J*<sub>17 o. 18,19</sub> = 6 Hz), 1.04-2.05 (m, 9H, 12-H, 13-H, 14-H, 15-H, 16-H, 17-H), 5.65 (m, 2H, 6-H, 7-H), 6.38 (m, 2H, 5-H, 8-H), 6.97 (s, br, 2H, 3-H, 10-H). - <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, [D<sub>6</sub>]-Aceton, APT): δ = 17.80 (–, C-20), 20.85 (–, C-18 o. C-19), 22.33 (–, C-18 o. C-19), 22.85 (+, C-14), 24.49 (–, C-15), 29.93 (–, C-17), 33.46 (+, C-13), 45.02 (+, C-16), 49.23 (–, C-12), 91.91 (–, C-6 o. C-7), 92.10 (–, C-6 o. C-7), 92.13 (–, C-5 o. C-8), 92.37 (–, C-5 o. C-8), 101.46 (–, C-3 o. C-10), 101.93 (–, C-3 o. C-10), 105.42 (+, C-4 o. C-9), 105.76 (+, C-4 o. C-9), 123.01 (+, C-11), 150.48 (+, C-2 o. C-1), 150.66 (+, C-2 o. C-1), 234.0 (+, CO). - [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +15.0 (c = 0.5, THF).

Fraktion II: *endo*-Tricarbonyl[(5-10)-η<sup>6</sup>-1-(naphthylen-2',3'-dioxy)-(2*S*)-isopropyl-(5*R*)-methylcyclohexan]chrom(0) *endo*-(**181**). - *R<sub>f</sub>* = 0.11 (TBME/Petrolether 8:1). - Smp. 113 °C (Zers.). - <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, [D<sub>8</sub>]-THF): δ = 0.77 (d, 3H, 20-H, <sup>3</sup>*J*<sub>15,20</sub> = 6.9 Hz), 0.88 (d, 3H, 18-H o. 19-H, <sup>3</sup>*J*<sub>17 o. 18,19</sub> = 6.9 Hz), 0.93 (d, 3H, 18-H o. 19-H, <sup>3</sup>*J*<sub>17 o. 18,19</sub> = 6.3 Hz), 1.01-2.04 (m, 9H, 12-H, 13-H, 14-H, 15-H, 16-H, 17-H), 5.77 (m, 2H, 6-H, 7-H), 6.17 (m, 2H, 5-H, 8-H), 6.79 (s, br, 2H, 3-H, 10-H). - <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, [D<sub>8</sub>]-THF, APT): δ = 18.57 (–, C-20), 21.78 (–, C-18 o. C-19), 23.03 (–, C-18 o. C-19), 23.77 (+, C-14), 25.47 (–, C-15), 30.90 (–, C-17), 34.55 (+, C-13), 46.05 (+, C-16), 50.49 (–, C-12), 91.99 (–, C-6 o. C-7), 92.07 (–, C-6 o. C-7), 92.43 (–, C-5 o. C-8), 92.47 (–, C-5 o. C-8), 102.09 (–, C-3 o. C-10), 102.63 (–, C-3 o. C-10), 105.57 (+, C-4 o. C-9), 105.84 (+, C-4 o. C-9), 123.52 (+, C-11), 151.40 (+, C-2 o. C-1), 151.66 (+, C-2 o. C-1), 234.3 (+, CO). - [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = –103.0 (c = 0.5, THF).

*exo*-(**181**) + *endo*-(**181**): IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 3060 cm<sup>-1</sup> (w), 2960 (m), 2928 (m), 2872 (w), 1960 (s, CO), 1848 (s, br, CO), 1700 (w), 1608 (w), 1468 (s), 1304 (w), 1264 (s), 1164 (m), 1096 (m), 1016 (m), 844 (w). - MS (70 eV, 110 °C):  $m/z$  (%) = 433 (3), 432 (8) [M<sup>+</sup>], 377 (3), 376 (8) [M<sup>+</sup>-2CO], 349 (16), 348 (44) [M<sup>+</sup>-3CO], 296 (6) [M<sup>+</sup>-3CO-Cr], 281 (2), 252 (1), 211 (26), 210 (100) [C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>CrO<sub>2</sub><sup>+</sup>], 160 (3), 95 (3), 81 (3), 52 (11) [<sup>52</sup>Cr<sup>+</sup>]. - HRMS (C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>CrO<sub>5</sub>): ber. 432.102884; gef. 432.103180. - C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>CrO<sub>5</sub> (432.43): ber. C 63.88, H 5.59; gef. C 63.90, H 5.73.

Kristallstrukturanalyse von *endo*-**181**:

C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>CrO<sub>5</sub>, Kristallgröße 0.15 × 0.19 × 0.18 mm,  $a = 10.718(2)$ ,  $b = 13.801(2)$ ,  $c = 14.367(2)$  Å,  $\alpha = 90$ ,  $\beta = 90$ ,  $\gamma = 90$  °,  $V = 2125.2(6)$  Å<sup>3</sup>,  $d_{\text{ber.}} = 1.352$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 5.7$  cm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 904$  e,  $Z = 4$ , Kristallsystem orthorhombisch, Raumgruppe  $P21/21/21$  (Nr. 19), Stoe IPDS (Imaging Plate) Diffraktometer, Mo<sub>K $\alpha$</sub> ,  $\lambda = 0.71073$  Å,  $T = 300$  K,  $2\theta_{\text{min}} = 4.1$  °,  $2\theta_{\text{max}} = 48.1$  °,  $\Delta\Phi = 1.5$  °, 15241 gemessene Reflexe ( $\pm 12$ ,  $\pm 15$ ,  $\pm 26$ ), 3323 unabhängige und 1377 beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma$ ], Vollständigkeit der Daten 99.9 %,  $R(I) = 0.125$ , Absorptionskorrektur: keine, Extinktionskorrektur: keine, Verfeinerungsprogramm: SHELXL-93,  $N_{\text{ref}} = 3323$ ,  $N_{\text{par}} = 262$ ,  $R = 0.0282$ ,  $R_w = 0.0410$  [ $w = 1/\sigma^2(F_0^2)$ ],  $S = 0.52$ , min./max. Restelektronendichte  $-0.12/0.12$  eÅ<sup>-3</sup>.

#### 4.19 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Komplexierung aromatischer Ligandensysteme mit Tricarbonyl[(5-10)- $\eta^6$ -1-(naphthylen-2',3'-dioxy)-(2*S*)-isopropyl-(5*R*)-methylcyclohexan (**181**) (AAV 14)

1 Äq. Tricarbonyl[(5-10)- $\eta^6$ -1-(naphthylen-2',3'-dioxy)-(2*S*)-isopropyl-(5*R*)-methylcyclohexan (**181**) und 1 Äq. Aren werden in dem jeweiligen Lösungsmittel gelöst bzw. suspendiert und auf die angegebene Temperatur erhitzt, bis sich dünnschichtchromatographisch kein Edukt-Komplex mehr nachweisen läßt. Der Reaktionsfortschritt kann in der Hitze auch am Farbumschlag von rot nach gelb-orange verfolgt werden. Nach



Abkondensieren der Lösungsmittel werden die Rohprodukte säulenchromatographisch gereinigt (TBME/Petrolether, 1:5 → 1:0, Länge 40 cm, Ø 2.5 cm, SiO<sub>2</sub>).

Verwendete Lösungsmittel, Temperaturen, Ausbeuten und Diastereomerenüberschüsse können Tabelle 19 (vgl. Kap. 2.11.2) entnommen werden. Die Diastereomerenüberschüsse wurden NMR-spektroskopisch ermittelt. Spektroskopische Daten der synthetisierten Arenkomplexe vgl. Kap. 4.3.

## 5 Literaturangaben

- [1] M. Nógrádi, *Stereoselektive Synthesis*, 2<sup>nd</sup> ed., VCH, Weinheim **1995**; b) R. S. Atkinson, *Stereoselektive Synthesis*, Wiley, New York **1995**; c) J. Seyden-Penne, *Chiral Auxiliaries and Ligands in Asymmetric Synthesis*, Wiley, New York **1995**; d) *Selectivity - A Goal for Synthetic Efficiency* (Eds.: W. Bartmann, B. M. Trost), VCH, Weinheim **1984**.
- [2] E. O. Fischer, K. Öfele, *Chem. Ber.* **1957**, *90*, 2532-2535; b) E. O. Fischer, K. Öfele, *Z. Naturforsch. B* **1958**, *13*, 458; c) L. S. Hegedus, *Organische Synthese mit Übergangsmetallen*, VCH, Weinheim **1995**, Kap. 10; d) S. G. Davies, T. D. McCarthy, in *Comprehensive Organometallic Chemistry II, Vol. 12* (Eds.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, New York **1995**, 1039-1070; e) A. Solladié-Cavallo, *Adv. Metal-Organic Chem.* **1989**, *1*, 99-133; f) M. Uemura, in *Advances in Metal Organic Chemistry, Vol. 2* (Ed.: L. S. Liebeskind), JAI, London **1989**, 195-245.
- [3] M. Sodeoka, M. Shibasaki, *Synthesis* **1993**, 643-658; b) S. U. Son, H. Y. Jang, I. S. Lee, Y. K. Chung, *Organometallics* **1998**, *17*, 3236-3239; c) G. B. Jones, M. Guzel, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 2023-2026; d) G. B. Jones, S. B. Heaton, *Tetrahedron: Asymmetry* **1993**, *4*, 261-272.
- [4] G. Jaouen, S. Top, A. Laconi, D. Conturier, J. Brocard, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2207-2208; b) H. G. Schmalz, S. Siegel, A. Schwarz, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 2947-2950; c) A. Majdalani, H. G. Schmalz, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 4545-4548; d) A. Majdalani, H. G. Schmalz, *Synlett* **1997**, *11*, 1303-1305; e) T. K. M. Shing, H.-F. Chow, I. H. F. Chung, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 3713-3716; f) K. Schellhaas, H. G. Schmalz, J. W. Bats, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 57-66.
- [5] B.: N. F. Masters, N. Mathews, G. Nechvatal, D. A. Widdowson, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 5955-5970.
- [6] F. Semmelhack, *J. Organomet. Chem. Library B* **1976**, *1*, 361-395.

- [7] M. F. Semmelhack, J. Bisaha, M. Czarny, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 768-770; b) B. Nicholls, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* **1959**, 551-556.
- [8] A. L. Mahaffy, P. L. Pauson, *J. Chem. Res.* **1979**, 128.
- [9] Baldoli, P. Del Buttero, E. Licandro, S. Maiorana, *Gazz. Chim. Ital.* **1988**, *118*, 409-413.
- [10] F. Semmelhack, G. R. Clark, J. L. Garcia, J. J. Harrison, Y. Thebtaranouth, W. Wulff, A. Yamashita, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 3957-3965.
- [11] V. N. Kalinin, I. A. Cherepanov, S. K. Moiseev, A. S. Batsanov, Y. T. Struchkov, *Medeleev Commun.* **1991**, 77-78; b) V. N. Kalinin, I. A. Cherepanov, S. K. Moiseev, *Medeleev Commun.* **1994**, 53-55; c) V. N. Kalinin, I. A. Cherepanov, S. K. Moiseev, *Medeleev Commun.* **1993**, 43-45; d) V. N. Kalinin, I. A. Cherepanov, S. K. Moiseev, *Medeleev Commun.* **1992**, 113-114; e) V. N. Kalinin, I. A. Cherepanov, S. K. Moiseev, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *536-537*, 437-455; f) S. K. Moiseev, I. A. Cherepanov, P. V. Petrovskii, M. G. Ezernitskaya, H. Butenschön, M. Strotmann, V. N. Kalinin, *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, *280*, 71-74.
- [12] S. E. Gibson, P. Caroline, V. Potter, M. H. Smith, *Chem. Commun.* **1996**, 2757-2758, b) E. L. M. Cowton, S. E. Gibson, M. J. Schneider, M. H. Smith, *Chem. Commun.* **1996**, 839-840; c) S. E. Gibson, P. Ham, G. R. Jefferson, M. H. Smith, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1997**, 2161-2162.
- [13] L. Haynes, R. Pettit, in *Carbonium Ions* (Ed.: G. A. Olah, P. R. Schleyer), Wiley, New York **1975**; b) M. Uemura, T. Minami, Y. Hayashi, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *299*, 119-125; c) S. G. Davies, *Synlett* **1993**, 323-332.
- [14] J. J. Müller, A. Netz, *Organometallics* **1998**, *17*, 3609-3614.
- [15] Crousse, L.-H. Xu, G. Bernadinelli, E. P. Kündig, *Synlett* **1998**, 658-660.
- [16] C. Baldoli, P. Del Buttero, S. Maiorana, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 7823; b) L. A. Bromley, S. G. Davies, C. L. Goodfellow, *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, *2*, 139.
- [17] H. Dötz, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 573-594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 587-608.
- [18] Solladié-Cavallo, *Polyhedron* **1985**, *4*, 901-927.

- [19] Solladié-Cavallo, *Adv. Metal-Organic Chem.* **1989**, *1*, 99-133.
- [20] R. S. Cahn, C. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 413-447; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 385-417; b) A. Solladié-Cavallo, *Adv. Metal-Organic Chem.* **1989**, *1*, 99-133.
- [21] A. Solladié-Cavallo, *Adv. Metal-Organic Chem.* **1989**, *1*, 99-133; b) z. B.: A. Mandelbaum, Z. Neuwirth, M. Cais, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 902-903.
- [22] Alexakis, P. Mangeney, I. Marek, F. Rose-Munch, E. Rose, A. Semra, F. Robert, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8288-8290.
- [23] A. Bromley, S. G. Davies, C. L. Goodfellow, *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, *2*, 139-156.
- [24] A. Solladié-Cavallo, *Adv. Metal-Organic Chem.* **1989**, *1*, 99-133; b) A. Solladié-Cavallo, G. Solladié, E. Tsamo, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4189-4191; c) A. Solladié-Cavallo, G. Solladié, E. Tsamo, *Inorg. Synth.* **1985**, *23*, 85-90.
- [25] T. E. Bitterwolf, T. L. Hubler, R. Todime, *J. Macromol. Sci. Chem.* **1990**, *A27*, 1437-1446; b) P. Pertici, F. Borgherini, G. Vitulli, P. Salvadori, C. Rosini, C. Moïse, J. Besançon, *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, *268*, 323-327; c) V. Gajda, S. Toma, M. Widhalm, *Monatsh. Chem.* **1989**, *120*, 147-156.
- [26] A. D. Ryabov, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 945-955; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 931-934; b) G. Jauoen, A. Vessières, I. S. Butler, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 361-369.
- [27] Top, G. Jauoen, C. Baldoli, P. Del Buttero, S. Maiorana, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *413*, 125-130.
- [28] C. Baldoli, P. Del Buttero, S. Maiorana, G. Ottolina, S. Riva, *Tetrahedron: Asymmetry*, **1998**, *9*, 1497-1504; b) Y. Yamazaki, K. Hosono, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 5313-5314.
- [29] K. Nakamura, K. Ishihara, A. Ohno, M. Uemura, H. Nishimura, Y. Hayashi, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 3603-3604; b) Y. Yamazaki, K. Hosono, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 3895-3896.
- [30] Baldoli, S. Maiorana, G. Carrea, S. Riva, *Tetrahedron: Asymmetry* **1993**, *4*, 767-772.
- [31] B. Malézieux, G. Jauoen, J. Salaün, J. A. S. Howell, M. G. Palin, P. McArdle, M. O'Gara, D. Cunningham, *Tetrahedron: Asymmetry* **1992**, *3*, 375-375; b) J.

- A. S. Howell, M. G. Palin, G. Jaouen, B. Malézieux, S. Top, J. M. Cense, J. Salaün, P. McArdle, D. Cunningham, M. O'Gara, *Tetrahedron: Asymmetry* **1996**, *7*, 95-104.
- [32] P. Kündig, R. Liu, A. Ripa, *Helv. Chim. Acta* **1992**, *75*, 2657-2660.
- [33] Fretzen, E. P. Kündig, *Helv. Chim. Acta* **1997**, *80*, 2023-2026.
- [34] A. Alexakis, P. Mangeney, I. Marek, F. Rose-Munch, E. Rose, A. Semra, F. Robert, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8288-8290; b) E. P. Kündig, A. Quattropoani, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 3497-3500; c) M. Uemura, Y. Hayashi, Y. Hayashi, *Tetrahedron: Asymmetry* **1994**, *5*, 1427-1430; d) D. A. Price, N. S. Simpkins, A. M. McLoad, A. P. Watt, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 1961-1962; e) D. A. Price, N. S. Simpkins, A. M. MacLoad, A. P. Watt, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 6159-6162; f) A. Ariffin, A. J. Blake, W. S. Li, N. S. Simpkins, *Synlett* **1997**, *12*, 1453-1455; g) R. A. Ewin, N. S. Simpkins, *Synlett* **1996**, *4*, 317-318; h) H. G. Schmalz, K. Schellhaas, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 5515-5518; i) M. J. Siwek, J. R. Green, *Chem. Commun.* **1996**, 2359-2360.
- [35] H. G. Schmalz, K. Schellhaas, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 5515-5518; b) K. Schellhaas, H. G. Schmalz, J. W. Bats, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 57-66.
- [36] M. Uemura, R. Miyake, K. Nakayama, M. Shiro, Y. Hayashi, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1238-1244; b) Y. Kondo, J. R. Green, J. Ho, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 6182-6189; c) J. Aubé, J. A. Heppert, M. L. Milligan, M. J. Smith, P. Zenk, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3563-3570; d) J. W. Han, S. U. Son, Y. K. Chung, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 8264-8267.
- [37] A. L. Mahaffy, J. Hamilton, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1986**, *16*, 137-139.
- [38] M. Hudecek, S. Toma, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *393*, 115-118; b) M. Hudecek, S. Toma, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *406*, 147-150.
- [39] A. L. Mahaffy, P. L. Pauson, *Inorg. Synth.* **1979**, *19*, 154-158.
- [40] M. D. Rausch, G. A. Moser, E. J. Zaiko, A. L. Lipman, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *23*, 185-192; b) G. A. Moser, M. D. Rausch, *Syn. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1974**, *4*, 37-48; c) M. D. Rausch, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 1787.

- [41] K. Öfele, E. Dotzauer, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *30*, 211-220; b) E. O. Fischer, H. A. Goodwin, C. G. Kreiter, H. D. Simmons, K. Sonogashira, S. B. Wild, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *14*, 359-374; c) G. R. Knox, D. G. Leppard, P. L. Pauson, W. E. Watts, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *34*, 347-352.
- [42] W. Holzapfel, F. W. H. Kruger, *Aust. J. Chem.* **1992**, *45*, 99-107.
- [43] C. P. Tate, J. M. Augl, W. R. Knippel, *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 433-434; b) B. King, A. Fronzaglia, *Inorg. Chem.* **1966**, *11*, 1837-1846.
- [44] Öfele, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 1732-1736.
- [45] R. Prinz, Dissertation, Technische Hochschule München **1967**; b) H. Werner, R. Prinz, *Z. Naturforsch. B* **1967**, *22*, 260-263; c) H. Werner, R. Prinz, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 265-270; d) J. Falbe in Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, E 18, Teil 1, **1986**, 206.
- [46] E. O. Fischer, K. Öfele, H. Essler, W. Fröhlich, J. P. Mortensen, W. Semmlinger, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 2763-2772; b) V. Desorby, E. P. Kündig, *Helv. Chim. Acta*, **1981**, *64*, 1288-1297; c) E. P. Kündig, C. Perret, S. Spichiger, G. J. Bernadinelli, *Organomet. Chem.* **1985**, *286*, 183-200; d) M. Hudecek, S. Toma, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *393*, 115-118; e) M. S. Loft, D. A. Widdowson, T. J. Mowlem, *Synlett* **1992**, 135-136; f) J. Leresche, Dissertation, Université de Genève, **1993**.
- [47] H. Werner, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 1017-1028; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 930-939; b) H. Werner, R. Prinz, *J. Organomet. Chem.* **1966**, *5*, 79-89.
- [48] E. L. Muetterties, J. R. Bleeke, A. C. Sievert, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *178*, 197-216; b) T. G. Traylor, K. J. Stewart, M. J. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4445-4454; c) T. G. Traylor, K. J. Stewart, *Organometallics* **1984**, *3*, 325-327; d) T. G. Traylor, K. J. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6977-6985; e) T. G. Traylor, M. J. Goldberg, *Organometallics* **1987**, *6*, 2413-2416.
- [49] H. Werner, R. Prinz, *Z. Naturforsch. B* **1967**, *22b*, 260-263; b) G. R. Dobson, G. C. Faber, *Inorg. Chim. Acta* **1970**, *4*, 87-92; c) R. J. Angelici, J. R. Graham, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 5586-5590; d) G. C. Faber, T. D. Walsh, G. R. Dobson, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4178-4179.

- [50] Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, VCH, Weinheim **1987**, 339-374.
- [51] G. C. Faber, T. D. Walsh, G. R. Dobson, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4178-4179; b) G. R. Dobson, G. C. Faber, *Inorg. Chim. Acta* **1970**, *4*, 87-92.
- [52] H.-J. Knölker, P. Gonser, *Synlett* **1992**, 517-520; b) H.-J. Knölker, P. Gonser, P. G. Jones, *Synlett* **1994**, 405-408; c) H.-J. Knölker, H. Hermann, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 363-365; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 341-344; d) F. Maywald, P. Eilbracht, *Synlett*, **1996**, 380-381; e) P. Aspari, T. A. Jenny, *Chimia* **1996**, *50*, 375; f) T. Wirth, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1997**, *45*, 148.
- [53] Koelle, K. Bücken, U. Englert, *Organometallics* **1996**, *15*, 1376-1383.
- [54] Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 4. Aufl., Thieme Verlag, Stuttgart **1991**, 124-126.
- [55] Autorenkollektiv, *Organikum*, 15. Aufl., Berlin **1984**, 526-529.
- [56] R. W. Taft, Jr., M. S. Newman, F. H. Verhoeck, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4511-4512; b) A. G. Schultz, J. P. Dittami, F. P. Lavieri, C. Salowey, P. Sundararaman, M. B. Szymula, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 4429-4440.
- [57] Autorenkollektiv, *Organikum*, 15. Aufl., Berlin **1984**, 504-505.
- [58] A. Solladié-Cavallo, G. Solladié, E. Tsamo, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4189-4191; b) A. Solladié-Cavallo, G. Solladié, E. Tsamo, *Inorg. Synth.* **1985**, *23*, 85-90.
- [59] R. Prinz, Dissertation, Technische Hochschule München, **1967**; b) H. Werner, R. Prinz, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 265-270; c) H. Werner, R. Prinz, *Z. Naturforsch. B* **1967**, *22b*, 260-263; d) M. A. Bennett, L. Pratt, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1961**, 2037-2044; e) W. A. Herrmann, G. Brauer, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, Vol. 7, Transition Metals Part 1, Thieme Verlag, Stuttgart **1997**, 223-224; f) J. Falbe in Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, E 18, Teil 1, **1986**, 206.
- [60] Desorby, E. P. Kündig, *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64*, 1288-1297.
- [61] M. S. Van Nieuwenhze, H. Kolb, K. B. Sharpless, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2483-2547; b) J. K. Whitesell, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1581-1590.
- [62] E. J. Corey, R. Imwinkelried, S. Pikul, Y. B. Xiang, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5493-5495; b) S. Pikul, E. J. Corey, *Org. Synth.* **1992**, *71*, 22-29.

- [63] H. Werner, R. Prinz, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 256-270; b) R. Prinz, Dissertation, Technische Hochschule München, **1967**.
- [64] E. Breitner, E. Roginski, P. N. Rylander, *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 1855-1857; b) S. E. Cantor, D. S. Tarbel, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2902-2909; c) K. Yamakawa, M. Moroe, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 3615-3623; d) J. L. Dolby, S. J. Nelson, D. Senkovich, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 3691-3695; e) *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, (Ed.: L. A. Paquette), Vol. 6, Wiley, New York **1995**, 4405-4409.
- [65] F. Zymalowsky, *Katalytische Hydrierungen*, Stuttgart **1965**, 188-193; b) J. March, *Adv. Org. Chem.*, 4. ed., **1992**, 780.
- [66] Chemikalienspende der Boehringer Mannheim GmbH.
- [67] K. Englert, Diplomarbeit, Technische Hochschule München, **1955**; b) H. Behrens, W. Klek, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1957**, *292*, 151-161; c) C. S. Kraihanzel, F. A. Cotton, *Inorg. Chem.* **1962**, *2*, 533-540.
- [68] Poilblanc, *Compt. Rend.* **1963**, *256*, 4910.
- [69] S. Kraihanzel, F. A. Cotton, *Inorg. Chem.* **1962**, *2*, 533-540.
- [70] Saito, J. Fujita, K. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1968**, *41*, 359-364.
- [71] M. Uemura, Y. Hayashi, Y. Hayashi, *Tetrahedron: Asymmetry* **1994**, *5*, 1427-1430; b) D. Hoppe, F. Hintze, P. Tebben, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1457-1459; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *39*, 1273-1275; c) J. Schwerdtfeger, D. Hoppe, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1547-1549; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1505-1507; d) H. Nozaki, T. Aratani, T. Toraya, R. Noyori, *Tetrahedron* **1971**, *27*, 905-913; e) D. Hoppe, M. Paetow, F. Hintze, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 430-432; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 394-396; f) D. J. Gallagher, P. Beak, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7092-7093; g) S. Wu, S. Lee, P. Beak, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *118*, 416-721.
- [72] N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, VCH, Weinheim **1988**, 96.
- [73] A. Connor, J. P. Lloyd, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 3237-3242.
- [74] S. Schnell, P. Karrer, *Helv. Chim. Acta* **1955**, *38*, 2036-2037; b) K. Blaha, M. Budesinsky, Z. Koblicova, P. Malon, M. Tichy, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1982**, *47*, 1000-1019.



- [75] B. Angier, V. K. Smith, *J. Org. Chem.* **1956**, *21*, 1540-1544.
- [76] Asami, H. Ohno, S. Kobayashi, T. Mukaiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, *51*, 1869-1873.
- [77] Vedejs, N. Lee, S. T. Sakata, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2175-2176.
- [78] Aldrich, *Catalogue Handbook of Fine Chemicals*, **1996-1997**, 354, Nr. 21,434-5.
- [79] O. Reiser, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1996**, *44*, 380-388; b) K. Tani, T. Yamagata, S. Akutagawa, H. Kumobayashi, T. Taketomi, H. Takaya, A. Miyashita, R. Noyorai, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5208-5217; c) S. Inoue, H. Takaya, K. Tani, S. Otsuka, T. Sato, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4897-4905; d) H. Kumobayashi, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1996**, *8*, 234-243; e) R. Noyori, M. Tokunaga, M. Kitamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 36-55.
- [80] K. Öfele, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 1732-1736; b) J. Falbe in Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, E 18, Teil 1, **1986**, 203-204.
- [81] Yagupski, M. Cais, *Inorg. Chim. Acta* **1975**, *12*, L27-L28.
- [82] V. Desorbry, E. P. Kündig, *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64*, 1288-1297; b) E. P. Kündig, C. Perret, S. Spichiger, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *286*, 183-200.
- [83] Brenner, W. Huber, *Helv. Chim. Acta* **1953**, *36*, 1109-1115.
- [84] M. Brenner, W. Huber, *Helv. Chim. Acta* **1953**, *36*, 1109-1115; b) L. Zervas, I. Photaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3887-3897; c) R. Lattrell, G. Lohaus, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 870-900.
- [85] N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, VCH, Weinheim **1988**, 527 und 867.
- [86] N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, VCH, Weinheim **1988**, Kap. 11.2.4 und 15.1.6.2.
- [87] M. Brookhart, D. M. Lincoln, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8719-8720; b) M. Brookhart, F. C. Rix, J. M. DeSimone, J. C. Barborak *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5894-5895; c) M. Brookhart, F. C. Rix, P. S. White, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4746-4764; d) C. M. Kilian, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Organometallics* **1997**, *16*, 2005-2007.

- [88] L. Horner, E. Jürgens, *Chem. Ber.* **1957**, *90*, 2184-2189; b) J. F. Carson, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 4337-4338; c) H. tom Dieck, I. W. Renk, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 92-109.
- [89] Bock, H. tom Dieck, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 549-550, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 520-521.
- [90] H. Bock, H. tom Dieck, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 549-550, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 520-521; b) H. tom Dieck, E. Kühn, *Z. Naturforsch.* **1982**, *37b*, 324-331; c) A. Bell, R. Walton, *Polyhedron* **1986**, *5*, 951-958.
- [91] tom Dieck, J. Dietrich, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 694-701.
- [92] H. Brunner, B. Reiter, G. Riepl, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1330-1354; b) C. Botteghi, A. Schionato, G. Chelucci, H. Brunner, A. Kürzinger, U. Obermann, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *370*, 17-31.
- [93] Asselt, C. J. Elsevier, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, R. Benedix, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1994**, *113*, 88-98.
- [94] van Belzen, H. Hoffmann, C. J. Elsevier, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1833-1835; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1743-1745.
- [95] Kantlehner in Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, E 15, Teil 2, **1993**, 1546.
- [96] S. G. Davies, M. R. Shipton, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1995**, 501-504; b) C. J. Breheny, S. M. Draper, F.-W. Grevels, W. E. Klotzbücher, C. Long, M. T. Pryce, G. Russell. *Organometallics* **1996**, *15*, 3679-3687
- [97] H. Brunner, U. Obermann, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 499-507; b) U. Obermann, Dissertation, Universität Regensburg, **1988**.
- [98] F. C. Schaefer, G. A. Peters, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 412-420; b) D. G. Neilson, *The Chemistry of Amidines and Imidates*, Ed.: S. Patai, Wiley, New York **1975**, 385; c) H. Brunner, U. Obermann, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 499-507; d) C. Botteghi, A. Schionato, G. Chelucci, H. Brunner, A. Kürzinger, U. Obermann, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *370*, 17-31.
- [99] Chemikalienspende der Boehringer Ingelheim KG.
- [100] I. Meyers, G. Knaus, K. Kamata, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 268-270.
- [101] G. A. Smith, R. E. Gawley, *Organic Synthesis*, **1985**, *63*, 136-139; b) J. R. Gage, D. A. Evans, *Organic Synthesis*, **1989**, *68*, 577-582.

- [102] Li, H.-T. Chang, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 449-452; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 448-451.
- [103] K. McGill, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1988**, *1*.
- [104] Botteghi, A. Schionato, G. Chelucci, H. Brunner, A. Kürzinger, U. Obermann, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *370*, 17-31.
- [105] T. G. Grant, A. I. Meyers, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 2297-2360; b) O. Reiser, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1996**, *44*, 744-750.
- [106] H. Fritschi, U. Leutenegger, A. Pfaltz, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 1028-1029; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 1005-1006; b) H. Fritschi, U. Leutenegger, K. Siegmann, A. Pfaltz, W. Keller, C. Kratky, *Helv. Chim. Acta*, **1988**, *71*, 1541-1552; c) D. Müller, G. Umbricht, B. Weber, A. Pfaltz, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 232-240.
- [107] C. Bolm, K. Weickhardt, M. Zehnder, T. Ranff, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1173-1180; b) D. Müller, G. Umbricht, B. Weber, A. Pfaltz, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 232-240; c) T. G. Grant, A. I. Meyers, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 2297-2360; A. K. Ghosh, P. Mathivanan, J. Cappiello, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 1-45.
- [108] Brunner, B. Reiter, G. Riepl, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1330-1354.
- [109] Yang, R. J. Lachiotte, R. Eisenberg, *Organometallics* **1997**, *16*, 5234-5243.
- [110] K. Bambridge, M. J. Begley, N. Simpkins, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 3391-3394; b) D. Lucet, T. Le Gall, C. Mioskowski, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2724-2772; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 2580-2627.
- [111] G. Alvaro, F. Grepioni, D. Savoia, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 4180-4182; b) D. Lucet, T. Le Gall, C. Mioskowski, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2724-2772; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 2580-2627.
- [112] A. Donia, J. A. Shotton, L. O. Bentz, G. E. P. Smith, *J. Org. Chem.* **1949**, 946-951.
- [113] A. Harpham, R. J. J. Simkins, G. F. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 341-342.
- [114] Noyori, M. Kitamura, *Enantioselectiv Catalysis with Metal Complexes*, in *Modern Synthetic Methods*, Ed. R. Scheffold, Springer Verlag, Berlin **1989**.

- [115] W. S. Knowles, M. J. Sabacky, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1968**, 1445-1446; T. P. Dang, H. B. Kagan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 481.
- [116] W. S. Knowles, M. J. Sabacky, B. D. Vineyard, D. J. Weinkauff, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2567-2568; b) K. N. Nicolaou, E. J. Sorensen, *Classics in Total Synthesis*, VCH, Weinheim **1996**, Kap. 22.
- [117] Brunner, W. Zettlmeier, *Handbook of Enantioselective Catalysis*, Verlag Chemie, Weinheim **1993**.
- [118] Chatt, H. R. Watson, *J. Chem. Soc.* **1961**, 4980-4988.
- [119] Werner, R. Prinz, E. Bundschuh, K. Deckelmann, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 646; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 606.
- [120] G. T. Andrews, I. A. Colquhoun, W. McFarlane, *Polyhedron* **1983**, *8*, 783-790; b) K. S. Gan, K. Hian, T. S. A. Hor, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *460*, 197-202.
- [121] J. Bishop, A. Davison, M. L. Katcher, D. W. Lichtenberg, R. E. Merrill, J. C. Smart, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *27*, 241-249.
- [122] C. Hamann, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3694-3703.
- [123] Togni, T. Hayashi, *Ferrocenes*, VCH, Weinheim **1995**.
- [124] W. Rudie, D. W. Lichtenberg, M. L. Katcher, A. Davison, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2859-2863.
- [125] S. A. Hor, L.-T. Phang, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *373*, 319-324.
- [126] A. Butler, W. R. Cullen, T.-J. Kim, S. J. Rettig, J. Trotter, *Organometallics* **1985**, *4*, 972-980.
- [127] N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, VCH, Weinheim **1988**, 1291.
- [128] Togni, C. Breutel, A. Schnyder, F. Spindler, H. Landert, A. Tijani, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4062-4066; b) A. Togni, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1581-1583; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1475-1477.
- [129] Hayashi, A. Ohno, S. Lu, Y. Matsumoto, E. Fukuyo, K. Yanagi, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4221-4226.
- [130] H. B. Kagan, T.-P. Dang, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6429-6433; b) J. K. Whitesell, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1581-1590.
- [131] A. Miyashita, A. Yasuda, H. Takaya, K. Toriumi, T. Ito, T. Souchi, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7932-7934; b) R. Noyori, H. Takaya, *Acc. Chem.*

- Res.* **1990**, *23*, 345-346; c) A. Miyashita, H. Takaya, T. Souchi, R. Noyori, *Tetrahedron* **1984**, *8*, 1245-1253.
- [132] T. Ohta, H. Takaya, M. Kitamura, K. Nagai, R. Noyori, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3174-3176; b) H. Takaya, T. Ohta, N. Sayo, H. Kumobayashi, S. Akutagawa, S. Inoue, I. Kasahara, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1596-1597; c) M. Kitamura, T. Ohkuma, H. Takaya, R. Noyori, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 1555-1556; d) T. Ohkuma, M. Kitamura, R. Noyori, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 5509-5512; e) O. Reiser, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1996**, *44*, 380-388; f) R. Noyori, *Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis*, Wiley, New York **1994**; g) I. Ojima, *Catalytic Asymmetric Synthesis*, VCH, New York **1994**.
- [133] Chauvin, Persönliche Mitteilung; b) P. Leglaye, B. Donnadiou, J.-J. Brunet, R. Chauvin, *Tetrahedron Lett.*, im Druck.
- [134] Miyashita, H. Takaya, T. Souchi, R. Noyori, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 1245-1253.
- [135] Kitamura, K. Nagai, Y. Hisao, R. Noyori, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 549-552.
- [136] A. J. Carty, N. J. Taylor, A. W. Coleman, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 639-640; b) N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, VCH, Weinheim **1988**, 628-632.
- [137] O. Fischer, K. Öfele, H. Essler, W. Fröhlich, J. P. Mortensen, W. Semmlinger, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 2763-2772.
- [138] Desorby, E. P. Kündig, *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64*, 1288-1297.
- [139] L. S. Hegedus, *Organische Synthese mit Übergangsmetallen*, VCH, Weinheim **1995**, Kap. 6; b) A. Longen, M. Nieger, K. Airola, K. H. Dötz, *Organometallics* **1997**, *17*, 1538-1545; c) J. Pfeiffer, M. Nieger, K. H. Dötz, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1843-1851.
- [140] H. Dötz, C. Stinner, M. Nieger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2535-2536.
- [141] Ziehe; Dissertation, Universität Hannover, **1997**; H. Ziehe, H. Butenschön, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, im Druck.
- [142] A. L. Mahaffy, P. L. Pauson, *Inorg. Synth.* **1979**, *19*, 154-158.

- [143] B. Deubzer, H. P. Fritz, C. G. Kreiter, K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *7*, 289-295; b) T. A. Albright, P. Hofmann, R. Hoffmann, C. P. Lillya, P. A. Dobosh, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3396-3411.
- [144] E. P. Kündig, C. Perret, S. Spichiger, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *286*, 183-200; b) B. Deubzer, H. P. Fritz, C. G. Kreiter, K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *7*, 289-295; c) R. U. Kirss, P. M. Treichel, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *108*, 853-855.
- [145] K. H. Dötz, C. Stinner, M. Nieger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2535-2536; b) A. Longen, M. Nieger, K. Airola, K. H. Dötz, *Organometallics* **1998**, *17*, 1538-1545; c) M. J. Morris in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Ed.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson, Pergamon Press, Oxford **1995**, Vol. 5, 471.
- [146] H. Dötz, C. Stinner, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 1751-1765.
- [147] P. Kündig, C. Perret, S. Spichiger, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *286*, 183-200.
- [148] C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2923-2925.
- [149] W. H. Pirkel, T. G. Burlingame, S. D. Beare, *Tetrahedron Lett.* **1968**, *56*, 5849-5852; b) L. Schuster, *Tetrahedron Lett.* **1963**, *29*, 2001-2002; c) N. Kornblum, W. D. Gurowitz, H. O. Larson, D. E. Hardies, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 3099-3101.
- [150] B. Adkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 3121-3124; b) D. Ashley, *J. Chem. Soc.* **1952**, 63-66; c) H. Harada, A. Tsubaki, T. Kamijo, K. Iizuka, Y. Kiso, *Chem. Pharm. Bull.* **1989**, *37*, 2570-2572; d) G. L. Grunewald, J. A. Monn, M. F. Rafferty, R. t. Borchardt, P. Krass, *J. Med. Chem.* **1982**, *25*, 1248-1250.
- [151] J. Chatt, H. R. Watson, *J. Chem. Soc.* **1961**, 4980-4988; b) H. Werner, R. Prinz, E. Bundschuh, K. Deckelmann, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 646; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 606; c) F. T. Delbeke, E. G. Claeys, G. P. van der Kelen, Z. Eeckhaut, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *25*, 213-217; G. T. Andrews, I. A. Colquhoun, W. McFarlane, *Polyhedron* **1983**, *8*, 783-790.

## **Lebenslauf**

### **Persönliche Daten:**

Name: Markus Strotmann  
Geburtsdatum/-ort: 04.03.1967 in Lohne  
Familienstand: verheiratet, eine Tochter  
Eltern: Bernhard Strotmann, Dipl.-Ing. Architekt  
Elisabeth Strotmann, geb. Bohmann, Einzelhandelskauffrau

### **Schulbildung:**

1973-1977 Grundschule Lohne  
1977-1979 Orientierungsstufe Lohne  
1979-1986 Gymnasium Lohne  
06/1986 Allgemeine Hochschulreife

### **Zivildienst:**

09/1986-04/1988 St. Franziskus Hospital Lohne

### **Studium:**

10/1988-02/1992 Studium der Chemie, Universität Oldenburg  
02/1992 Diplomchemiker-Vorprüfung  
04/1992-01/1996 Studium der Chemie, Universität Hannover  
07/1995 Diplomchemiker-Hauptprüfung  
07/1995-01/1996 Diplomarbeit am Institut für Organische Chemie der Universität Hannover unter Leitung von Prof. Dr. H. Butenschön  
01/1996-01/1999 Anfertigung der vorliegenden Arbeit am Institut für Organische Chemie der Universität Hannover unter Leitung von Prof. Dr. H. Butenschön  
10/1997-11/1997 Forschungsaufenthalt in Moskau / Rußland am A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences  
06/1996-02/1999 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Organische Chemie der Universität Hannover, Organisation des Organisch-Chemischen Praktikums I